



T.C.

SELÇUK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

CZTS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN PLAZMONİK ETKİ İLE GÜNEŞ PİLİ VERİMİNİN ARTTIRILMASI

Serap YİĞİT GEZGİN

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Temmuz-2019
KONYA
Her Hakkı Saklıdır

ÖZET

DOKTORA TEZİ

CZTS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN PLAZMONİK ETKİ İLE GÜNEŞ PİLİ VERİMİNİN ARTTIRILMASI

Serap YİĞİT GEZGİN

Selçuk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Prof.Dr. Hamdi Şükür KILIÇ

2019, 216 Sayfa

Jüri
Prof.Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Prof.Dr. Oğuz DOĞAN
Prof.Dr. Ayhan ÖZMEN
Prof.Dr. Bedrettin MERCİMEK
Prof.Dr. Haluk ŞAFAK

Bu doktora çalışmasının ana konusu, CZTS güneş hücrelerinin üretimi ve plasmonik nanoparçacıkların CZTS ince filmlerin içine gömülümü ile CZTS güneş hücrelerinin verimlerinin arttırılmasıdır. CZTS güneş hücrelerinin üretimine ön çalışma olarak PLD tekniği ile ITO/ZnO/CZTS/Al, ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/CdS/CZTS/Ag ve ITO/CZTS/CdS/Ag heteroeklem ince film diyot yapıları üretilmiştir. n-tipi ZnO ve CdS yarı-iletkenler ile p-tipi CZTS yarı-iletken ince filmler PLD ile tabaka-tabaka formunda büyütülmüşlerdir. ZnO ince filmler oksijen gaz basıncına, CdS ince filmler ise laser puls sayısına bağlı olarak oda sıcaklığında bir alt tabaka üzerine poli-kristal yapıda üretilmişlerdir. CZTS ince filmler 375ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanarak poli-kristal yapıya dönüştürülmüşlerdir. İdeal morfolojik, kristal ve optik özelliklere sahip ZnO ve CdS ince filmler belirlenerek CZTS ince film ile heteroeklem diyot yapıları oluşturulmuşlardır. Bu diyot yapıları, karanlık ortamda doğrultma davranışı sergilerken, aydınlık şartlarda fotovoltaik özellik göstermişlerdir. Ayrıca, ışığın doğrudan hem n-tipi hem de p-tipi yarı-iletkenlerinin üzerine gönderilmesi sonucunda diyotlar, iki yönlü güneş hücrelerine benzer bir foto elektrik davranış sergilemiştir.

PLD tekniğinin kullanılması ile CZTS ultra ince filmler kalınlığa ve sülfürizasyon tavlama sıcaklığına bağlı olarak, Au/Si/CZTS/Ag ve Al/Si/CZTS/Ag heteroeklem güneş hücreleri üretilmiştir. CZTS ultra ince filmlerin morfolojik, kristal ve optik özellikleri tez içerisinde ayrıntılı olarak incelenmiş ve yorumlanmıştır. CZTS güneş hücrelerinin aydınlık ortamda J-V karakteristik değerleri elde edilmiş, Jsc, Voc, FF ve η parametreleri belirlenmiştir. Her iki güneş hücresi yapısı için en yüksek güç dönüşüm verimine ulaştıran ultra ince filmin kalınlığı ve sülfürizasyon sıcaklığı saptanmıştır. Ayrıca, çok düşük kalınlıkta olan CZTS ultra ince filmlerin yeterli miktarda foton soğuramadığı ve bu nedenle bu CZTS güneş hücrelerinin verimlerinin bir miktar düşük kaldığı gözlenmiştir. CZTS ultra ince filmler tarafından daha fazla foton soğurulabilmesi ve foto-akımın artırılabilmesi için plasmonik nanoparçacıkların LSPR özelliği incelenmiştir. PLD tekniğinin laser enerjisi ve Ar arka plan gaz basıncı kontrol edilerek, LSPR pikin oluştuğu dalga boyu bölgesi ayarlanabilmiştir ve optik özellikleri tezde ayrıntılı olarak tartışılmıştır. Uzun dalga boyu bölgesinde LSPR piki oluşturmuş Au nanoparçacıkları, PLD tekniği ile iki farklı kalınlıktaki CTZS ultra ince filmlerin içerisine gömülerek bu ultra ince filmlerin soğurganlıkları arttırılmıştır. Bu plasmonik CZTS ultra ince filmler ile oluşturulan Au/Si/CZTS/Ag yapısındaki güneş hücrelerinin fotoakımı ve güç dönüşüm verimleri arttırılmıştır.

Bu doktora tez çalışmasında, PLD tekniği kullanılarak üretilen CZTS diyot yapıları ile ultra ince film CZTS ve plasmonik CZTS güneş hücresi üretimi ve karakterizasyon çalışmaları, literatür kapsamında ilk defa gerçekleştirilmiştir. Üretilen CZTS aygıtlarının, diyot ve güneş hücresi alanındaki araştırmalara ışık tutacağı ve daha etkili çalışmaların ortaya konacağı düşünülmektedir.

Anahtar Kelimeler: PLD, ultra ince film, CZTS, heteroeklem diyot, güneş hücresi, verim, plasmonik nanoparçacık

ABSTRACT

Ph.D THESIS

INCREASING SOLAR CELL EFFICIENCY WITH PLASMONIC EFFECTS FOR CZTS THIN FILM SOLAR CELLS

Serap YİĞİT GEZGİN

THE GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCE OF SELÇUK UNIVERSITY
THE DEGREE OF DOCTOR OF PHILOSOPHY
IN PHYSICS

Advisor: Prof.Dr.Hamdi Şükür KILIÇ

2019, 216 Pages

Jury
Prof.Dr. Hamdi Şükür KILIÇ
Prof.Dr. Oğuz DOĞAN
Prof.Dr. Ayhan ÖZMEN
Prof.Dr. Bedrettin MERCİMEK
Prof.Dr. Haluk ŞAFAK

The main subject of this doctoral study is the production of CZTS solar cells and increasing efficiencies of CZTS solar cells by embedding Au plasmonic nanoparticles into ultrathin CZTS films. As a preliminary study of the production of CZTS solar cells, ITO/ZnO/CZTS/Al, ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/CdS/CZTS/Ag ve ITO/CZTS/CdS/Ag heterojunction thin film diode structures were produced by PLD technical. n-type ZnO and CdS semiconductors with p-type CZTS semiconductor thin films were grown to be layer by layer by PLD. ZnO and CdS thin films were produced on the substrate at room temperature depending on the oxygen gaz pressure and laser puls numbers, respectively which have polycrystalline structures. CZTS thin films were converted to polycrystalline structure by annealing at 375oC sulfurization temperature. ZnO and CdS thin films with ideal morphological, crystal and optical properties were determined, hetero-junction diode structures were formed by these thin films and CZTS thin film. While these diode structures exhibited rectification behaviour in the dark, they showed photoelectric properties in illumination conditions. In addition, as a result of the transmission of light to both n-type and p-type semiconductors, the diodes exhibit a photoelectric behavior similar to the bi-directional solar cells. In addition, as the light was sent directly to both n-type and p-type semiconductors, the diodes exhibited a photoelectric behaviour similar to the bifacial solar cells.

Au/Si/CZTS/Ag and Al/Si/CZTS/Ag hetero-junction solar cells were produced depending on CZTS ultrathin films thickness and the sulfurization annealing temperature with the use of the PLD technique. Morphological, crystal and optical properties of CZTS ultra-thin films were examined and interpreted in detail. J-V characteristics of CZTS solar cell were obtained, CZTS solar cell's Jsc, Voc, FF ve η parameters were determined. The thickness of CTZS ultrathin film and the sulfurization temperature were determined to achieve the highest power conversion efficiency for both CZTS solar cell structures. In addition, it was observed that CZTS ultra-thin films in very low thickness could not absorb enough photon and therefore the efficiencies of these CZTS solar cells remained low. LSPR property of Au plasmonic nanoparticles has been investigated in order to absorb more photons by CZTS ultrathin film and the photo-current of CZTS solar cells. By controlling the laser energy and Ar gaz pressure of PLD technique. The wavelength region in which LSPR peaks have been located that can be adjusted and its

optical properties have been discussed in detail in the thesis. Au nanoparticles formed LSPR peak in the long wavelength region were embedded into CTZS ultra-thin films at two different thickness by PLD technique, increased the absorbance of these CZTS ultra-thin films. They were increased that the photo current and power conversion efficiencies of the Au/Si/CZTS/Ag solar cells generated with these plasmonic CZTS ultrathin films.

In this doctoral thesis, CZTS diode structures, ultrathin film CZTS and plasmonic CZTS solar cells produced by PLD technique, were performed for the first time in the literature. It is thought that CZTS devices produced will shed light on researches in the diode and solar cell field and more effective studies will be revealed.

Key words: PLD, ultrathin film, CZTS, heterojunction diode, solar cell, efficiency, plasmonic nanoparticle

ÖNSÖZ

Bu doktora tez çalışması süreci içerisinde deneysel çalışmalarım için bana tüm olanakları sağlayıp, sahip olduğu yüksek seviyedeki eğitimci ve bilimsel donanımı ile danışmanlığını en iyi şekilde sunan, karşılaştığım tüm engeller karşısında maddi manevi destek sağlayarak tez sürecini en verimli şekilde sürdürmeme yardımcı olan, ahlaki duruşu, geniş vizyonu, ve bilimsel donanımı ile her zaman örnek aldığın saygıdeğer ve kıymetli danışman hocam Prof. Dr. Hamdi Şükür KILIÇ'a çok teşekkür ediyorum. Doktora sürecinde olduğu gibi doktora sonrası çalışmalarımda da danışmanlığını sürdürmesini ve her zaman yol göstericim olmasını gönülden diliyorum.

2211-C Yurt İçi Öncelikli Alanlar Doktora Burs Programı ile, doktora tez çalışmamı maddi anlamda daha rahat devam ettirebilmeme ve birçok uluslararası konferanslara katılmama fırsat oluşturarak çalışmalarıma katkıda bulunmama olanak sağlayan TÜBİTAK'a teşekkür ediyorum.

Doktora tez sürecince, bana göstermiş oldukları sabır ve özverilerinin yanı sıra manevi destekleri ile her zaman yanımda olan, beni yalnız bırakmayan biricik oğlum Hamza'ma ve eşim Bahri GEZGİN'e tez çalışmamdaki yardımları için ayrıca çok teşekkür ediyorum.

Çalışma arkadaşım olan ve kız kardeşim yakınlığında gördüğüm Dr. Yasemin GÜNDOĞDU' ya çalışmalarımda sağladığı yardımlar, gösterdiği samimi, sevgi dolu davranışları ve manevi desteği için teşekkür ediyorum.

Doktora tez sürecimin sonlarında aramıza katılan, Cezayir vatandaşı olarak laboratuvarımıza ve çalışma grubumuza farklı bir renk katan ve deneysel çalışmalarımda yardımcı olan Amina Houimi'ye teşekkür ediyorum.

Hayatımın her anında desteklerini her zaman üzerimde hissettiğim ve haklarını hiçbir zaman ödeyemeyeceğim canım anneme, babama, anneanneme ve abime çok teşekkür ediyorum.

Serap YİĞİT GEZGİN
KONYA-2019

İÇİNDEKİLER

ÖZET ..... **iv**

ABSTRACT ..... **vi**

ÖNSÖZ ..... **viii**

İÇİNDEKİLER ..... **ix**

SİMGELER VE KISALTMALAR ..... **xii**

1. GİRİŞ **1**

1.1. İkinci Nesil İnce Film Güneş Hücreleri **4**
1.1.1. TEZİN ÖNEMİ ve AMACI 9

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI **13**

2.1. Fotovoltaik Güneş Hücreleri **13**
2.1.1. Yarı-iletken İçerisinde Işığın Soğurulma Mekanizması 15
2.1.2. p-n Eklem Fiziği 16
2.1.3. Heteroeklem Güneş Hücresinde Band Hizalanması 20
2.1.4. Fotovoltaik Etki 22
2.1.5. Güneş Hücresinin Karakteristik Parametreleri 25
2.1.6. Güneş Hücresindeki Kayıplar 27
2.1.6.1. Güneş Hücresindeki Optik Kayıplar 29
2.2. Cu_2ZnSnS_4 Güneş Hücresi **29**
2.2.1. CZTS İnce Film Güneş Hücresinin Tarihçesi 30
2.2.2. CZTS Chalcogenide Malzemenin Özellikleri 30
2.2.2.1. CZTS Kristal Yapısı 31
2.2.2.3. CZTS Yapısı İçersindeki Kusurlar 35
2.2.2.4. Tanecik Sınırları 38
2.2.2.5. CZTS nin Elektronik Band Yapısı 38
2.2.2.6. CZTS Malzemesinin Elektriksel Özellikleri 39
2.2.2.7. CZTS Malzemesinin Optik Özellikleri 39
2.2.3. CZTS ince film Güneş Hücresinin Genel Yapısı 40
2.2.3.1. Mo Arka Kontak 40
2.2.3.2. Soğurucu Tabaka 41
2.2.3.3. Tampon Tabaka 41
2.2.3.4. Pencere Tabaka 43
2.2.3.5. Şeffaf İletken Tabaka 43
2.2.3.6. Ön Kontak 44
2.3. CZTS ince Film Güneş Hücresi Üretim Teknikleri **44**
2.4. PULS LASER DEPOSİZYON (PLD) TEKNİĞİ **45**
2.4.1. Laser-Hedef Etkileşmesi 46
2.4.1.1. Puls Laser Akı Parametresinin Hesabı 49
2.4.2. Demet-Laser Etkileşimi 50
2.4.3. Plazma Genişlemesi 51
2.4.4. Çekirdeklenme ve Film Oluşumu 53

2.4.5. PLD ile Hedeften Alt Tabakaya Stokiyometrik Transfer 56

3. MATERYAL VE YÖNTEM..... 60

3.1. CZTS Diyot ve Güneş Hücrelerinin Üretildiği PLD Laboratuvarı 60
3.2. İnce Filmlerin Karakterizasyonu 63
3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)..... 64
3.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD) 65
3.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)..... 66
3.2.4. Profilometre ile İnce Film Kalınlık Ölçümü..... 67
3.3. Akım Yoğunluğu-Voltaj (I-V) Ölçümü..... 67
3.4. Fiziksel Buhar Deposizyon (PVD) tekniği 68

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA..... 71

4.1. CZTS Güneş Hücresi Üretimi için Ön Çalışma 71
4.1.1. ITO/CZTS/ZnO/Al ve ITO/ZnO/CZTS/Al Heteroeklem Diyotların Elektriksel Özellikleri..... 71
4.1.1.1. Deney Süreci..... 72
4.1.1.2. XRD Analizi 74
4.1.1.3. Morfolojik Analiz 76
4.1.1.4. EDX analizi..... 79
4.1.1.5. ZnO ve CZTS İnce Filmlerin Optik Özellikleri..... 79
4.1.1.6. ITO/a-CZTS/ZnO1/Al Diyotun Elektriksel Özelliği..... 81
4.1.1.7. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri 83
4.1.1.8. ITO/c-CZTS/ZnO/Al Diyotun Elektriksel Özelliği..... 88
4.1.1.9. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al Diyotun Elektriksel Özelliği..... 90
4.1.2. ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag Heteroeklem Diyotların Karanlık ve Aydınlık Ortamdaki Elektriksel Parametrelerinin Belirlenmesi..... 92
4.1.2.1. Deney Süreci..... 93
4.1.2.2. XRD Analizi 95
4.1.2.3. Morfolojik Analiz 97
4.1.2.4. CZTS ve CdS İnce Filmlerin Optik Özellikleri 100
4.1.2.5. ITO/CZTS/CdS/Ag Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri..... 101
4.1.2.6. ITO/CdS/CZTS/Ag Diyotun Elektriksel Özellikleri 105
4.2. Cu_2ZnSnS_4 Ultra İnce Film Güneş Hücreleri 108
4.2.1. Cu_2ZnSnS_4 Ultra İnce Filmlere Bağlı olarak n-Si/p-Cu_2ZnSnS_4 Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu..... 109
4.2.1.1. Deney Süreci..... 110
4.2.1.2. XRD Analizi 111
4.2.1.3. Morfolojik Analiz 114
4.2.1.4. CZTS Ultra İnce Filmlerin Optik Özellikleri 117
4.2.1.5. Au/n-Si/p-CZTS/Ag Güneş Hücresinin Fotovoltaik Özelliği 118
4.3. Plasmonik Nanoparçacıklar..... 126
4.3.1. Lokalized Yüzey Plasmonlar..... 129
4.3.1.1. Nanoparçacıkların LSPR üzerindeki Boyut Etkisi 131
4.3.1.2. Parçacıklar Arası Yakın Alan Etkileşimin LSPR üzerindeki Etkisi..... 132
4.3.2. Ar Gaz Basıncına Bağlı Olarak PLD ile Üretilen Au nanoparçacık ince filmlerin LSPR Özelliği..... 134
4.3.2.1. Deney Süreci..... 134

4.3.2.2. Au nanoparçacıkların oluşturduğu Plazma Demeti ve Morfolojik Analiz 135
4.3.2.3. Au Nanoparçacıkların Optik Özelliği 138
4.3.3. PLD Tekniği ile Üretilen Ag nanoparçacıkların Argon Gaz Basıncına ve Laser Puls Enerjisine Bağlı olarak LSPR Piklerinin İncelenmesi 140
4.3.3.1. Deney Süreci-1 140
4.3.3.2. Laser Enerjisine Bağlı olarak Ag Nanoparçacıkların Oluşturduğu Plasm Demeti ve Morfolojik Analiz 141
4.3.3.3. Ag Nanoparçacıkların Optik Özellikleri 143
4.3.3.4. Deney Süreci-2 144
4.4. Au Plasmonik Nanoparçacıkların Si/CZTS Heteroeklem Güneş Hücrelerinin Verimi Üzerinde Etkisi 147
4.4.1. Deney Süreci 148
4.4.2. XRD Analizi 149
4.4.3. Morfolojik Analiz 151
4.4.4. Plasmonik Au Nanoparçacıkların Optik Özellikleri 153
4.4.5. CZTS Ultra İnce Filmler ve Plasmonik-CZTS Ultra İnce Filmlerin Optik Özellikleri 154
4.4.6. Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si-plasmonik-CZTS/Ag Güneş Hücrelerinin Fotovoltaik Özellikleri 156

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER 162

5.1. Sonuçlar 162
5.2 Öneriler 168

KAYNAKLAR 171

ÖZGEÇMİŞ 191

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

a-Si	Amorf Silikon
c-Si	Kristalin Silikon
CdS	Kadmiyum Sülfit
CdTe	Kadmiyum Tellür
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Sülfür
CIS	Bakır İndiyum Sülfür
CO_2	Karbon Dioksit
CTS	Bakır Tin Sülfür
Cu_2S	Bakır Sülfit
CZTS	Bakır Çinko Kalay Sülfür
D	Tanecik Boyutu
FF	Doldurma Faktörü
E_v	Valans Bandı
E_c	İletim Bandı
E_g	Yarıiletkenin Bant Aralığı
E_f	Foton Enerjisi
GaAs	Galyum Arsenik
HCl	HidroKlorür
H_2O_5	Hidrojen Penta Oksit
ITO	İndiyum Kalay Oksit
I_L	Işık Üretimli Akım
I_{MP}	Maksimum Akım
I_o	Doymuş Akım
I_{sc}	Kısa Devre Akımı
J_{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
KCN	Potasyum Siyanür
L	Yük Taşıyıcıların Difusyon Uzunluğu
n	İdeality Faktörü
Nd:YAG	Neodymium-Doped Yttrium Aluminum Garnet;
N_a	Akseptör İyon Yüklerin Konsantrasyonu

N_d	Donör İyon Yüklerin Konsantrasyonu
N_i	İç Taşıyıcı Yoğunluğuu
ppm	Parts Per Million (Milyonda Bir)
P_L	Işığın Gücü
P_{MP}	Maksimum Güç
rpm	Revolutions Per Minute
R_s	Seri Direnç
R_{sh}	Shunt Direnci
T	Sıcaklık
V_{MP}	Maksimum Voltaj
V_o	Yerleşik Potansiyel
V_{oc}	Açık Devre Voltajı
V_T	Termal Voltaj
W	Deplasyon Genişliği
ZnO	Çinko Oksit
β	Kırınım Pikinin Maksimum Yarı Genişliği
τ	Yük Taşıyıcıların Yaşam Ömrü
v	Frekans
λ	Dalgaboyu
θ	Bragg Kırınım Açısı
α	Soğurma Katsayısı
h^+	Deşik
η	Güç Dönüşüm Verimi
Φ_M	Metal İş Fonksiyonu
Φ_S	Yarıiletken İş Fonksiyonu

Kısaltmalar

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskopu
Ar-Ge	Araştırma Ve Geliştirme
AM	Air Mass
amu	Atomik Kütle Birimi
CBO	İletim Bandı Ofseti
CBD	Chemical Bath Deposition
EDX	Enerji-Dağılım X-Işını Spektroskopi
I	Akım
IB	Ters Bremsstrahlung
IBM	International Business Management
LSPR	Lokalised Surface Plasmon Rezonans
MPP	Maksimum Güç Noktası
NREL	National Renewable Energy Laboratory
Ns	Nano Saniye
Nm	Nanometre
PV	Fotovoltaik
PV	Fiziksel Buhar Deposizasyon
RoHS	Restriction Of Hazardous Substances
QNR	Yarı Nötral Bölge
SCR	Serbest Uzay Yük Bölgesi
SEM	Scanning Electron Mikroskobu
SRH	Shockley-Read-Hall
UV-Vis	Ultraviyole Visible
XRD	X-Işını Toz Kırınımı
V_{MB}	Maksimum Valans Bandı

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1. 1. NREL de en iyi araştırılan hücre verimleri 3
Şekil 1. 2. Güneş hücreleri üretiminde yaygın olarak kullanılan elementlerin nispi bolluğu (üstte) ve bulk maliyeti (altta). 8
Şekil 2. 1. Katıların basitleştirilmiş bant yapıları. 13
Şekil 2. 2. Doğrudan ve dolaylı bant aralıklı bir yarı iletken için enerji bandı diyagramları. 14
Şekil 2 3. a) p-n eklem oluşumu ve **b)** band aralığı hizalanması 17
Şekil 2. 4. a) İleri ve **b)** ters bias altında enerji band diyagramı 18
Şekil 2. 5. p-n diyotun I-V karakteristiği 19
Şekil 2. 6. p-n eklemin farklı bant hizalanma tipleri 21
Şekil 2. 7. p-n eklemin bant hizalanmasında cliff ve spike oluşumları 22
Şekil 2. 8. Işık altında p-n eklem oluşumu 23
Şekil 2. 9. Diyotun karanlık ve aydınlık şartlardaki I-V grafiği 25
Şekil 2. 10. Güneş hücresinin I-V grafiği üzerindeki FF 'nün gösterimi 26
Şekil 2. 11. Parazittik dirençleri içeren güneş hücresinin elektrik devresi ve I-V grafiği 28
Şekil 2. 12. R_s ve R_{sh} dirençlerinin, ışık altındaki bir güneş hücresinin akım-gerilim davranışı üzerindeki etkisi 28
Şekil 2. 13. İkinci nesil fotovoltaik malzemeler için minimum maliyet (Cent / Watt). . 31
Şekil 2. 14. Kuaterner CZTS bileşiğinin ikili ve üçlü bileşiklerden türetilmesi 32
Şekil 2. 15. Kesterite ve Stannite tipi CZTS nin kristal yapısı 32
Şekil 2 16. Cu-Zn-Sn sistemi için üçlü faz diyagramı ve beklenen ikincil fazlar 34
Şekil 2. 17. Tipik CZTS ince film katmanlarının görüntüsü 40
Şekil 2. 18. PLD sisteminde gerçekleşen ablasyon sürecinin şematik görüntüsü 45
Şekil 2. 19. Laser-hedef etkileşimi 47
Şekil 2. 20. Laser spot genişliğine bağlı olarak demet genişlemesi 48
Şekil 2. 21. Genişleyen plazma görüntüsü 50
Şekil 2. 22. Arka plan gaz ortamında plazma genişlemesi 52
Şekil 2. 23. Demet floresanında arka plan gaz basıncının etkisi 53
Şekil 2. 24. Alt tabaka yüzeyinde ince filmlerin atomik büyümesi 54
Şekil 2. 25. Üç-boyutlu ada büyümesi (Volmer-Weber) 55
Şekil 2. 26. İki-boyutlu tek tabaka büyüme (Frank-Van der Merwe) 55
Şekil 2. 27. Tek tabaka ve adalar 55
Şekil 3. 1. a) Laboratuvarımızda mevcut olan PLD vakum çemberi ve **b)** laboratuvardaki pozisyonu 60
Şekil 3. 2. a) ns-Continuum-Surelite III, **b)** Minilite Nd:YAG laserlerin görüntüleri ... 61
Şekil 3. 3. CZTS diyot ve güneş hücrelerini üretiminde kullanılan PLD sisteminin şematik görüntüsü 62
Şekil 3. 4. İnce filmlerin tavlamasında kullanılan Quarts tüplü tüp fırının **a)** dış ve **b)** iç görüntüsü 63
Şekil 3. 5. Paslanmaz çelik vakum haznesi 63
Şekil 3. 6. X-ışını kırınım geometrisi 66
Şekil 3. 7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun şematik görünümü 67
Şekil 3. 8. Prob uçlu profilometrenin şematik gösterimi. 67
Şekil 3. 9. CZTS diyot ve güneş hücrelerin J-V ölçümlerinin yapıldığı **a)** glove box, **b)** anot ve katot uçlu problar ve **c)** Keithley cihazı 68
Şekil 3. 10. PVD Vakum Buharlaşma sürecinin şematik görüntüsü 69

Şekil 3. 11. CZTS diyotların ve güneş hücrelerin kontaklarını büyütmede kullanılan PVD sistemi 70
Şekil 4. 1. a) PLD sisteminin ve PLD ile ablate edilmiş **b)** CZTS ve **c)** ZnO türlerin oluşturduğu plazmaların görüntüsü 72
Şekil 4. 2. PLD ile üretilmiş **a)** ITO/a-CZTS/ZnO1/Al, **b)** ITO/ZnO2/a-CZTS/Al (ve ITO/ZnO2/c-CZTS/Al), **c)** ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapıların görüntüsü 73
Şekil 4. 3. ZnO1 ve ZnO2 ince filmlerin XRD spektrası 74
Şekil 4. 4. As-deposit edilmiş ve tavlanmış a-CZTS ve c-CZTS ince filmlerin XRD spektrası 75
Şekil 4. 5. a) ZnO2 ince filmin SEM ve AFM görüntüsü **b)** a-CZTS ince filmin SEM ve AFM görüntüsü **e)** c-CZTS ince filmin SEM ve AFM görüntüsü **g)** a-CZTS ince filmin SEM-EDX spektrumu 78
Şekil 4. 6. 7×10^{-2} mbar oksijen gaz basıncı içinde üretilmiş ZnO2 ince filmin **a)** UV-vis spektrumu ve **b)** Tauc grafiği 79
Şekil 4. 7. a-CZTS ve c-CZTS ince filmlerin **a)** UV-vis spektrumu ve **b)** Tauc grafiği 80
Şekil 4. 8. ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği ve **b)** ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği 82
Şekil 4. 9. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği, **b)** logaritmik J-V karakteristiği ve c) ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği 84
Şekil 4. 10. Aydınlık ortamda (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyotun J-V grafiği 86
Şekil 4. 11. ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği ve **b)** ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği 89
Şekil 4. 12. Aydınlık ortamda (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyotun J-V grafiği 89
Şekil 4. 13. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği ve **b)** ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği 91
Şekil 4. 14. Aydınlık ortamda (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyotun logaritmik J-V grafiği 91
Şekil 4. 15. a) PLD sisteminin görüntüsü ve PLD ile üretilmiş **b)** ITO/CZTS/CdS/Ag ve **c)** ITO/CdS/CZTS/Ag diyotlarının dizaynı 94
Şekil 4. 16. Oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine büyütülmüş CZTS1 ince film ile, sırasıyla 325ºC, 350ºC, 375ºC sıcaklığında tavlanan CZTS2, CZTS3 ve CZTS4 ince filmlerin XRD spektrumu 95
Şekil 4. 17. 15, 20 ve 25 dk süre ile deposit edilmiş CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerin XRD spektrumu 96
Şekil 4. 18. CZTS4 ince filmin **a)** SEM ve **b)** AFM görüntüleri**, c)** SEM-EDX Spektrumu 98
Şekil 4. 19. a) CdS1 ile **b)** CdS2 ince filmlerin AFM görüntüleri ve **c)** CdS2 ince filmin SEM-EDX spektrumu 99
Şekil 4. 20. CZTS4 ince filmin **a)** Soğurma Spektrumu ve **b)** Tauc grafiği 100
Şekil 4. 21. CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerin **a)** soğurma spektrumu ve **b)** Tauc grafiği 101
Şekil 4. 22. ITO/CZTS/CdS/Ag diyotunun karanlık ortamdaki **a)** J-V karakterizasyonu, **b)** J-V logaritmik karakterizasyonu ve **c)** yarılogaritmik J-V karakterizasyonun ileri bias bölgesi 102
Şekil 4. 23. ITO/CZTS/CdS/Ag diyot yapısının aydınlık ortamdaki (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) J-V grafiği 103

Şekil 4. 24. ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısının karanlık ortamdaki J-V karakterizasyonu, logaritmik J-V karakterizasyonu ve yarı-logaritik J-V karakterizasyonun ileri bias bölgesi 105
Şekil 4. 25. ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısının aydınlık ortamdaki (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) J-V grafiği 106
Şekil 4. 26. a) Tavlama için kullanılan tüp fırının görüntüsü ve PLD tekniğini kullanarak üretilmiş **b)** Au/n-Si/p-CZTS/Ag ile **c)** Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin şematik yapısı 110
Şekil 4. 27. CZTS ultra ince filmin laser puls sayısına göre grafiği 112
Şekil 4. 28. a) Kalınlığa ve **b)** tavlama sıcaklığına bağlı olarak CZTS ultra ince filmin XRD spektrumu 113
Şekil 4. 29. CZTS ultra ince filmin tanecik boyutuna bağlı grafiği 113
Şekil 4. 30. a) CZTS1, **b)** CZTS3 ve **c)** CZTS5 ultra ince filmlerin AFM görüntüleri 115
Şekil 4. 31. 350ºC, 375ºC, 400ºC ve 425ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış **a)** CZTS6, **b)** CZTS3, **c)** CZTS7 ve **d)** CZTS8 ultra ince filmlerin AFM görüntüleri 116
Şekil 4. 32. CZTS1, CZTS2, CZTS3, CZTS4 ve CZTS5 ultra ince filmlerin **a)** soğurma spektrumu ve **b)** Tauc grafiği 117
Şekil 4. 33. 350ºC, 375ºC, 400ºC ve 425ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmlerin **a)** Soğurma Spektrumu ve **b)** Tauc grafiği 118
Şekil 4. 34. Aydınlık şartlar altında Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı J-V karakteristiği 118
Şekil 4. 35. Aydınlık şartlar altında, Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücreerinin CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı J-V karakteristiği 121
Şekil 4. 36. Aydınlık ortamda, CZTS ultra ince film kalınlığına bağlı olarak üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristiği 123
Şekil 4. 37. Aydınlık şartlar altında, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı J-V karakteristiği 124
Şekil 4. 38. Güneş hücresinin soğurucu tabakasını içerisine gömülmüş plasmonik nanoparçacıkların görüntüsü 128
Şekil 4. 39. Metalik nanoparçacık ile etkileşen ışığın görüntüsü. Işığın elektrik alanı, iletim elektronlarının hareketini uyarır ve bu elektronlar nanoparçacık yüzeyinde toplanarak elektrik dipolü oluştururlar. Bu yük toplanması, ışığın elektrik alanının tersi yönünde nanoparçacık etrafında elektrik alan meydana getirir. 129
Şekil 4. 40. Metal nanoparçacığın üzerine gelen ışığın etkisi ile nanoparçacık içerisinde salınım yapan elektronların şematik görüntüsü 130
Şekil 4. 41. Gelen ışığın ve nanoparçacık yakınındaki elektron salınımlarının oluşturduğu elektrik alanlarının gösterimi. 130
Şekil 4. 42. Parçacıklar arası eksene paralel alan için uyarılmış lokal alanlar 132
Şekil 4. 43. Ablate edilmiş Au parçacıkların **(a)** 2×10^{-3}, **(b)** 1×10^{-2} and **(c)** 2×10^{-2} mbar Ar gaz basıncı içindeki Plazma Demet görüntüleri (ve Sağ üst köşede plazma demet ların fotoğrafları) 136
Şekil 4. 44. **(a)** 2×10^{-3}, **(b)** 1×10^{-2}, **(c)** 2×10^{-2} mbar Ar gaz basıncı içinde büyütülmüş Au ince filmlerin AFM görüntüleri 137
Şekil 4. 45. 2×10^{-3}, 1×10^{-2} ve 2×10^{-2} mbar lık Ar gaz basıncı içinde deposit edilmiş Au ince filmlerin UV-Vis soğurma spektrası 138
Şekil 4. 46. Alt tabaka üzerine rastgele ve farklı boyutlarda dağılmış disk biçimli Au nanoparçacıkların görüntüsü 139
Şekil 4. 47. 25 mJ pulslu laser enerjisi ile ablate edilmiş Ag nanoparçacıkların Plazma Demet 141

Şekil 4. 48. a) 25 mJ laser enerjisi ile alt tabaka üzerine deposit edilmiş Ag nanoparçacıkların oluşum süreci **b)** 10μm×10μm alandaki AFM ve **c)** pürüzlülük görüntüsü 141
Şekil 4. 49. 36 mJ laser puls enerjisi ile ablate edilmiş Ag nanoparçacıkların oluşturduğu plazma demet 142
Şekil 4. 50. a) 36 mJ laser enerjisi ile alt tabaka üzerine deposit edilmiş Ag nanoparçacıkların oluşum süreci **b)**10μm×10μm alandaki AFM ve **c)** pürüzlülük görüntüsü 143
Şekil 4. 51. 23 mj, 25mj, 30 mj ve 36 mj laser enerjisi ile deposit edilmiş Ag ince film nanoparçacıkların UV-vis soğurma spektrumu 143
Şekil 4. 52. a) 2.5×10^{-1} mbar ve **b)** $6x10^{-1}$ lık Ar gaz basıncı içinde oluşmuş Ag nanoparçacıkların oluşturduğu plazma demet görüntüsü 144
Şekil 4. 53. a) 2.5×10^{-1} mbar ve **b)** 6×10^{-1} mbar lık Ar gaz basıncı içinde ablate edilen Ag nanoparçacıkların AFM görüntüleri (5 μm×5μm) 145
Şekil 4. 54. 1×10^{-4} mbar, 2.5×10^{-1} mbar, 5×10^{-1} mbar ve 6×10^{-1} mbar A gaz basıncı içinde büyütülmüş Ag nanoparçacık ince filmlerin soğurma spektrumu 146
Şekil 4. 55. a) Au nanoparçacıkların oluşturduğu plazma, **b)** mikrokopik cam üzerine büyütülmüş Au nanoparçacıklar, **c)** Au/Si/CZTS/Ag ve **d)** Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücrelerinin görüntüsü 148
Şekil 4. 56. CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin kalınlıklarının grafiksel ifadesi 150
Şekil 4. 57. CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin karşılaştırmalı XRD spektrumları 151
Şekil 4. 58. a) 26 mJ ve **b)** 36 mj laser enerjisi ile soda lime cam üzerine deposit edilmiş Au nanoparçacıkların SEM görüntüleri 152
Şekil 4. 59. a) CZTS1**, b)** CZTS1P, **c)** CZTS2 ve **d)** CZTS2P ultra ince filmlerin AFM görüntüleri 153
Şekil 4. 60. 26 mJ, 30 mJ, 32 mJ ve 36 mJ laser enerjisi ile üretilmiş Au nanoparçacıkların soğurma spektrumu 154
Şekil 4. 61. a) CZTS1, CZTS1P ve **b)** CZTS2, CZTS2P ultra ince filmlerin soğurma spektrumları 155
Şekil 4. 62. a) CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin soğurma spektrumu ve **b)** Tauc grafiği 155
Şekil 4. 63. 80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında, Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristikleri 157

TABLOLAR DİZİNİ

Tablo 1. 1. Güneş hücrelerinin farklı türleri için ulaşılmış en yüksek güç dönüş verimleri 6
Tablo 2. 1. CZTS nin bant aralığındaki intrinsic kusurların iyonlaşma seviyeleri 35
Tablo 2. 2. CZTS üretim teknikleri ve bu teknikler ile elde edilen en iyi fotovoltaik güneş hücre verimleri. 45
Tablo 3. 1. ns- Continuum-Surelite III Nd:YAG lazerin çalışma parametreleri 61
Tablo 3. 2. ns- Minilite Nd:YAG lazerin çalışma paramterleri 61
Tablo 4. 1. a-CZTS ince film içindeki elementlerin atomik oranları 79
Tablo 4. 2. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının elektriksel parametreleri 86
Tablo 4. 3. ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapısının elektriksel parametreleri 89
Tablo 4. 4. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyot yapısının elektriksel parametreleri 91
Tablo 4. 5. CZTS4 ince film içindeki elementlerin atomik oranları 98
Tablo 4. 6. CdS2 ince film içindeki elementlerin atomik oranları 99
Tablo 4. 7. ITO/CZTS/CdS/Ag diyotu için aydınlık ortamda belirlenmiş elektriksel parametreler 103
Tablo 4. 8. ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısının aydınlık ortamda belirlenmiş elektriksel parametreleri 106
Tablo 4. 9. CZTS1, CZTS3, CZTS5,CZTS6, CZTS7, CZTS8 ultra ince filmlerin içindeki elementlerin atomik oranları 116
Tablo 4. 10. Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı fotovoltaik parametreleri 119
Tablo 4. 11. Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin, CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına dayalı fotovoltaik parametreleri 121
Tablo 4. 12. Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı fotovoltaik parametreleri 124
Tablo 4. 13. Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin, CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına dayalı fotovoltaik parametreleri 125
Tablo 4. 14. Au/Si/CZTS/Ag and Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristiği 158

DENKLEMLER DİZİNİ

Formül	Kesim	Sayfa
$V_o = V_T ln(N_D N_A / n_i^2)$	(2.1)	17
$I(V) = I_o \left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1\right)$	(2.2)	19
$I = I_o \left(e^{\frac{-E_A}{nkT}} - 1\right)$	(2.3)	19
$I_o = qA\left(\frac{D_n n_i^2}{L_n N_A} + \frac{D_p n_i^2}{L_p N_D}\right)$	(2.4)	20
$I = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right)\right] - I_L$	(2.5)	24
$I_L = qG(L_n + W + L_p)$	(2.6)	24
$L_n = \sqrt{D_n \tau_n}$	(2.7)	24
$L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$	(2.8)	24
$I = I_L - I_o \left(e^{\frac{q(V+IR_s)}{nkT}} - 1\right) - \frac{V + IR_s}{R_{sh}}$	(2.9)	25
$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_o} + 1\right)$	(2.10)	26
$V_{oc} = \frac{E_q}{q} - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_o}\right)$	(2.11)	26

$$FF = \frac{V_{MP} I_{MP}}{V_{oc} I_{sc}}$$ (2.12) 27

$$\eta = \frac{V_{MP} I_{MP}}{P_{I,} xA} = \frac{FF I_{sc} V_{oc}}{P_{I,} xA}$$ (2.13) 27

$$r = 2{,}44 \frac{\lambda f}{d}$$ (2.14) 49

$$I_{peak} = \frac{E}{\pi r^2 \tau_{puls}} = \frac{4E}{\pi d^2 \tau_{puls}}$$ (2.15) 49

$$\lambda = \frac{2d.\sin(\theta)}{n}$$ (3.1) 77

$$D = 0.94\lambda/\beta cos\theta$$ (4.1) 89

$$(\alpha hv)^2 = A\left(hv - E_g\right)^{1/2}$$ (4.2) 95

$$I = I_o[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1]$$ (4.3) 97

$$n = \frac{q}{kT}\left(\frac{dV}{d(lnI)}\right)$$ (4.4) 97

$$E = E_o + E_{nf}$$ (4.5) 158

1. GİRİŞ

Dünya nüfusunda ve yaşam standartlarındaki artışla birlikte ekonomik alandaki ilerleme, global anlamda enerji tüketimini arttırmaktadır. Kolay tüketilebilir enerji, dünyanın hayati ve vazgeçilmez bir parçası haline gelmiştir. Enerji kullanımındaki artış, hızla büyümekte olan dünya nüfusu ve bu nüfusun kullandığı teknolojideki ilerlemenin bir sonucudur. Günümüzde, mevcut enerji talebinin büyük bir kısmı, dünyada sınırlı miktarda bulunan fosil bazlı yakıtların (petrol, kömür ve doğal gaz gibi) enerji kaynağı olarak kullanılması ile karşılanmaktadır (Maxwell, 2010). Ancak, bu fosil yakıtlarının hızla tüketilmesi dünyayı kıtlık riski ile tehdit etmektedir. Bununla birlikte, fosil yakıtların yakılması, atmosfere karbondioksit (CO_2) salınmasına ve CO_2 atığının küresel ısınmaya katkıda bulunmasına neden olmaktadır. Bu noktada, fosil bazlı yakıtların şu anda taşıdığı enerji yükünün çoğunu taşıyabilen bazı yenilenebilir enerji teknolojilerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yenilenebilir enerji, öngörülebilir gelecek için tükenmeyen kaynaklardan türetilen enerjidir. Artan enerji talebini karşılamak ve çevre kirliliğini en aza indirmek için alternatif, temiz ve sonsuz enerji kaynaklarına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu probleme çözüm getirmek için, güneş enerjisi, rüzgâr, jeotermal, hidroelektrik ve biyogaz gibi yenilenebilir enerji kaynakları üzerine odaklanılmaktadır (BOZKAPLAN; Chawla, 2011; Katzman, 2015).

Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, önde gelen en önemli rakiplerden biri rüzgâr enerjisidir. Yeryüzünün güneş enerjisi ile ısınması sonucunda oluşan rüzgâr enerjisi, rüzgâr türbinleri tarafından elektriğe dönüştürülmektedir (Kaltschmitt ve ark., 2007). Türbin kanatları rüzgâr enerjisini önce mekanik enerjiye, sonra da elektrik enerjisine dönüştürmektedir. Büyük ölçekli enerji üretimi için, birçok büyük (~ 200 ft boyunda) rüzgâr türbini, rüzgâr çiftliklerinde bir araya toplanmıştır. Rüzgâr enerjisinin sınırlayıcı faktörlerinden bazıları, üretilen gücün kesikliği, coğrafi sınırlamalar ve yüksek maliyetlerdir.

Hidroelektrik, rüzgâr enerjisi gibi, insanlar tarafından uzun süredir kullanılmaktadır. Büyük ölçekli hidroelektrik tesislerin gücü, yüksek su rezervlerine dayanmaktadır. Büyük ölçekli hidroelektrik, tipik olarak, çok yüksek bir başlangıç maliyeti, planlama ve inşa etmek için uzun bir zaman ve çevresinde önemli bir etkiye sahip olan güçlü nehirler gerektirmektedir (Kaltschmitt ve ark., 2007).

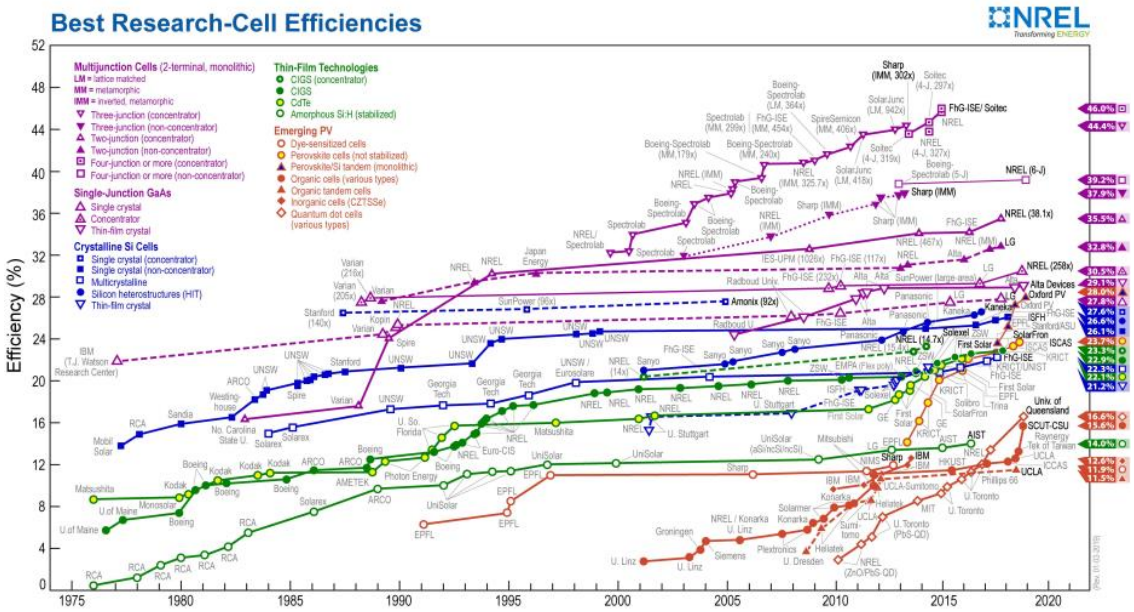
Jeotermal enerji, dünya yüzeyinin altındaki yüksek sıcaklıklara dayanmaktadır. Jeotermal enerjiyi elektriğe dönüştürmenin en yaygın yöntemi, suyu ısıtmak ve bir

buhar türbini enerji santralini işletmek için yüksek yeraltı sıcaklıklarını kullanmaktır. Jeotermal enerjinin büyümesini engelleyecek en büyük engellerden biri, bölgesel olarak spesifik ve maliyetli olmasıdır. Jeotermal enerji santralleri, yalnızca yüksek sıcaklıkların dünya yüzeyine yeterince yakın olduğu alanlarda bulunmakta ve bu da büyük bir enerji üreticisi olarak büyümesini sınırlandırmaktadır.

Tükenmeyen bir kaynağa sahip olan güneş enerjisi, dünyanın enerji ihtiyacını karşılama konusunda önemli bir potansiyele sahiptir. Güneş enerjisi, iki farklı yöntemle elektriğe dönüştürülebilmektedir: *güneş enerjisi* ve *fotovoltaik* (PV). Güneş enerjisi ısıl elektrik üretimi, tipik olarak bir sıvıyı ısıtmak ve bir buhar santralini işletmek için güneş ışınımına odaklanarak yapılmaktadır (Evans, 2007). Güneş ışığı ayrıca bir güneş hücresindeki fotovoltaik etki ile doğrudan elektriğe dönüştürülebilmektedir. Güneş enerjisini elektriğe çevirmenin en iyi yolu, fotovoltaik hücreleri kullanmaktır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi, sınırsız, doğrudan, erişilebilir, ücretsiz ve gelecek vaadeden bir enerji kaynağıdır. Dünyanın ihtiyaç duyduğu birim zamandaki enerji miktarı yaklaşık olarak 20 TW ve tabi ki bu oran giderek artmaktadır. Dünya yüzeyi üzerine 89 PW güneş enerjisi düşer ve bu enerjinin tümünü veya hatta çoğunu yakalamak mümkün olmasa da, mevcut enerji ihtiyacını karşılamak için yaklaşık %0.02 civarında bir mitarını yakalamak yeterli olacaktır (Evans, 2007; Kaltschmitt ve ark., 2007; Maxwell, 2010; Mollica, 2016).

Fotovoltaikler, gün içinde güneşten aldığı enerjiyi ortalama %20 oranında bir verimle elektriğe çevirebilen cihazlardır. Dünyadaki yer kütlenin %0.6 oranı güneş panelleri ile kaplı olduğu varsayılırsa tüm enerji talebi yalnızca PV tarafından karşılanabilme potansiyeline sahiptir. Dünya üzerinde ihtiyaç duyulan güneş panellerinin kurulumu ile, güneşten sağlanan elektrik enerjisinin, 2050 yılında küresel elektrik enerjisinin yaklaşık %20 oranını ve 2100 yılında ise yaklaşık %70 oranını karşılaması beklenmektedir. Fakat bu noktada, PV teknolojisinin elektrik üretimi maliyeti açısından fosil yakıt üretimi ile rekabeti oldukça zordur. Bu aradaki boşluğu kapatmak ve güneş enerjisi teknolojisinin dünyanın enerji tüketimi üzerinde büyük bir etki sahibi olması için, ucuz, toksik olmayan ve dünyada bol miktarda bulunan malzeme kullanımını gerektirmektedir. Bu bakış açısı ile, PV teknolojisinde güneş hücrelerinin üretimi için birçok malzeme kullanılmakta olup, verim yönünden avantajlı bulunan malzemeler ile güneş hücreleri ticarileştirilmektedir. Bu süreç içerisinde PV alanında üretilen güneş hücreleri genel olarak üç nesile ayrılmaktadır. ***Birinci nesil güneş hücreleri***, hem yüksek miktarda malzeme kullanımı (>180 μm kalınlığında wafer) hem

de kusursuz malzemeler (Si,Ge) gerektirmesi nedeniyle üretilmesi nispeten pahalı ya malolan hücrelerdir. Birinci nesil güneş hücreleri, genel olarak en gelişmiş PV hücre teknolojisi olan Silikon (Si) güneş hücrelerine dayanmaktadır. Si malzemesi, düşük soğurma katsayısına sahiptir. Üzerine gelen tüm güneş ışığını soğurmak için en az 200 μm kalınlığa sahip olmalıdır ve bu nedenle dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkendir (Chopra ve ark., 2004; Kessler ve Rudmann, 2004; Green, 2007; Chawla, 2011; Li ve ark., 2012). Ayrıca verimde düşüşe neden olmaması için Si malzemesi, çok büyük bir saflık seviyesinde olmalıdır ve bu durum ihtiyaç duyulan büyük malzeme miktarı ile birleştiğinde maliyeti önemli ölçüde arttırmaktadır. Ancak, silikon teknolojisi 30 yılı aşkın bir süredir mevcut olsa da, %25 gibi yüksek bir rekor verimlilikle, henüz dünyanın toplam enerji kullanımı üzerinde büyük bir etki oluşturamamıştır (Green ve ark., 2018; https://www.nrel.gov/pv, 2018).



Şekil 1. 1. NREL de en iyi araştırılan hücre verimleri (https://www.nrel.gov/pv, 2018).

İkinci nesil güneş hücreleri, ince film güneş hücrelerine dayanmaktadır. Elektromanyetik spektrumunun görünür bölgesini soğurmak için sadece birkaç mikrometre (<2μm) kalınlığı gerektiren yüksek soğurma katsayılı doğrudan geçişli yarıiletkenlerden oluşmaktadırlar ve bu yüzden üretimleri daha ucuzdur. İkinci nesil güneş hücreleri genellikle, üretimde yüksek esnekliğe sahip polikristal ince filmlerin hetero eklemlerinden oluşmaktadır. Ancak bu güneş hücrelerinin, tanecik sınırları, tanecik sınırlarında yeniden birleşmeler, ikincil fazlar, kusurlar, homojen kompozisyon, kalınlık ve dolayısıyla ideal olmayan p-n eklem oluşumu gibi bazı sıkıntıları mevcuttur.

Bu problemlerden dolayı güç dönüşüm veriminde de azalma olup en iyi verim ~ %26 (Green ve ark., 2018; https://www.nrel.gov/pv, 2018) ile sınırlıdır. Bu teknoloji günümüzde ticari olarak, Kadmiyum Tellur (CdTe) ve Bakır Indiyum Galyum Sülfür (CIGS) malzemelerini kullanmaktadır. CdTe ve CIGS tabanlı güneş hücreleri, sırasıyla %22.1 (Green ve ark., 2018; https://www.nrel.gov/pv, 2018) ve %22.9 (Green ve ark., 2018; https://www.nrel.gov/pv, 2018) maksimum verimlere henüz ulaşamamışlardır. Ancak, In ve Te elementlerin yerküre üzerindeki kıtlıklarının yanı sıra Cd elementinin toksisitesi, PV uygulaması için yeryüzünde bol bulunan ve çevre dostu olan yeni yarı iletken malzemelerin araştırılmasına yol açmaktadır.

Üçüncü nesil güneş hücrelerinin çoğu hala ticari değildir ve yarıiletken olmayan teknolojiler (polimerler ve biyomimetikler), tandem/çok eklemli hücreler, ara bant güneş hücresi, kuantum nokta, sıcak taşıyıcı hücreler, güneş termal teknolojilerini içermektedir.

En popüler güneş hücresi teknolojileri arasındaki temel farklılık, bu güneş hücrelerini oluşturan malzemelerin özelliklerine dayanmaktadır. Fotovoltaik alanda tartışmasız en çok kullanılan malzeme Si' dur ve günümüzde küresel ölçekte Si güneş hücrelerinin güçlü rakipleri, %10 pazar payına sahip olan ince film güneş pili teknolojileridir.

Bu çalışma kapsamında ikinci nesil güneş pili olarak tanımladığımız ince film güneş pilleri üretilecek ve analiz çalışmaları gerçekleştirilecektir. Bu nedenle, ikinci nesil ince film güneş pilleri üzerinde biraz daha detaylıca durmakta fayda vardır.

1.1. İkinci Nesil İnce Film Güneş Hücreleri

Si wafer teknolojisine dayalı fotovoltaikler, güneş paneli pazarına birkaç yıldır hakim olan köklü bir teknolojidir. Si, bol ve erişilebilir bir malzeme olmanın dışında, mikro elektronik ve bilgisayar endüstrisi nedeniyle güçlü bir Ar-Ge temeli avantajına sahiptir. Silisyum, sahip olduğu dolaylı bant aralığı nedeni ile zayıf bir güneş ışığı soğurucusudur, bu nedenle waferlar oldukça kalın olmak zorundadır. Ayrıca, Si yarı-iletken içerisinde oluşturulan yük taşıyıcıların tuzaklar içerisinde rekambinasyona uğramadan kontak ve eklem bölgelerinde toplanması için, waferların saf olması çok önemlidir. "Güneş ölçekli" silikon malzemesini üretmek, büyük miktarda enerji ve ham

Si'un rafine edilmesinden, monokristal külçelerin yapımına, işleme ve montajına kadar çeşitli adımlar gerektirmektedir. Si wafera dayalı PV hücrelerde kullanılan malzemenin kalınlığı ve gerçekleştirilmesi gereken işçilik, maalesef Si wafer güneş hücrelerinin üretiminde enerji, zaman ve maliyeti arttırmaktadır. Özellikle Si waferların maliyeti, güneş panellerinin toplam modül maliyetinin %50 oranından fazlasını oluşturmaktadır (Green, 2007). Bu noktada, güneş hücrelerinin maliyetinin düşürülmesine ihtiyaç duyulmuş ve ince film teknolojisi üzerinde birçok araştırma ve çalışmalar yapılmıştır.

İnce film güneş hücreleri için temel motivasyon, yüksek hız/yüksek verimli üretim ve maliyeti düşürmek için minimum malzeme gereksinimidir (Fraas ve Partain, 2010). Cam, paslanmaz çelik ve esnek polimer tabakaları gibi farklı alt tabakalar üzerinde, atomik, iyonik ve moleküler türlerin tek tek yoğunlaştığı, reaksiyona girdiği rastlantısal çekirdeklenme ve büyüme süreçleriyle oluşturulan malzemeler, ince film olarak ifade edilmektedir (Chopra ve ark., 2004). Böyle bir malzemenin yapısal, kimyasal ve fiziksel özellikleri, çok sayıda deposizasyon parametresine ve kalınlığa bağlıdır. İnce filmler, nm ile μm arasında değişen geniş bir kalınlık aralığını kapsamaktadır. Daha az miktarda malzemenin kullanımı, üretim maliyetlerini düşürür ve modern depozisyon yöntemleri, üretim süresinin kısalmasına ve maliyetlerin düşürülmesine katkı yapmaktadır. Gerekli malzeme miktarını en aza indirgemek için, optimize edilmiş doğrudan band aralığına ve yüksek soğurma katsayılarına sahip malzemelerden yararlanılmaktadır. Kristal silikon güneş hücreleri ile karşılaştırıldığında, ince film güneş hücrelerinde çok daha az malzemeye gereksinim duyulduğu oldukça iyi bilinmektedir. Tipik ince film soğurucu malzemelerin soğurma katsayısı, kristal silikondan 100 kat daha fazla olduğu için, Si waferdan 100 kat daha ince film malzemesi, kristal silikona eşdeğer miktarda foton soğurabilmektedir. Aynı zamanda, maliyeti daha da azaltmak için polikristal malzemelerin kullanımına ve kirlilikten (silikon ile karşılaştırıldığında) uzak üretim işlemine odaklanılmaktadır. Kristal Si malzemesi için, 1 m^2 alana sahip güneş hücresi için 100 cm^3 malzemeye ihtiyaç duyarken, ince film için sadece 1 cm^3 malzemeye ihtiyaç duyulmaktadır. Si güneş hücreleri, kristal yapıda Si oluşturmak ve kendi elektriksel özelliklerini ayarlamak için 1000^oC sıcaklığı aşan yüksek bir sıcaklık işlemi gerektirmektedir. Bu duruma karşılık, çoğu ince film teknolojisi 600^oC sıcaklıktan daha düşük sıcaklığa ihtiyaç duymaktadır. Böylece, ince film güneş hücreleri, enerji, zaman ve maliyet noktasında daha avantajlı kabul edilmektedir.

Tablo 1.1. Güneş hücrelerinin farklı türleri için ulaşılmış en yüksek güç dönüşüm verimleri (Green ve ark., 2018)

Teknoloji	Nesil	Verim	Laboratuvar
GaAs	I. Nesil	%29.9	FhG-ISE
c-Si		%26.7	AIST
CIGS	II. Nesil	%22.9	AIST
CdTe		%22.1	Newport
CZTSSe/CZTS		%12.6, %11.0	Newport, NREL
Amorf-Si		%10.2	AIST
Perovskite	III. Nesil	%23.7	Newport
Dye-sensitized		%11.9	AIST
Organik		%15.6	NREL

İnce film güneş hücreleri, değişken sıcaklıklarda iyi performans göstermektedirler ve çeşitli yüzeylerde biriktirilerek uygulamalarını çok yönlü hale getirirler (Li ve ark., 2012). Yeni uygulamalara izin veren metal folyo veya polimid gibi esnek malzemeler üzerinde üretilebilmektedir. Çünkü Si güneş hücrelerinin tesisatı konut uygulamaları için avantajlı olmayan ağır cam koruma plakaları gerektirmektedir (Kessler ve Rudmann, 2004). Yine bir başka avantaj, ince film malzemeleri oluşturan elementlerin miktarı değiştirilerek, bant aralıklarının ayarlanabilmesinin mümkün olmasıdır. Böylece, güneş spektrumunun büyük bir aralığı daha iyi kullanılabilir ve daha büyük verimler başarılabilir. Çünkü teorik olarak olası bir verim, bant aralığına güçlü şekilde bağlıdır.

İnce film güneş hücrelerinde kullanılan malzemelerin bazı kriterlere sahip olması gerekmektedir. Temel nitelik elbette büyük bir soğurma katsayısıdır, çünkü mevcut fotonların neredeyse tamamı sadece birkaç mikrometre kalınlıkta soğurulmalıdır. Ayrıca, bant aralığı, yeterli verime ulaşmak için teorik hesaplamalara göre kabaca 1-1.7 eV aralığında olmalıdır. Yarı-iletken söz konusu olduğunda en popüler olanı elbette silikondur ve ince film güneş hücresi teknolojisinde amorf silikon (a-Si) en uygun malzemelerden biridir. a-Si, kristal silikon özelliklerinden önemli ölçüde farklı olan düzensiz bir malzemedir. a-Si ince filmler, kimyasal bağlanma bozulmadan kalırken kristal yapıdaki silikonun kafes yapısının elimine edildiği kristal olmayan yarı-iletken malzemelerdir. Ayrıca, bant aralığı kristal silikondaki 1.1 eV

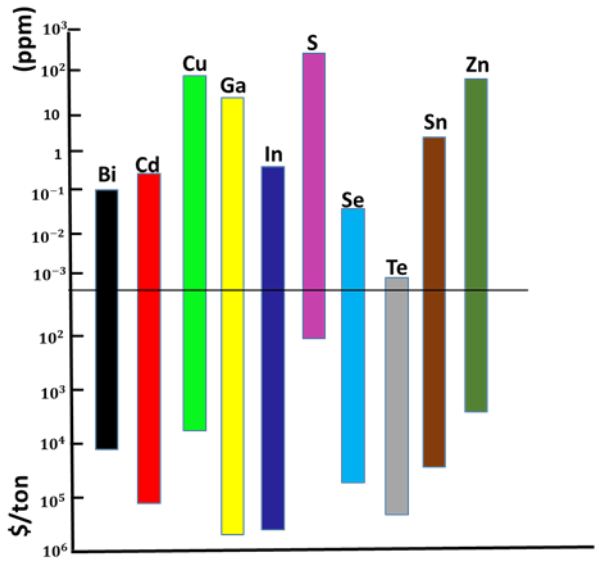
değerinden a-Si yapıda 1.7 eV değerine yükselir ve a-Si yapının soğurma katsayısı kristal silikondan çok daha yüksektir. a-Si güneş hücresi, ışığın soğurulduğu kalın tabaka ile çok ince p ve n-tipi tabakalardan oluşan p-i-n (ya da n-i-p) yapıdan oluşur. Bu yapılar üst üste kümelenebilir ve güneş hücreleri oluşturulurken c-Si hücreleri için gerekli olan silikon malzemesi sadece %1 oranında kullanılır (Chawla, 2011).

İnce film teknolojisi, şu anda iki malzeme sistemi üzerine ticarileşmektedir. Bu malzemeler CdTe ve CIGS yapılardır. CdTe, büyük soğurma katsayısına ($>10^4$ cm^{-1}) ve yaklaşık 1.45 eV doğrudan bant aralığına sahip, kimyasal olarak kararlı bir yarıiletken yapıdır (Kaltschmitt ve ark., 2007; Maxwell, 2010). Tipik olarak, CdTe güneş hücreleri superstrate konfigürasyon yapıda üretilmektedir. CdTe güneş hücrelerinde, şeffaf iletken oksit tabaka (ön kontak olarak) ilk olarak cam alt tabaka üzerine biriktirilir. Ardından n-CdS tampon tabaka, daha sonra p-CdTe soğurucu tabaka ve alt kontak deposit edilerek CdTe güneş hücresi üretilir.

CIGS yarı-iletken malzeme, saf CIS yapıdan (1.0 eV) saf CGS yapıya (1.7 eV) kadar ayarlanabilir bant aralığına, yüksek soğurma katsayısına (10^5 cm^{-1}) sahip olması gibi bazı üstün avantajlı özelliklere sahiptir. CIGS güneş hücrelerinde en iyi sonuca, Mo kaplı cam üzerine sırasıyla p-CIGS, n-CdS, i-ZnO ve Al:ZnO üst kontak tabakalarının depozit edilerek üretilen güneş hücresi ile ulaşılmaktadır (Evans, 2007).

CdTe ve CIGS soğurucu aktif tabakalara dayanan iki farklı ince film teknolojisi, rekor verimlilik açısından Si wafer güneş hücreleri ile olan boşluğu neredeyse kapatmış durumdadırlar. Tablo 1.1 de ifade edildiği gibi, ikinci nesil güneş hücreleri arasında, CIGS ve CdTe güneş hücreleri sırasıyla %22.9 ve %22.1 oranında verime ulaşırken (Green ve ark., 2018) , a-Si ince film güneş hücresi %10.2 oranı ile en düşük verime sahiptir.

Şekil 1.2 ile, ince film güneş hücrelerinde kullanılan elementlerin doğadaki nispi bolluğu karşılaştırmlı olarak verilmektedir ve bu elementlerin maliyeti ($/ton) gösterilmektedir. Te elementi (CdTe yapıda kullanılır), yer kabuğunda en az miktarda bulunan bir elementtir (10^{-3} ppm) ve en yüksek maliyetlerden birine (400000 $/ton) sahiptir. CIGS malzemesinde kullanılan In (0.9 ppm) elementi ise yerkürede az miktarda, Ga elementi ise (30 ppm) birazdaha bol miktarda bulunmaktadır. Bu nedenle, In ve Ga elementleri oldukça yüksek maliyete sahiptirler (sırasıyla, 700000 $/ton ve 800000 $/ton) (Mkawi ve ark., 2013).



Şekil 1. 2. Güneş hücreleri üretiminde yaygın olarak kullanılan elementlerin nispi bolluğu (üstte) ve bulk maliyeti (altta).

CIGS ve CdTe güneş hücrelerin 40 yıllık bir geçmişi bulunmaktadır. Bu nedenle, mevcut üretim hacimleri ile, ince film PV pazarına kaçınılmaz olarak hakim durumdadırlar. Bununla birlikte, ince film güneş hücresi talebinde artış olması durumunda, doğada nadir bulunan elementlerden, Ga, Te ve Se elemenlerinin mevcudiyetinin sürekliliğiyle ilgili ciddi endişeler bulunmaktadır. Ayrıca Cd, insanlar için toksik olan ağır bir metaldir ve dünyanın bazı bölgelerinde mevzuatlar tamamen Cd elementinin yasaklanması yönünde adımlar atmaktadır. Japonya'da CdTe modüllerinin konut çatılarında kullanılmasına izin verilmemektedir. Avrupa Birliği'nde Tehlikeli Maddelerin Kısıtlanması (RoHS) mevzuatı, eser miktarlarda olmadığı sürece ticari ürünlerden Cd ve Pb gibi ağır metallerinin kullanımını açıkça yasaklamıştır. Günümüzde, PV modülleri RoHS gereksinimlerine uymaktan muaftır, ancak bu durum değişebilir. Bu nedenle, ne CIGS ne de CdTe güneş hücreleri, küresel enerji ihtiyacı için uzun vadeli bir çözüm değildir. Bu durumun sebepleri, bu malzemeleri oluşturan elementler için bir gerçektir ve problem sadece daha avantajlı malzemelerin kullanıldığı güneş hücrelerinin üretimi ile çözülebilir.

İnce film güneş hücresi teknolojisinde son yıllarda, toksik ve pahalı elementler içeren CdTe ve CIGS malzemelerine alternatif olarak CZTS ve benzeri yeni malzemeler üzerinde odaklanılmaktadır. CIGS soğurucu yarı-iletken ile benzer kristal yapıya, yüksek soğurma katsayısına ve ayarlanabilir bant aralığına (1-1.5 eV) sahip olan CZTS soğurucu yarıiletken, In ve Ga elementlerinin Zn ve Sn elementleri ile yer değiştirilmesi sonucunda daha ucuz ve doğa dostu özelliklere sahip bir malzemedir (Mkawi ve ark.,

2013; Rajeshmon ve Vijayakumar, 2013; Yeh ve ark., 2016). Bu yönden, CZTS malzemesi, CdTe ve CIGS malzemelerine göre oldukça avantajlıdır ve güneş hücresi çalışmaları açısından oldukça dikkat çekicidir.

1.1.1. TEZİN ÖNEMİ ve AMACI

Bu tezin amacı aşağıda maddeler halinde ifade edilmektedir:

i- Puls Laser Deposizasyon (PLD) kaplama tekniği ile CZTS ince film üretmek ve CZTS ince filmin morfolojik ve optik özellikleri ile kristal yapısını incelemek,

ii- PLD sistemi ile n-tipi CdS ve ZnO ince filmlerini üretmek ve bu ince filmlerin morfolojik ve optik özellikleri ile kristal yapısını incelemek,

iii- PLD sistemi ile ITO/ZnO/CZTS/Al ve ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/CdS/CZTS/Ag ve ITO/CZTS/ZnO/Ag heteroeklem diyot yapılarını üretmek, karanlık ve aydınlık ortamda bu diyotların elektriksel karakteristiklerini incelemek,

iv- Farklı kalınlıklarda ultra ince CZTS ince filmleri üretmek ve 375^{o}C sulfuruzasyon sıcaklığında tavlamak ve sonuçlarını analiz etmek,

v- 212 nm kalınlığındaki ultra ince CZTS filmini 350^{o}C - 425^{o}C aralığındaki sülfürüzasyon sıcaklıklarında tavlamak ve sonuçlarını analiz etmek,

vi- Ultra ince CZTS filmler ile Au/n-Si/p-CZTS/Ag ve Al/n-Si/p-CZTS/Ag heteroeklem güneş hücrelerini üretmek ve parametrelerini belirlemek,

vii- Ultra ince CZTS film kalınlığına bağlı olarak, Au/n-Si/p-CZTS/Ag ve Al/n-Si/p-CZTS/Ag heteroeklem güneş hücreleri üzerinde verim çalışması yapmak,

viii- 350^{o}C - 425^{o}C aralığında sulfuruzasyon tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak Au/n-Si/CZTS/Ag ve Al/n-Si/p-CZTS/Ag heteroeklem güneş hücreleri üzerinde verim çalışması yapmak,

ix- CZTS ultra ince filmin soğurganlığını arttırmak amacıyla PLD tekniği ile Ar gaz basıncına ve laser enerjisine bağlı olarak Au ve Ag plasmonik nanoparçacık ince filmleri üretmek ve bu ince filmlerin optik ve morfolojik özelliklerini incelemek,

x- PLD sistemi ile ultra ince CZTS film içerisine Au nanoparçacıklarını gömerek, CZTS ince filmlerin yakın kızılötesi bölgede (NIR) soğurganlığını arttırmak,

xi- Plasmonik CZTS ultra ince film ile Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücresi yapısını üretmek ve CZTS güneş hücre veriminin artırılmasına katkısını araştırmak.

Tezin Önemi:

Tez çalışmasının önemi 3 madde halinde aşağıda ifade edilmektedir.

i- Tipik bir CZTS ince film güneş hücresi, cam/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ITO/Al katmanlarından oluşmaktadır. Bu güneş hücre yapısı sadece üstten, yani ITO katmanından güneş ışığı almakta ve fotovoltaik özellik göstermektedir. Ayrıca, yüksek dirençli i-ZnO katmanı, güneş hücresinde oluşabilecek shunt yollarını ve sızıntı akımını engellemektedir. Bu tez çalışmasında ise, i-ZnO ve Mo arka kontak kullanılmadan, PLD tekniği ile ITO/ZnO/CZTS/Al ve ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/CdS/CZTS/Ag ve ITO/CZTS/ZnO/Ag heteroeklem diyot yapılarının üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu diyotlar, karanlık ortamda doğrultma davranışı sergilerken, ITO yüzeyine düşen ışığın (80 MW/cm^2 gücündeki 1.5 Air Mass (AM) solar radyasyon) hem CZTS ince film (soğurucu tabaka) üzerine hem de CdS ve ZnO ince filmler (tampon tabakalar) üzerine doğrudan difus etmesi ile foto elektrik özellik göstermişlerdirler. Işığın p- ve n-tipi yarı-iletken ince filmlerin üzerine gelmesi sonucunda, bu diyotların foto elektrik davranış sergilemesi ikiyüzlü (bifacial) güneş hücrelerin diyotlarındaki benzer elektriksel özelliğe sahip olduklarını göstermiştir. Böyle bir çalışma, araştırmacıların literatür bilgisine göre ilk defa gerçekleştirilmiştir.

Güneş hücrelerini oluşturan katmanların üretiminde yüksek sıcaklıklara çıkmak, maalesef güneş hücrelerin performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Özellikle, ZnO ve CdS gibi ince tampon tabakaların üretiminde kullanılabilecek bir yüksek sıcaklık, ince film içerisinde pinhol ve çatlakların oluşturmasının yanı sıra bu ince filmlerin alt katmanın içerisine difus etmesine neden olabilmektedir. Bu şartlar, güneş hücrelerin içerisinde sızıntı akımına ve istenmeyen kusurların oluşmasına ve güneş hücre veriminin düşmesine yol açmaktadır. Bu tez çalışmasında, PLD tekniği ile oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine, CdS ve ZnO ince filmler kristal yapıda üretilmişlerdir. Bu çok ince kalınlıktaki tampon tabakaların üretiminde, diyotların elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyecek yönde yüksek alt tabaka ve tavlama sıcaklığına çıkılmadan ITO/ZnO/CZTS/Al ve ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/CdS/CZTS/Ag ve ITO/CZTS/ZnO/Ag diyotların üretimi gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, CZTS ile ZnO ve CdS ince filmleri, PLD tekniği ile katman-katman üst üste üretilmiş bu çalışma literatüre ilk defa bu çalışmayla kazandırılmıştır.

ii- Tipik bir ince film güneş hücresinde, soğurucu tabakanın (aktif tabaka) kalınlığı 1 μm ile 3 μm arasında değişmektedir. Güneş hücrelerinde, bu kalınlıkta soğurucu tabakaların üretimi, maliyet, zaman ve enerji yönünden dezavantaj oluşturmaktadır. Ayrıca, soğurucu tabakanın kalınlığının yüksek olması, düşük yaşam ömrüne sahip CZTS gibi ince filmlerde foto uyarımlı azınlık yük taşıyıcılarının deplasyon bölgesine difusyonu sınırlı kalmaktadır ve bu yük taşıyıcıları tuzak bölgelerde yeniden birleşmeye uğrmaktadır. Bu durum güneş hücrelerinin performansını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu problemleri aşabilmek adına bu Tez çalışmasında 61 nm ile 313 nm arasında kalınlıklara sahip ultra ince CZTS filmler PLD tekniği ile n-tipi Si waferın üzerine büyütülerek, Au/n-Si/p-CZTS/Ag ve Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu CZTS güneş hücreleri sülfürizasyon tavlama sıcaklığına ve CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı olarak üretilmiş olup, 80 MW/cm^2 gücündeki 1.5 AM solar radyasyon altında fotovoltaik davranış sergiledikleri tespit edilmiştir. Yapılan diyagnostik çalışmalar sonucunda en yüksek (Kısa devre akım yoğunluğu) J_{sc} ve güç dönüşüm verimi (η) değerine sahip güneş hücrelerinini aktif tabakasını oluşturan CZTS ultra ince filmin kalınlığı ve tavlama sıcaklığı belirlenmiştir. Ayrıca, CZTS güneş hücreleri, Si wafer üzerine üretilmiş Au ve Al kontaklarından oluşmaktadır. Bu kontakların, CZTS güneş hücrelerinin performansı üzerindeki etkileri karşılaştırılmış ve Al metalin daha ideal bir kontak özelliği gösterdiği ortaya konmuştur. Yapılan literatür araştırmasına göre, bu tür bir çalışma ilk defa gerçekleştirilmiş olup ultra ince CZTS güneş hücresi çalışmalarına ışık tutacağı düşünülmektedir.

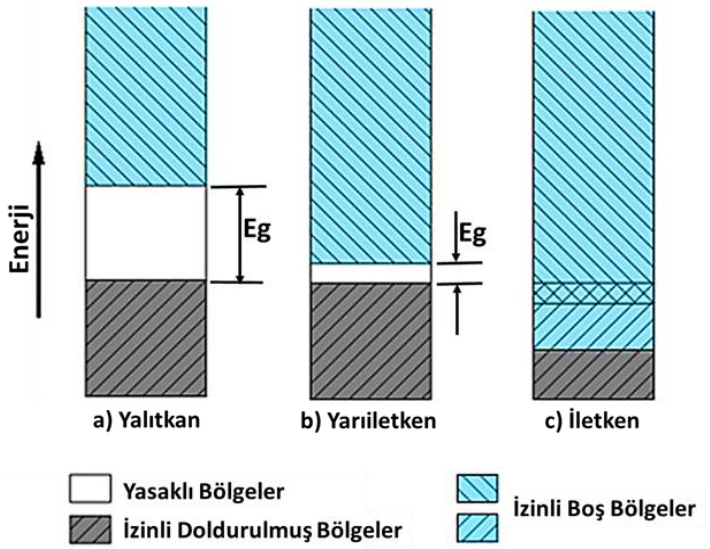
iii- Ultra ince filmler, güneş hücresi üretiminde maliyet, zaman ve enerji bakımından avantajlı olmalarına rağmen, düşük oranda foton soğurmaları açısından dezavantaja sahiptirler. Ultra ince filmlerin yetersiz foton soğurumu, güneş hücrelerinin fotoakımının ve J_{sc} değerlerinin düşük kalmasına sebep olmaktadır. Ayrıca, ultra ince soğurucu tabaka içerisinde oluşan foto uyarımlı azınlık yük taşıyıcıları arka kontakta yeniden birleşmeye uğrayarak deplasyon bölgesinin sınırlarında yük toplanmasının azalmasına sebep olmaktadır. Bu problemleri aşabilmek için tez çalışmasında bir ışık tuzaklama metodu olarak kullanılan Au plasmonik nanoparçacıklar PLD tekniği ile ultra ince CZTS filmlerin içine katkılanmış ve CZTS filmlerin soğurganlıkları arttırılmıştır. Böylece, bu

plasmonik ultra-ince CZTS filmleri ile üretilen güneş hücrelerinin fotoakımı ve J_{sc} değerleri arttırılarak, güç dönüşüm verimleri yükseltilmiştir. Bu tür plasmonik CZTS güneş hücresi çalışması da yine litere ilk defa bu çalışmayla kazandırılmış olup, bu alanda çalışan araştırmacı ve araştırmalara önemli katkılar yapacağı düşünülmektedir.

2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. Fotovoltaik Güneş Hücreleri

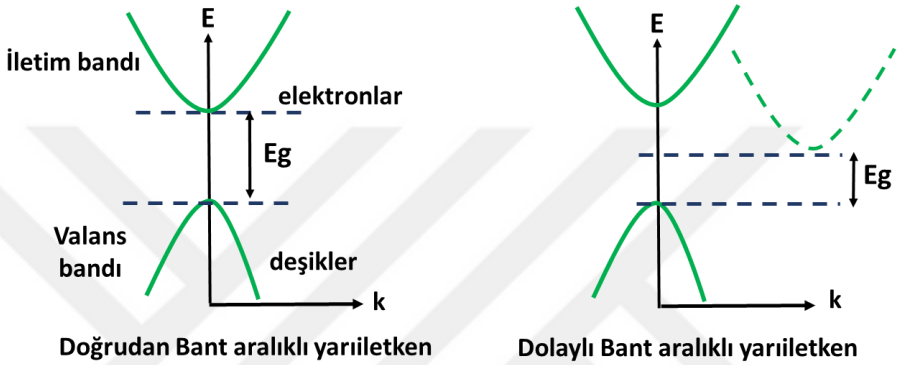
Fotovoltaikler, yarı-iletken malzemelerin kullanımı ile güneş ışığının doğrudan elektriğe dönüştürülmesini sağlayan teknolojik yapılardır. Katı hal bant teorisine göre, katı içindeki atomların elektronları enerji bantlarındaki enerji durumlarını işgal ederler. Enerji bantları, izin verilen elektron enerji seviyeleri ile kristal momentumu arasındaki bağlardır ve kristal kafes içindeki periyodik bir potansiyel boyunca hareket eden elektronların dalga fonksiyonlarının bir sonucu şeklinde oluşurlar. Elektronlar ilk önce en düşük enerji bandındaki durumları işgal eder ve daha sonra daha yüksek enerji bantlarını doldururlar. En yüksek enerjiye sahip olan işgal edilmiş bant, E_v, değerlik bandı olarak adlandırılır ve değerlik bandının hemen üstünde yer alan işgal edilmemiş bant, E_c, iletim bandıdır. Mükemmel bir katıda, değerlik bandı ile iletim bandı arasındaki enerji durumları yasaklanmıştır ve elektronlar tarafından işgal edilemez. Katıların malzeme özellikleri, enerji bant yapısına bağlı olarak büyük ölçüde değişmektedir. Şekil 2.1, iletkenlerin, yalıtkanların ve yarı iletkenlerin bant yapılarındaki farklılığı ve buna bağlı olarak iletkenlik durumlarını göstermektedir.



Şekil 2. 1. Katıların basitleştirilmiş bant yapıları.

Şekil 2.1 ile katıların basitleştirilmiş bant yapıları gösterilmektedir. Büyük bir bant aralığına sahip, (**a**) tamamen doldurulmuş değerlik bandına sahip bir katı yalıtkan, (**b**) küçük bir bant aralığına sahip tamamen doldurulmuş değerlik bandına sahip bir katı yarı iletken, (**c**) üst üste binmiş değerlik ve iletkenlik bandı ile kısmen doldurulmuş

değerlik bandına sahip bir katı ise iletken tanımlanmaktadır. Yarı-iletkenler, değerlik bandı tamamen dolu olan küçük bir bant aralığı (~1eV) ile ifade edilmektedir. Mutlak sıfırda, saf bir yarı iletkenin iletim bandında elektronu yoktur ve bir yalıtkan olarak işlev görür. Sıcaklıktaki artış, termik enerjinin değerlik bandında deşikler bırakarak elektronları iletim bandına uyarmasına izin verir. Uyarılmış elektronlar ve ortaya çıkan deşikler yük taşıyıcısı olarak adlandırılır ve elektrik akımına katkıda bulunur (Chopra ve ark., 2004; Chawla, 2011; Mkawi ve ark., 2013; Rajeshmon ve Vijayakumar, 2013; Katzman, 2015).



Şekil 2. 2. Doğrudan ve dolaylı bant aralıklı bir yarı iletken için enerji bandı diyagramları.

Yarı-iletkene bağlı olarak, değerlik bandından iletim bandına geçiş doğrudan veya dolaylı olabilmektedir. Doğrudan ve dolaylı bant aralıklı bir yarı-iletkenin bant yapısı, Şekil 2.2 ile verilmektedir ve fotovoltaik uygulamalar için, doğrudan bant aralıklı yarı-iletkenlerin kullanımı tercih edilmektedir. Doğrudan bant aralıklı yarı-iletkenlerde, E_g enerjili bir foton p-tipi bir yarı-iletken üzerine gelmesi ile, değerlik elektronları değerlik bandının tepesinden iletim bandının altına kadar uyarılır (Bu süreçte elektronun momentumu korunur). Böylece değerlik bandında deşikler oluşturulurken ve iletim bandında da eşit miktarda azınlık taşıyıcıları (elektronlar) meydana gelmektedir. Elektronlar iletim bandına enjekte edildikten sonra, kısa ömürleri (τ) süresince ışık yayması için çoğunluk taşıyıcılarıyla (deşikler) birleşirler. Dolaylı, bir bant aralığına sahip yarı iletken ise, değerlik bandının maksimum enerji seviyesinin ve iletim bandının minimum enerji seviyesine göre yanlış hizalanması sonucu oluşur (bu süreçteelektronların momentumu korunmaz) (TULSANI, 2017). Değerlik bandındaki elektronlar, iletim bandı yerine ara durumda bir yere uyarılır ve daha sonra valans bandındaki deşikler ile yeniden birleşirler. Si gibi dolaylı bant aralığına sahip yarı-iletkenler zayıf optik soğurma özelliğine sahipken, CdTe, CIGS ve CZTS gibi doğrudan bant aralığına sahip olan yarı-iletkenler yüksek foton soğurumuna

sahiptirler. c-Si güneş hücresi teknolojisinde, Si yarı-iletken, gelen ışığın daha büyük kısmını soğurmak için kalın bir tabaka gerektirir. İnce film malzemeler ise, doğrudan bant aralıklarına sahip olmaları nedeniyle c-Si yapısının üstesinden gelirler. Bu, soğurma katsayılarının yüksek olduğu ve bu nedenle, aynı miktarda ışık toplamak için malzemenin çok daha ince bir filmin yeterli olduğu anlamına gelir. Si dolaylı bir bant aralığına yakın olduğundan, kendi bant sınırına yakın soğurma katsayısına sahiptir. Sonuç olarak, yeterli bir ışık soğurulumunu sağlamak için kalın Si wafer alt tabaka gereklidir. Doğrudan bant aralığına sahip yarı iletkenler tarafından yüksek miktarda foton soğurulması için istenilen kalınlık aralığı, ince film güneş hücreleri için birkaç nanometre ile birkaç mikrometre arasında değişirken, dolaylı bant aralıklı yarı iletkenlerde etkili emilim için en az 50 μm kalınlık gereklidir (Yazici ve ark., 2015).

2.1.1. Yarı-iletken İçerisinde Işığın Soğurulma Mekanizması

Güneş hücreleri fiziği, yarı-iletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerine dayanmaktadır. Özellikle yarı-iletken malzemelerin optik özellikleri, hücre verimini etkileyen en önemli faktörlerden biridir. Herhangi bir yarı-iletken üzerine gelen ışık demeti, yarı iletkenin enerji band aralığına bağlı olarak soğurulur ya da iletilir. Gelen ışığın bir kısmı ise malzeme yüzeyinden geriye yansıtılır. Yarı iletkenin bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip bir foton ($h\upsilon$) soğurulduğunda, bir elektron-deşik çifti oluşturulur. Bunun anlamı, bir elektronun iletim bandından (E_v), arkasına bir deşik bırakarak iletim bandına (E_c) yükseltilmesidir. Bu oluşan elektron-deşik çiftin rekombinasyonunu önlemek için elektrik alanı ile ayrılması gerekir. Bu alan bir fotovoltaik cihazın çekirdeği olan bir p-n eklem tarafından sağlanır. Güneş hücrelerinde soğurulmayan fotonlar (yansıyan veya iletilen) tipik olarak güç üretmedikleri için bir kayıp olarak kabul edilir. Foton enerjisini ve yarı-iletkenin bant aralığını göz önüne alırsak, bir fotonun soğurulduğunu veya iletildiğini tespit etmek aşağıda ifade edildiği şekilde mümkündür:

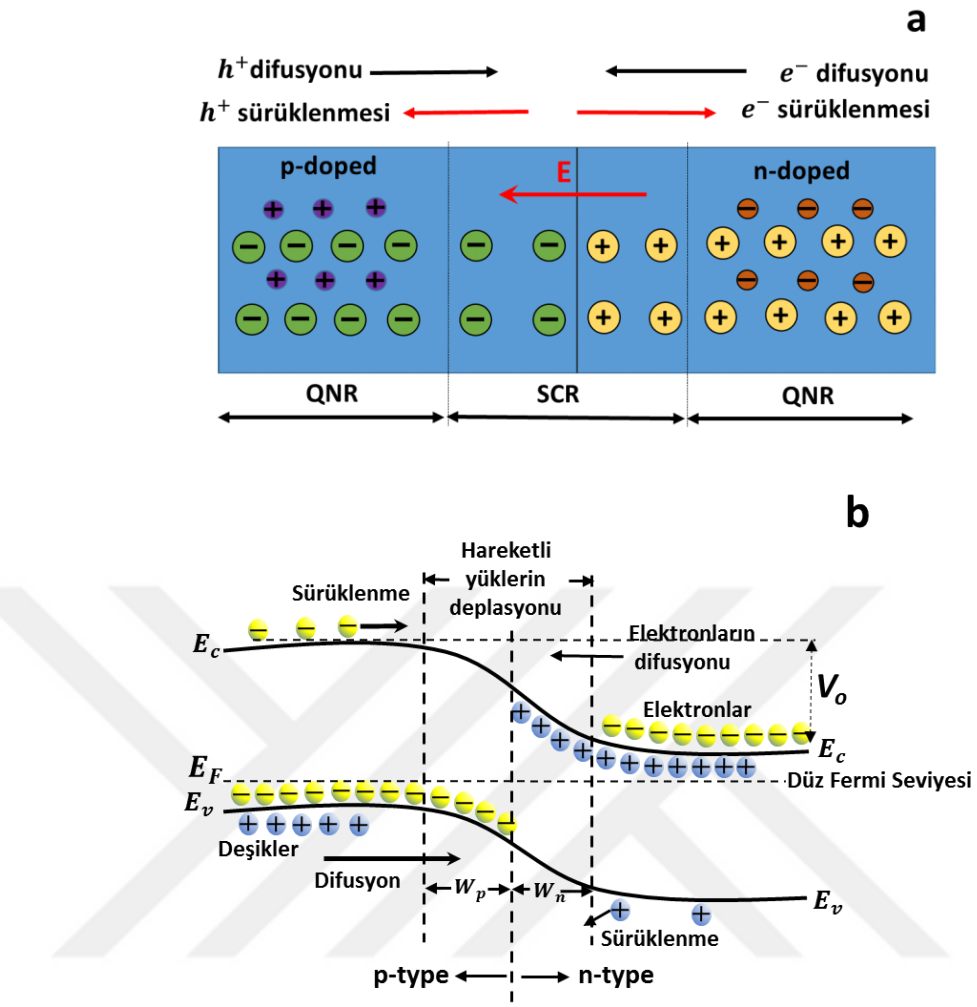
- $\mathbf{E_f < E_g}$: Soğurucu yarı-iletkenin E_g bant aralığından daha düşük enerji ile gelen fotonlar iletilirler.
- $\mathbf{E_f = E_g}$: Gelen fotonların E_f enerjisi, soğurucu yarıiletkenin bant aralığına eşit ise, foton soğurulur ve elektron-deşik çifti oluşur.

- **$E_f > E_g$**: Soğurucu yarıiletkenin bant aralığından daha büyük enerji ile gelen fotonlar soğurulur ve daha fazla elektron-deşik çifti oluşur..

Yarı-iletken içerisinde gerçekleşen ışık soğurulumu, güçlü oranda dalga boyuna bağlıdır. Işık soğurulumu, yarı-iletkenin soğurma katsayısı $\alpha(\lambda)$ ya da soğurma uzunluğu $L(\lambda) = 1/\alpha(\lambda)$ ile tanımlanmaktadır. Işığı soğurmak için malzemenin gerekli kalınlığı büyük ölçüde malzemeye giren ışığın derinliği ile belirlenir. Soğurucu yarı-iletkenin kalınlığının artması ile soğurulan foton miktarı artış gösterir (Goetzberger ve ark., 1994).

2.1.2. p-n Eklem Fiziği

Güneş hücrelerinin yapısı genel olarak, p-tipi ve n-tipi yarı-iletkenlerin bir araya getirilmesi ile oluşan p-n eklemli diyot yapısına dayanmaktadır. p-tipi yarı-iletkenlerde deşikler çoğunluk, elektronlar azınlık yük taşıyıcıları olup, n-tipi yarı-iletkenlerde ise elektronlar çoğunluk deşikler ise azınlık yük taşıyıcılarıdır. İki yarı-iletken bir araya getirildiklerinde, fermi seviyelerinin eşit olması için iki yarı-iletken arasında yük taşıyıcılarının değişimi meydana gelir ve bu yarı-iletkenlerin çoğunluk taşıyıcıları eklem boyunca difüz ederler. Şekil 2.3 ile verildiği gibi p-tipi bir yarı-iletkenden n-tipi bir yarı-iletkene deşikler, n-tipi yarı-iletkenden p-tipi bir yarı-iletkene elektronlar difus ederler ve sırası ile arkalarında negatif (donor) ve pozitif (akseptor) iyon bırakırlar. Bu pozitif ve negatif iyonlar, difusyon akışına karşı koyacak yüksek bir elektriksel alan oluştururlar ve bu elektriksel alan eklem bölgesi boyunca azınlık taşıyıcılarını karşı yöne doğru sürükler. Yani, deşikler elektriksel alanın yönü ile aynı doğrultuda, elektronlar ise tersi yönde hızlandırılırlar. Bu olay, sürüklenme olarak adlandırılmaktadır. Nötralliğini kaybeden ve aktif olarak yüklenen iki yarı-iletken arasındaki ara yüzey serbest uzay yük bölgesi (SCR) yada eklem bölgesi olarak adlandırılır. Eklem bölgesi tarafından etkilenmeyen yarı-iletkenlerin geri kalan kısımları ise yarı nötral bölge (QNR) olarak adlandırılır.

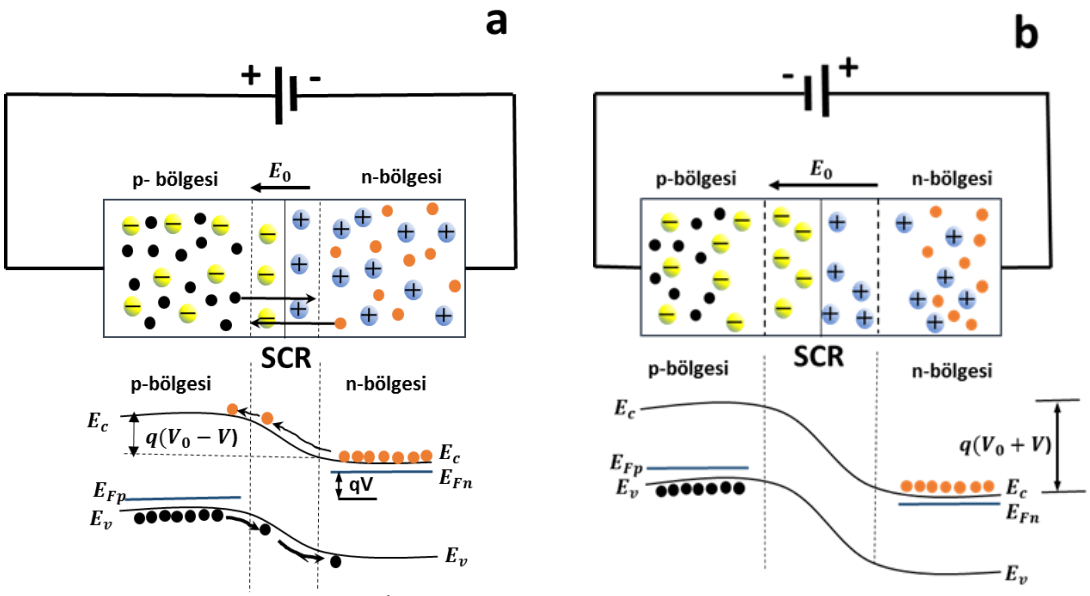


Şekil 2 3. a) p-n eklem oluşumu ve **b)** band aralığı hizalanması

Sürüklenme ve difusyon sonucunda yapı içerisinde yük dengesi sağlandığında, sürüklenen ve difus eden taşıyıcılar, zıt yönlerde büyüklük olarak dengeli hale gelir. Dengede iken, p-n eklemli cihazda net akım yoktur ve yapı boyunca her iki yarı-iletken için değişmeyen Fermi seviyesi vardır. Böylece, enerji bantları, p-n ekleminin sınırları yakınında kurulmuş olan yerleşik potansiyele (V_o) eşit bir kayma yaşarlar ve p-n eklemi boyunca V_o potansiyel fark oluşur. Bu yerleşik potansiyel, V_o,

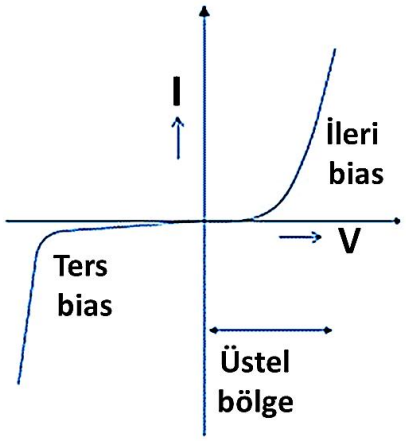
$$V_o = V_T ln\left(N_D N_A / n_i^2\right) \qquad \textbf{(2.1)}$$

şeklinde ifade edilir. Burada, N_A ve N_D alıcı ve verici iyon yüklerin konsantrasyonunu, n_i gerçek yük taşıyıcı yoğunluğu, V_T termal voltajı (kT/q ya eşit) ifade eder.



Şekil 2. 4. a) İleri ve **b)** ters bias altında enerji band diyagramı

p-n eklemine bir dış voltaj (V=V_{pn}) uygulanması ile, termodinamik denge bozulur ve böylece sürüklenme ve difüzyon akımları birbirini dengeleyemez. p-n eklemine uygulanan voltaj ileri ($V_{pn}>0$) ve ters bias ($V_{pn}<0$) olmak üzere ikiye ayrılır (Rajeshmon ve Vijayakumar, 2013). Pozitif voltaj, p-tipi bölgeye uygulanırsa ileri bias meydana gelir. İleri bias durumunda, SCR içindeki potansiyel fark, uygulanan voltaj miktarı kadar azaltılır (V_o-V). Yani, deplasyon bölgesi incelir ve direnç giderek azalır (Şekil 2.4). Bu süreçte deşikler p-tipinden n-tipi bölgesine, elektronlar n-tipinden p-tipi bölgesine enjekte edilir. Enjekte edilen azınlık taşıyıcıları, SCR bölgesinin sınırlarında ilgili çoğunluk taşıyıcıları ile yeniden birleşir. Toplam akım, n-bölgesindeki deşik ve p-bölgesindeki elektron azınlık-taşıyıcılarının difüzyon akımlarının toplamıdır. p-tipi bölgeye negatif voltaj uygulanırsa, ters bias meydana gelmektedir. Böylece, daha geniş olan SCR bölgesine uygulanan potansiyel farkı artar (V_o+V). Deplasyon bölgesi daha kalın olup, direnci yükselir. Artan voltajın bir sonucu olarak, oluşturulan elektron-deşik çiftleri SCR sınırlarında ayrılır ve SCR bölgesinden azınlık taşıyıcıları çıkarılır (Yazici ve ark., 2015). Sürüklenme akımı değişmeden sabit kalır. Şekil 2.5, ileri ve ters bias altında p-n ekleminin enerji bant diyagramını göstermektedir.



Şekil 2. 5. p-n diyotun I-V karakteristiği

p-n ekleminin akım-voltaj davranışı, analitik olarak hesaplanabilen diyot denklemiyle açıklanmaktadır. Diyot denklemi, akımın bir diyot aracılığıyla voltaj fonksiyonu olarak ifade edilmesini sağlar. Denklem 2.2 ile, diyot akım-voltajı (I-V) karakteristiklerini tanımlamak mümkündür:

$$I(V) = I_o\left(e^{\frac{qV}{nkT}} - 1\right) \quad \textbf{(2.2)}$$

Denklem 2.2 ile, *I:* diyot boyunca akan net akım, I_o: doymuş akım, q: elektron yükü, V: diyot boyunca uygulanan voltaj, n: diyotun idealite faktörü, k: Boltzman sabiti ve T: sıcaklıktır.

$$I = I_o\left(e^{\frac{-E_A}{nkT}} - 1\right) \quad \textbf{(2.3)}$$

Diyot için ters doyma akımı I_o, E_A aktivasyon enerjisi ile aktive edilir ve ışığın yokluğunda diyodun sızıntı akımıdır. E_A, dominant rekombinasyon mekanizmasının enerjisidir. I_o, referans akım olarak adlandırılır ve sadece zayıf şekilde sıcaklığa bağlıdır. Ters doyma akımı (I_o), ters bias bölgesinde p-n eklem boyunca taşıyıcı sızıntılarının bir ölçüsüdür. Bu sızıntı, eklemin her iki tarafındaki nötr bölgelerde taşıyıcı rekombinasyonunun sonucudur. Denklem 2.4 ile ifade edilen I_o, ters doymuş akım, difusyon katsayısı *(D)*, difusyon uzunluğu (*L*), taşıyıcı yaşam süresi (τ), n_i, gerçek taşıyıcı konsantrasyonu gibi malzeme parametrelerini içerdiği için çok önemlidir.

$$I_o = qA\left(\frac{D_n n_i^2}{L_n N_A} + \frac{D_p n_i^2}{L_p N_D}\right) \quad \textbf{(2.4)}$$

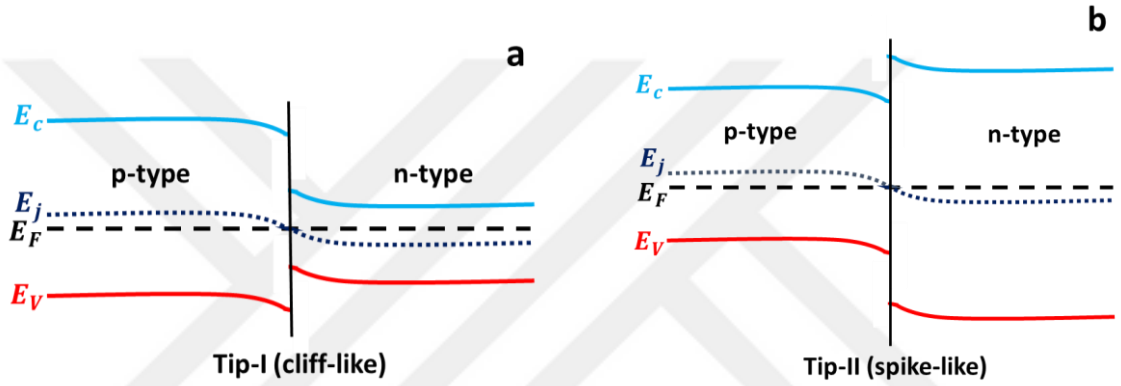
Diyodun ideallite faktörü (n) ise, diyodun, ideal diyot denklemini ne kadar yakından izlediğinin ölçüsüdür. İdeality faktörü n, bir diyodun I-V karakteristiğinin eğiminden elde edilir, $1<n<2$ aralığında bir değer alır ve bu değer genellikle akım azaldıkça artar. Diğer bir deyişle, n parametresinin farklı değerlerde olması, spesifik bir rekombinasyon mekanizmasının baskın olduğunu gösterir. Böylece idealite faktörünün değişimi, güneş hücrelerinde rekombinasyon türünün değerlendirilmesine izin verir. p-n eklemindeki ileri akım, eklemin nötr bölgelerine enjekte edilen azınlık taşıyıcılarının difus etmesi ile baskın durumdadır. Bu tip akım, '1' idealite faktörünü verir. İç Fermi seviyesinin yakınında bulunan rekombinasyon merkezlerinin aracılık ettiği SCR bölgesindeki taşıyıcıların rekombinasyonu, '2' ideallitiy faktörüne sebep olur (Shah ve ark., 2003). Gerçekte, kusurlar rekombinasyon sürecini yönlendirir ve daha fazla kusur, daha fazla uzay yük rekombinasyonuna yol açar. Herhangi bir kusur yoksa, toplam diyot akımı, difusyon akımı olur ve '*n'* değeri, '1' olup diyot ideal hal alır. Daha fazla kusur, '*n'* değerini '2' ye çıkartır (ideal olmayan durum). Heteroeklemlerde, bariyer boyunca tünelleme olayı '2' den büyük '*n*' değerlerine yol açabilir. Ayrıca, idealite faktörünün '1' değerinden büyük olması, güneş hücresinin doldurma faktörü (FF) değerini azaltır.

2.1.3. Heteroeklem Güneş Hücresinde Band Hizalanması

Heteroeklem güneş hücrelerinin elektriksel geçiş özellikleri, yarı-iletken ara yüzeydeki band kaymasından büyük ölçüde etkilenir. Ara yüzeydeki band aralığı farkı, valans band kayması (ΔE_v) ve iletim band kaymasına (ΔE_c) ayrılmıştır (https://courses.cit.cornell.edu/ece533/Lectures/handout2.pdf). p ve n tipi yarı-iletkenlerin bant sınırlarının göreceli konumları, yük taşıyıcıların deplasyon bölgesini geçme kabiliyetini önemli ölçüde etkiler, yüklerin ayrılmasına yardımcı olur veya engeller.

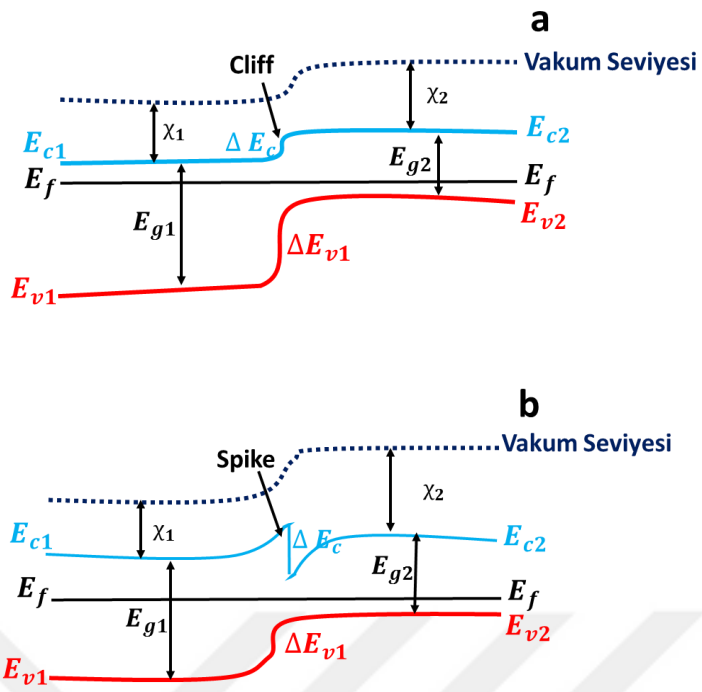
Heteroeklemin iki tarafındaki iki yarı-iletkenin vakum seviyeleri aynı hizada olmalıdır. Elektron affinitesi (χ), iletim bandının alt sınırı ve yarı-iletkenin vakum seviyesi arasındaki enerji farkını verir. Band aralığı (E_g), iletim bandının alt sınırı ve valans bandının üst sınırı arasındaki enerji farkını verir. $\chi 1$ ve $\chi 2$ arasındaki elektron

affinetisi arasındaki farka bağlı olarak, tip I ve ya tip II heteroeklem arayüzleri oluşur (Margaritondo, 2008). Şekil 2.6 ile gösterildiği gibi, soğurucu tabakanın minimum iletim bandı (CBM), tampon tabakanın minimum iletim bandının yukarı seviyesinde ve soğurucu tabakanın maksimum valans bandı (VBM), tampon tabakanın maksimum valans bandının aşağı seviyesinde ise band hizalanması tip I olarak kurulur. Diğer bir elde, soğurucu tabaka için CBM ve VBM seviyeleri, tampon tabakanın CBM ve VBM seviyelerinin aşağısında ise, band hizalanması tip II 'deki gibi kurulur. Tip-II 'deki eklemler, fotovoltaik cihazlar için en iyisidir, çünkü her iki yük taşıyıcısı bir enerji bariyeri ile karşı karşıya gelmeden yük ayrılmasını teşvik etmektedir.



Şekil 2. 6. p-n eklemin farklı bant hizalanma tipleri

Şekil 2.7 ile gösterildiği gibi bant kaymasının yönüne bağlı olarak, arayüzeyde "spike" (sivri) veya "cliff" (uçurum) yapılar oluşur. n-tipi yarı-iletkenin iletim bant sınırının, p-tipi malzemeninkinden daha yüksek olması durumunda, iletim bant ofsetinin (CBO) 'spike-like' olduğu kabul edilir ve elektronlar p-tipi yarıiletkenden n-tipi yarı-iletkene hareket ederken bir enerji bariyeri ile karşı karşıya kalırlar. Bununla birlikte, n-tipi yarı-iletkenin iletim band sınırının p-tipi yarı-iletkenin iletim band sınırından düşük olması durumunda, iletim bant ofsetinin 'cliff-like' olduğu kabul edilir ve elektronlar p-tipi yarı-iletkenden n-tipi yarıiletkene kolayca geçebilir. Eğer bant kayması bir cliff oluşturuyorsa, çoğunluk taşıyıcıların ara yüzey rekambinasyon ihtimali artar ve soğurucunun Eg/q değerinden daha küçük biasta düz bant şartı başarılır (Andrade-Arvizu ve ark., 2015). Sonuç olarak, bariyer yüksekliği olmadığı için hücrenin çıkış voltajı sınırlı kalır.

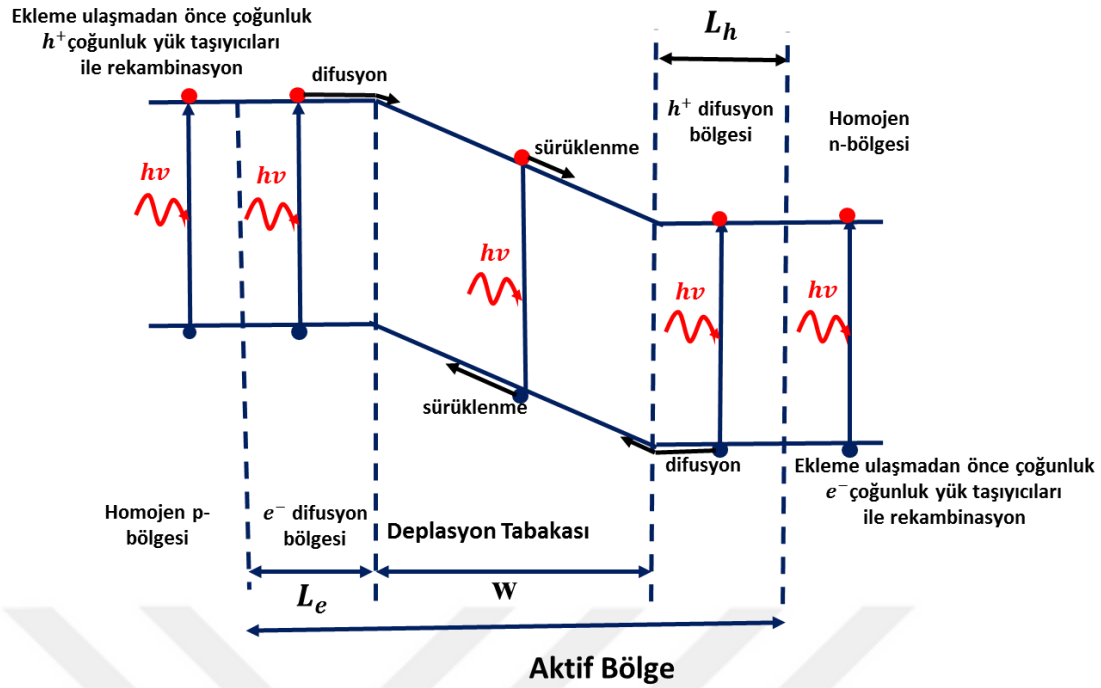


Şekil 2. 7. p-n eklemin bant hizalanmasında cliff ve spike oluşumları

2.1.4. Fotovoltaik Etki

Bir güneş hücre yapısı, üzerine gelen fotonların soğurulması sonucunda içerisinde elektron-deşik çiftlerinin oluştuğu soğurucu yarı-iletkenden oluşmaktadır. Eğer gelen ışık yeterli enerjiye sahipse, soğurucu yarı-iletken malzemenin kimyasal bağlarının bir kısmını kırar. Yani, değerlik bandından iletim bandına bir elektronu uyarır. Yarı-iletken malzemede, soğurma koşulları tamamen malzemenin bant aralığına ve foton enerjisine dayanmaktadır (Katzman, 2015; Yazici ve ark., 2015).

Bir p-n diyot yapısı ışığa maruz kaldığında, soğurucu yarı-iletkenin (p-tipi yarı-iletken) band aralığı değerininkinden daha yüksek enerjideki fotonlar, elektron-deşik çifti oluşturmak için elektronları valans bandından iletim bandına uyarır ve geride bir deşik bırakır. Elektronlar, elektrik alanının etkisi altında n-tipi yarı-iletken bölgesine doğru, deşikler ise p-tipi yarı-iletken bölgesine doğru kolayca sürüklenebilir ve bu sürüklenme akımı elektrik akımını üretir.



Şekil 2. 8. Işık altında p-n eklem oluşumu

p-tipi yarı-iletkenlerde çoğunluk taşıyıcı olan deşiklerden dolayı, iletim bandındaki serbest elektron sayısı daha düşüktür ve Fermi seviyesi valans bandına yakındır. n-tipi yarıiletken içindeki serbest elektronlar çoğunluk taşıyıcılarıdır ve Fermi seviyesi iletim bandına yakındır. n-tipi yarı iletken ile p-tipi yarı-iletken bir araya getirildiğinde, denge durumundaki Fermi seviyeleri tutarlı olur. Şekil 2.8 ile gösterildiği gibi, ışık altında valans bandındaki elektronlar iletim bandına uyarılır ve valans bandında bir deşik bırakılır. İletim bandındaki elektronlar düşük enerji terminaline doğru hareket ederken, valans bandındaki deşikler yüksek enerji terminaline doğru hareket eder ve böylece elektrik akımı üretilmiş olur. Bu duruma ek olarak, deplasyon bölgesinin içinde ya da bu bölgeye çok yakın bölgede soğurulan fotonlar, bir elektrik akımı üretmek için mevcut olan serbest yük taşıyıcılarını (elektron-deşik çiftlerini) üretirler. Deplasyon bölgesinde oluşan elektriksel alan, elektronları n-tipi yarı-iletken tarafa sürükler ve deşikler p-tipi yarı-iletken tarafa sürüklenirler. Yarı nötr bölgede oluşturulan taşıyıcılar arasında, kendi difusyon uzunluğu içinde olanlar eklem bölgesine ulaşırlar ve diğer tarafa çekilirler. Sadece azınlık taşıyıcıları enerji açısından 'yukarıdan aşağıya' gitmeleri gerektiği için eklemlerden geçeceklerdir. Elektronlar p-tipi yarı-iletkenden n-tipi yarı-iletkene geçerken, deşikler n-tipi yarı-iletkenden p-tipi yarı-iletkene doğru akar. Bu yolla, n-tipi yarı-iletkenin kenarında negatif yük, p-tipi yarı-iletkenin kenarında pozitif yükte net artış sağlanır. Üzerine düşen ışık nedeniyle p-

n eklem boyunca potansiyel oluşum sağlanır (V) ve bu durum fotovoltaik etki olarak bilinir. Aygıtın önündeki ve arkasındaki kontaklar, bu yük taşıyıcılarını toplar ve bunun sonucunda elektrik akım meydana gelir. Aydınlatma altındaki akımın akış yönü, n-tipi yarı-iletkenden p-tipi yarı-iletkene doğrudur. Bu akım, ışık üretimli akım (I_L) olarak bilinir. Güneş hücresinde oluşan akım, birkaç faktörle belirlenir ve ideal bir akım,

$$I = I_o \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT} - 1\right)\right] - I_L \quad \textbf{(2.5)}$$

denklem (2.5) ile ifade edilir (Sze, 2008). Burada, I_o; diyotun ters akımı, q; yük, V; hücrenin voltajı, k; Boltzman sabiti, T; sıcaklık, I_{ph}; hücrenin aydınlanması ile üretilen fotoakımdır. Denklem 2.5 ifadesine göre, aygıtın içerisinde voltaj sıfır olduğu noktada, üstel terim sıfır olması ile açık devre akımı (I), I_L değerine eşit olur. Tipik olarak, I_L, güneş hücresinin karakterizasyonunda çok önemli rol oynar. Foto oluşumlu akım I_L,

$$I_L = qG(L_n + W + L_p) \quad \textbf{(2.6)}$$

denklem 2.6 ile verilir. *G*, foto oluşum oranı, *L*; yarıiletken içindeki yüklerin difusyon uzunluğu ve W; deplasyon genişliğidir. Oluşum oranı, güneş hücresinin maruz kaldığı aydınlatmanın yoğunluğuna göre belirlenir. Yüklerin difusyon uzunlukları *L*,

$$L_n = \sqrt{D_n \tau_n} \quad \textbf{(2.7)}$$

ve

$$L_p = \sqrt{D_p \tau_p} \quad \textbf{(2.8)}$$

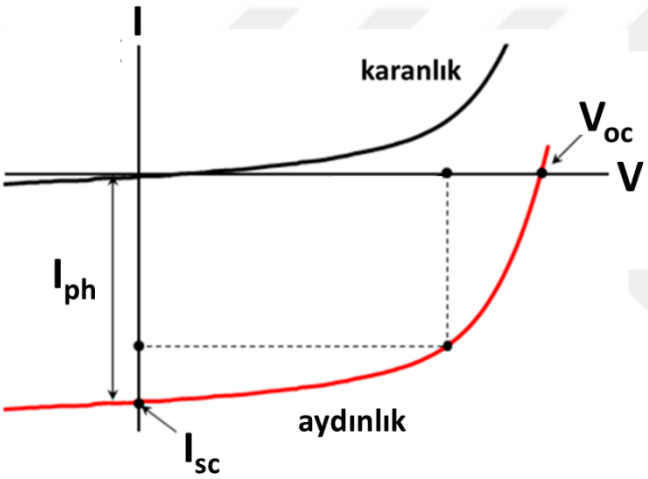
denklemleri ile ifade edilirler. Denklem 2.7 ve 2.8 ifadelerine göre, n- ve p-tipi yarı-iletken içerisindeki yük taşıyıcılarının yaşam süreleri ve difusyon uzunluğunun artması ile foto oluşumlu akımda da artış sağlanır (Katzman, 2015).

2.1.5. Güneş Hücresinin Karakteristik Parametreleri

Güneş hücresi parametrelerini çıkış akımı ve gerilimi ile ilişkilendiren güneş hücresinin karakteristik denklemi

$$I = I_L - I_o\left(e^{\frac{q(V+IR_S)}{nkT}} - 1\right) - \frac{V+IR_S}{R_{sh}} \qquad \textbf{(2.9)}$$

ile ifade edilir. Burada R_{sh}; shunt direnci ve R_s; seri dirençtir. R_{sh}, R_s, n ve I_o hücrenin diyot parametreleri olarak tanımlanır (Khan ve ark., 2009).



Şekil 2. 9. Diyotun karanlık ve aydınlık şartlardaki I-V grafiği

Şekil 2.9 ile bir güneş hücresinin karanlık ve aydınlık ortamdaki I-V karakterisitiği gösterilmektedir. Karanlık ortamda, güneş hücresi bir diyot gibi davranır ve ileri bias bölgesinde deplasyon bölgesi çok düşük direnç göstererek akım artışına sebep olur. Güneş hücresi ışığa maruz kaldığında, fotoakım, karanlık eğrinin I_L miktarı kadar aşağı doğru kaymasına neden olur. Güneş hücresi kısa devre olduğunda, yani cihaza uygulanan gerilim sıfırken ($V=0$), maksimum akım sağlanır ve bu akım, kısa devre akımı (I_{sc}) olarak adlandırılır. Güneş hücre malzemesinin optik özellikleri (bant aralığı, soğurma katsayısı&yansıma katsayısı), ışığın yoğunluğu, p-n ekleminin kalınlığı, yük toplanma olasılığı gibi faktörler I_{sc} akım değerini etkilemektedir. Aynı zamanda I_{sc}, azınlık taşıyıcıların yaşam süresi ve yüzey pasivasyonuna bağlı olan güneş hücresindeki yük toplanma olasılığına da bağlıdır. Ayrıca, soğurucu malzemenin band aralığı, güneş hücresinin I_{sc} üzerinde büyük etkiye sahiptir. Yüksek band aralıklı bir

malzeme, düşük band aralıklı bir malzemeye kıyasla daha az sayıda foton soğurur. Dolayısıyla, I_{sc}, bant aralığı enerjisindeki azalma ile artar.

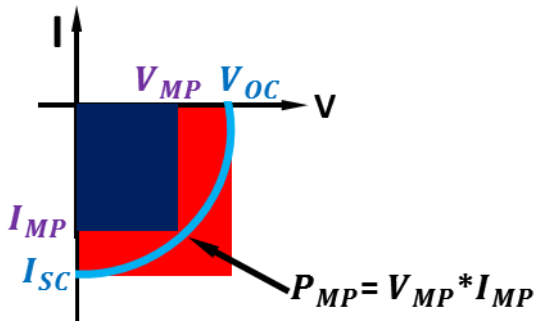
Devredeki yükün yani akımın sıfır olduğu noktada (I=0) ise, açık terminal voltajı sağlanır. Bu voltaj, açık devre voltajı (V_{oc}) olarak adlandırılır:

$$V_{oc} = \frac{nkT}{q} \ln(\frac{I_L}{I_o} + 1) \quad \textbf{(2.10)}$$

V_{oc}, açık devre voltajı, güneş hücresinden sağlanabilen maksimum voltajdır. V_{oc}, ışık kaynaklı akım nedeniyle p-n ekleminin ileri bias miktarına karşılık gelir. V_{oc} voltaj noktasında, I_{ph} değeri p-n eklem diyodunun ileri bias difüzyon akımına eşit ve zıt yöndedir (I_{sc}=-I_L). Yüksek V_{oc} için, I_o doyum akımı düşük olmalıdır. Burada, I_o doyma akımı güneş hücresindeki rekombinasyona (elektron-deşik çiftinin birleşme durumu) bağlı olduğundan, V_{oc} aslında cihazdaki rekombinasyon miktarının bir ölçüsüdür. Rekambinasyon oranı, termal dengedeki rekambinasyon oranına eşit olduğunda, I_o akımının en düşük değeri elde edilir. Ayrıca, V_{oc} değeri denklem 2.10 içinde yeniden formülize edilerek aşağıdaki denklem 2.11 ile ifade edilir:

$$V_{oc} = \frac{E_q}{q} - \frac{nkT}{q} \ln\left(\frac{I_L}{I_o}\right) \quad \textbf{(2.11)}$$

Burada E_q, p-tipi (http://www.superstrate.net/pv/limit/limit.html) yarı-iletkenin bant aralığıdır. Denklem 2.11 ile ifade edildiği gibi, güneş hücresinin V_{oc} değeri aynı zamanda soğurucu yarı-iletkenin bant aralığına bağlıdır. Yarı-iletkenin band aralığının büyük olması, V_{oc} değerinin de büyük olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2. 10. Güneş hücresinin I-V grafiği üzerindeki FF 'nün gösterimi

Güneş hücresinin maksimum güç çıkışı, maksimum güç noktasında (MPP) elde edilir. Maksimum gücün ($P_{MP}=V_{MP}.I_{MP}$) üretime (V_{oc}. I_{sc}) oranı doldurma faktörü (FF) olarak adlandırılır. Maksimum güç (P_{MP}), Şekil 2.10 'daki I-V grafiği üzerinde mavi renkli alanı, açık devre voltajı ile kısa devre akımının çarpımı (üretim) kırmızı renkli alanı temsil eder. Bu iki alanın oranına eşit olan doldurma faktörü

$$FF = \frac{V_{MP}I_{MP}}{V_{OC}I_{SC}} \tag{2.12}$$

formülü ile ifade edilir.

Güneş hücresinin güç dönüşüm verimi ise, güneş hücrelerinin performansını karşılaştırmak için en sık kullanılan parametredir. Güç dönüşüm verimi, güneş hücresinin maksimum gücünün ($V_{MP}\times I_{MP}$), gelen ışığın gücü ile hücrenin aktif alanın çarpımına ($P_L\times A$) oranı olarak ifade edilir. Gelen ışığın elektrik enerjisine dönüştürülen oranını belirler ve aşağıdaki eşitlik ile ifade edilir:

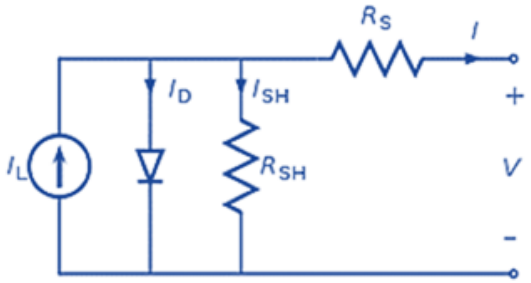
$$\eta = \frac{V_{MP}I_{MP}}{P_L x A} = \frac{FF\, I_{SC}V_{OC}}{P_L x A} \tag{2.13}$$

Güç dönüşüm verimi, güneş hücresinin gelen ışığın gücüne ve kendi aktif alanına bağlı olarak maksimum çalışma performansını göstermektedir.

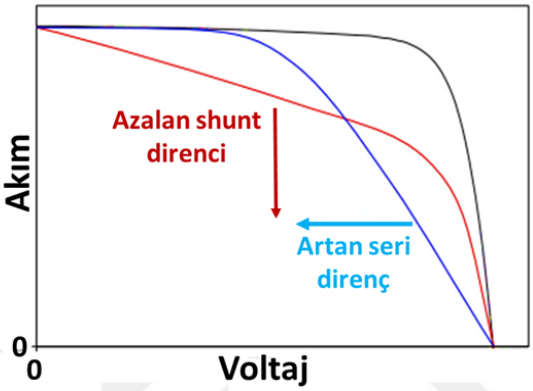
2.1.6. Güneş Hücresindeki Kayıplar

Güneş hücresi içerisinde var olan shunt ve seri dirençler, güneş hücresini ideal olmayan bir yapıya dönüştürürler. Bu iki tür dirençten kaynaklanan kayıplara omik kayıp denir ve güneş hücresi içinde meydana gelen elektrik kayıplarına aittir. Seri direnç (R_s), ohmik olmayan eklemlerin oluşmasından dolayı, metal kontaklarda ve hücrenin çeşitli katmanları arasındaki ara yüzey noktalarında bulunmaktadır. R_s varyasyonu, esas olarak ön ve arka kontakların dirençlerinden ve farklı ince film katmanların ara yüzündeki dirençten etkilenmektedir. Seri direnç; yarı-iletken ince film ile metal kontaklar arasındaki kontak direnç, metal kontaklardaki omik direnç, yarıiletken ince filmdeki omik direnç (katmanın tabaka direnci ve tabakanın hacim direnci) gibi güneş hücresindeki bireysel dirençleri içermektedir. Yüksek değerdeki R_s;

I_{sc} ve FF üzerinde olumsuz etkiye sahiptir. R_s değerinin küçük olması, güneş hücresinin performansını iyileştiren bir faktördür. İdeal olmayan güneş hücresi devresi ve devre üzerindeki parazittik dirençler Şekil 2.11 ile gösterilmektedir (Green ve ark., 2018).



Şekil 2. 11. Parazittik dirençleri içeren güneş hücresinin elektrik devresi ve I-V grafiği



Şekil 2. 12. R_s ve R_{sh} dirençlerinin, ışık altındaki bir güneş hücresinin akım-gerilim davranışı üzerindeki etkisi

R_{sh}, shunt direnci, akım için alternatif yolların (özellikle kısa devreler) bir modelidir. Shunt direnci (paralel direnç olarak da adlandırılırlar), güneş hücresinin kenarlarında ve p-n ekleminin bileşimindeki bozukluklardan kaynaklı taşıyıcı sızıntısını ifade eder. R_{sh}, polikristal yarı-iletkenlerin tanecik sınırları içerisinde ve potansiyel sızıntı yollarında yer alır. R_{sh} varyasyonları, katkılı bölgeler ve metal kontaklar arasındaki mükemmel olmayan bir ara yüzeye ve QNR içindeki kusurlar içinde yeniden birleşmelere dayandırılmaktadır. Finger kontak ya da şeffaf elektrotlar ile p-tipi yarı-iletken tabakası arasındaki bir temas, sızıntı akımlara veya p-n eklemin bozulmasına yol açabilir ve bu durum kısa devreye neden olur. Düşük shunt direnci, ışık kaynaklı akım için alternatif bir akım yolu sağlayarak güneş hücrelerindeki güç kayıplarına neden olur. Çok düşük şant direnci, V_{oc} ve FF değerlerinde önemli bir düşüşe sebep olur. Sonuç olarak, ideal bir güneş hücresinde R_s değeri sıfır, R_{sh} değeri ise sonsuz aralıkta olmalıdır (Maxwell, 2010).

2.1.6.1. Güneş Hücresindeki Optik Kayıplar

Güneş hücrelerinde soğurulan fotonların ürettiği elektron deşik çiftlerinin toplanması için, p-n heteroeklem yapıya üst ve alt kontaklar dahil edilmelidir. Alt kontak, anod olarak işlev görür ve ayrıca, hücrenin verimini arttırmak için soğurucu tabaka boyunca nüfuz eden fotonları yansıtmaya da hizmet eder. Üst kontak katot görevi görür ve hücrenin üstüne yerleştirilir. Güneş hücresi ışığa maruz kaldığında, gelen ışığın bir kısmı, ön yüzeyin belirli bölümünü gölgeleyen metal kontaklar tarafından yansıtılır ve bu durum hücre içerisinde elektron-deşik çiftlerinin oluşturulmasını bir miktar engeller. Bu probleme çözüm sağlamak için, üst kontağın gölgelendirmesi azaltılmalı ve daha ince metal kontak kullanılmalıdır. Ancak kontağın enine kesit alanındaki azalma, üst kontak fingerın direncini arttırırken güneş hücresinin veriminin azalmasına sebep olur. Bu nedenle, hücrenin verimini maksimize etmek için tüm bu faktörlerin dengelenmesi gerekir. Güneş hücresinin oluşturduğu enerjiyi verimli bir şekilde üretime çevirmek için güneş hücresinin üst alanının ortalama %10 oranı kaplı olacak şekilde üst finger kontak kaplanmalıdır.

2.2. Cu_2ZnSnS_4 Güneş Hücresi

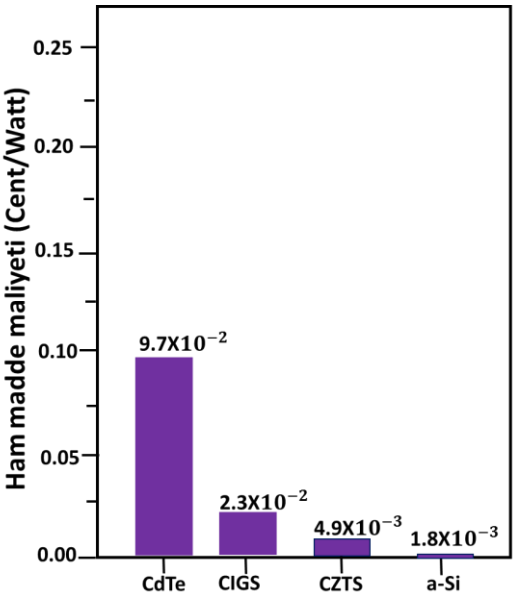
Günümüzde ticari olarak satılan ince film güneş hücrelerinde, CdTe ince filmde Cd malzemesinin toksik olmasından, CIGS ve CdTe ince filmlerinde In ve Te hammaddelerinin eksikliğinden ve a-Si güneş hücrelerinin düşük veriminden dolayı fotovoltaik alanda büyük sıkıntılar yaşanmaktadır. Bu probleme çözüm olarak, Cu_2ZnSnS_4 malzemesi; toksik olmayan, yerküre üzerinde bol miktarda bulunan ve düşük maliyetli hammaddelerden oluşması ve yüksek soğurma katsayısına sahip olması gibi özelliklerinden dolayı oldukça dikkat çekici ve potansiyel sahibi bir malzeme olarak görülmektedir. Bu bağlamda, bu doktora tez çalışmasında CZTS ince filmler büyütülmüş, CZTS ince filmlere dayalı CZTS diyot ve güneş hücre yapıların üretimi gerçekleştirilmiştir. Üretilen CZTS güneş hücre yapılarının daha iyi anlaşılması ve kavranması amacıyla, Bölüm 2.2. de, CZTS malzemesinin kristal ve optik yapısı ile CZTS güneş hücresinin katmanları anlatılacaktır.

2.2.1. CZTS İnce Film Güneş Hücresinin Tarihçesi

CZTS güneş hücresinin öncüleri olan Ito ve Katagiri, 1988 yılında Atom Beam Sputtering metotu ile CZTS heteroeklem güneş hücresini üretmişler ve %0.66 verim elde etmişlerdir (Ito ve Nakazawa, 1988). Katagiri, gelecekteki CZTS çalışmaları için üç önemli trenti belirlemiştir: *i*) CZTS güneş hücreleri için CIGS cihaz yapısını yeniden üretmek, *ii*) Cu-fakiri ve Zn zengini CZTS ince film üretmek *iii*) CZTS ince filmin S-içeren atmosferde oluşturmak. Bu malzemenin soğurucu tabaka olarak geliştirilmesine yönelik yapılan birçok araştırma ve çalışmalar, CZTS güneş hücresi performansının hızlı ve sürekli olarak iyileşmesini sağlamıştır. 2008 yılında, Katagiri'nin yönettiği Japon grubu tarafından co-sputtering tekniği ile deposit edilen CZTS ince film ile %6.7 oranında verim rapor edilmiştir (Katagiri ve ark., 2008). 2011 yılında, IBM grubu co-evoporated yöntemi ile CZTS güneş hücresi üreterek %8.4 verim elde etmiştir (Shin ve ark., 2013). 2011 ve 2012 yılları arasında Solar Frontier, vakuma depositiona dayalı CZTS alt modüller ile verimin %6.2 (Hiroi ve ark., 2011) oranından %8.6 (Sugimoto ve ark., 2012) oranına çıkarıldığını rapor etmiştir. 2013 yılında NREL de yapılan ölçümler sonuncunda CZTS güneş hücresi %11 oranıyla en yüksek verime ulaşılmıştır (Green ve ark., 2018). Ayrıca, PLD tekniği ile üretilen CZTS güneş hücresinde ise en yüksek %5.2 oranında en yüksek verim değeri elde edilmiştir (Cazzaniga ve ark., 2017).

2.2.2. CZTS Chalcogenide Malzemenin Özellikleri

Son zamanlarda, ince film güneş hücrelerinde ve termoelektrik güç jeneratörlerinde iyi bir soğurucu tabaka olarak kullanmak üzere dört bileşenli yarı-iletken olan CZTS malzemesi üzerinde önemli çalışmalar yapılmıştır. CZTS, doğrudan bant aralığı (~1.5 eV), yüksek optik absorpsiyon katsayısı (> 10^{-4} cm^{-1}), düşük ısı iletkenliği vb. gibi nitelikli fiziksel özelliklere sahiptir. CZTS, CIGS yapısı ile de çok benzer özelliklere sahiptir. CIGS içerisindeki In ve Ga atomları ile Zn ve Sn atomlarının izoelektronik olarak yer değiştirmesiyle CZTS elde edilebilmektedir. Teorik hesaplamalar, CZTS yapısının birkaç mikrometre katmanına sahip ince film güneş hücreleri için %32.4 (Tang ve ark., 2013) gibi yüksek bir dönüşüm verimliliğinin mümkün olduğunu göstermiştir. Wadia ve ark. mevcut PV teknolojileri ve ortaya konulan yeni ve ileri PV teknolojileri için minimum hammadde maliyetini hesaplamıştır (Şekil 2.13) (Rajeshmon ve Vijayakumar, 2013). CZTS yapısının PV teknolojisi için hammadde maliyeti, ikinci nesil güneş hücreleri arasında oldukça düşük bir seviyededir.



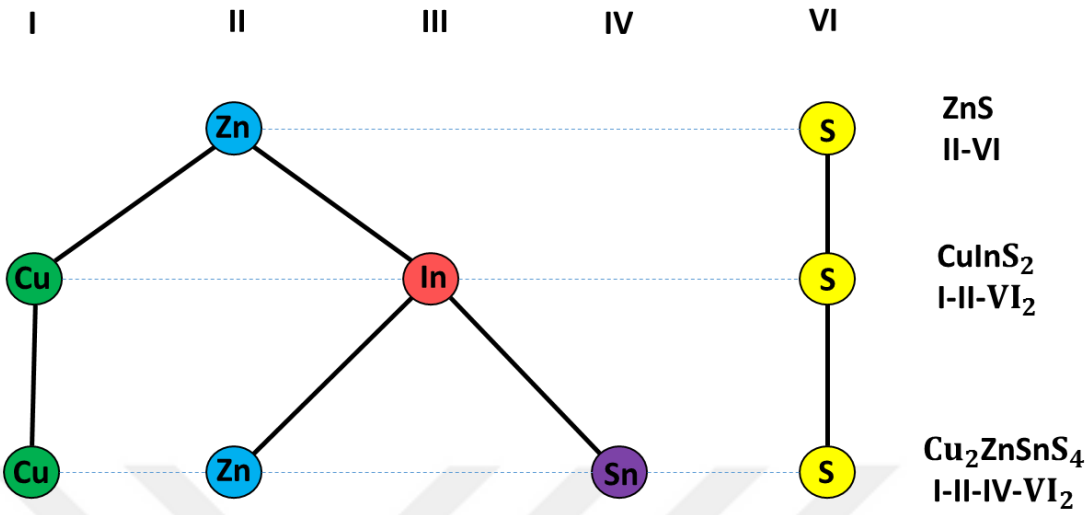
Şekil 2. 13. İkinci nesil fotovoltaik malzemeler için minimum maliyet (Cent / Watt).

2.2.2.1. CZTS Kristal Yapısı

Kristalografik olarak, CZTS malzemesi, stanit ve kesterit olarak adlandırılan iki ana yapıya sahiptir. Bu iki yapı, 'Cu' ve 'Zn' atomlarının farklı düzenlemeleri dışında benzerdir (Şekil 2.15). Kesterit ve stannit yapı arasındaki tek fark, katyon alt kafesin farklı sıralanmasıdır. Bununla birlikte, CZTS malzemesi genel olarak kesterit fazında ortaya çıkmaktadır, çünkü stannit tipine kıyasla termodinamik olarak daha kararlıdır (Schorr, 2007; Maeda ve ark., 2009). CZTS genel olarak, tetragonal kristal sistemine ait olan kesterit tipi yapıda kristalleşir. Bu malzeme için yaygın olarak gözlemlenen X-ışını kırınım pikleri, (*112*), (*200*), (*220*) ve (*312*) kafes düzlemlerine karşılık gelir ve (*112*) boyunca gerçekleşen yönelim tercih edilen kafes düzlemidir (Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019). Stokiyometrik çok bileşenli yarı iletkenlerin oluşumu, tüm değerlik durumun muhafaza edildiği ve bileşiğin nötr olarak kaldığı bir dizi katyon mutasyonlarını içeren ardışık bir süreç olarak düşünülebilir. Kuaterner bileşiği olan Cu_2ZnSnS_4 yapısı, S^{2-} anyonunu sabit tutarak ve Zn^{+2} katyonunu, Cu^{+1} ve Sn^{+4} katyonları ile yer değiştirip, kristalde yük nötralliğini sağlayan nispi miktarlarda Çinko-Blent (ZnS) yapısından türetilmektedir (Hongxia, 2011; Song ve ark., 2014).

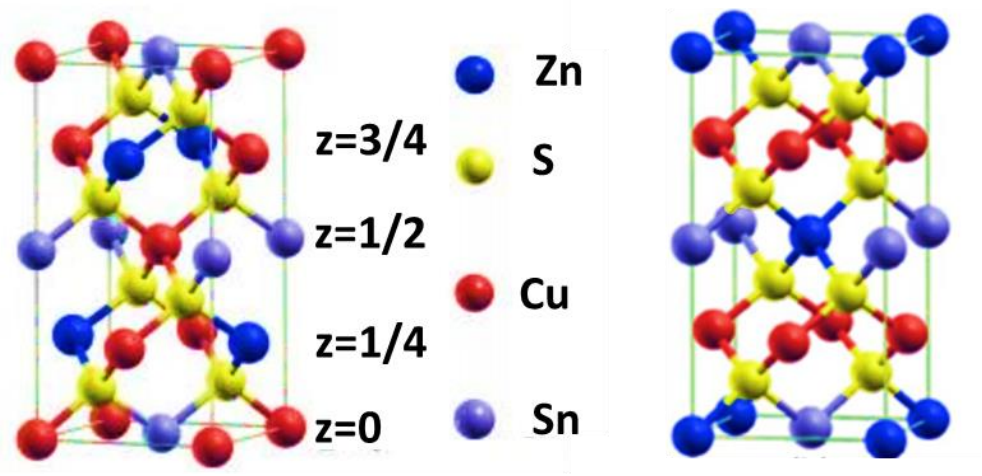
Grup-II 'den iki atom, grup-I ve grup-III 'den birer atom ile yer değiştirmesi durumunda, Cu bazlı kalkopirit $CuInS_2$ (CIS) gibi (I-III-VI_2) yarı-iletken malzemesi elde edilebilmektedir. Bu kalkopirit yapı içindeki In atomlarının yarısı Zn gibi grup-II

atomları ve diğer yarısı Sn gibi grup-IV atomları ile yer değiştirilerek Cu_2ZnSnS_4 malzemesi oluşturulmaktadır (Şekil 2.14).



Şekil 2. 14. Kuaterner CZTS bileşiğinin ikili ve üçlü bileşiklerden türetilmesi

Bir yarı-iletkenin kristal yapısı, genel olarak kafes içinde belirli bölgeleri işgal eden atomların (/iyonların) ve kafesin bir kombinasyonu olarak ifade edilebilir. Bu bölgeler, kristalografik birim hücresini tanımlayan bir koordinat sistemi ile ilişkili atomik koordinatlarla (x, y, z) belirtilir. Kesterite ve stanite CZTS yapısına ait kristal yapılar Şekil 2.15 ile gösterilmektedir.



Şekil 2. 15. Kesterite ve Stannite tipi CZTS nin kristal yapısı

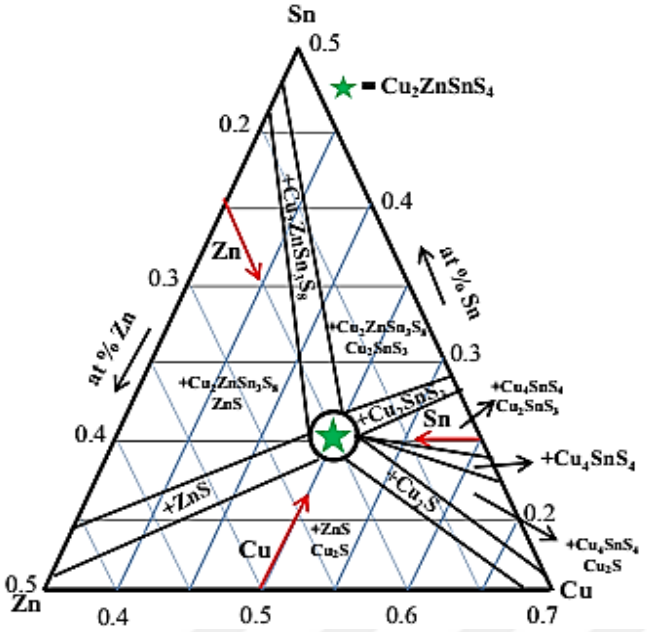
Birim hücre, kristal yapının en küçük yapı taşıdır. Z ile ifade edilen birim hücre, bileşiğin kimyasal bilgisinin yanı sıra yapının simetrisini de yansıtır. Kesterit tipi CZTS yapısı, sırasıyla z=0, ¼, ½ ve ¾ olarak karakterize edilen CuSn, CuZn, CuSn, CuZn değişken katyon tabakalarından oluşur. Böylece, bir Cu, Zn ile birlikte *2a* (0,0,0) bölgesini işgal eder ve geriye kalan Cu, *2c* (0, ½, ¼) ve 2d (0, ½ , ¾) hizasında

sıralanarak $l4^-$ uzay grubunu oluşturur. CZTS malzemesi için kafes sabitleri, a=0.54 nm ve c=1.09 nm dir. Stannite CZTS kristali için, ZnSn tabakası Cu_2 tabakaları ile yer değişir. Kesterit yapının negatif oluşum enerjisi stannit yapısından daha düşük olduğu için, kesterit yapısının, en kararlı CZTS fazı olduğu tespit edilmiştir (Yazici ve ark., 2015)

2.2.2.2. CZTS Yapısının Faz Diyagramı ve İntrinsic Kusurları

Yüksek kaliteli bir malzemenin elde edilmesi için tek fazlı bir kristalin sentezlenmesi gerekir. Bununla birlikte, Cu_2ZnSnS_4 gibi bir kuaterner bileşiğin faz kararlılığının kontrol edilmesi, bazı nedenlerden dolayı nispeten zordur: CZTS yapısı bağımsız olarak değiştirilebilen dört bileşen içermektedir. Stokiyometrik bileşimden küçük bir sapma, oluşan bileşikte CZTS yapısına ek olarak ilave ikili ve/veya üçlü ikincil fazların oluşmasına yol açabilmektedir. Bu fazlar, ZnS, SnS, SnS_2, CuS, Cu_2S ve Cu_2SnS_3 yapısını içermektedir. Scragg ve arkadaşları denge durumu için bir faz diyagramı geliştirmiştir. Şekil 2.16, Cu-Zn-Sn sisteminin üçlü faz diyagramını ifade etmekte olup, stokiyometrinin dar bölgesini ve oluşabilecek beklenen ikincil fazları göstermektedir (Abusnina, 2016).

Sitokiyometrik CZTS için, Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn ve S/metal oranları, bire eşit olmalıdır. Cu/(Zn+Sn) oranın 0.8-0.9 ve Zn/Sn oranının ise 1.2-1.3 olan Cu-fakiri ve Zn-zengini sitokiyometrik CZTS malzemeler için CZTS güneş hücrelerinin verimliliği en yüksek değere ulaşmıştır. Bu bileşendeki CZTS güneş hücrelerinde ZnS ikinci faz oluşumu görülebilmektedir ve bu faz, güneş hücrelinin aktif tabakasında yalıtkan bölgeler oluşturmaktadır. ZnS kendi konsantrasyonuna bağlı olarak, elektron-deşik çiftlerinin oluştuğu aktif bölgeyi küçültebilmektedir ve akım toplanmasını etkileyebilmektedir. Düşük iletkenliğinden dolayı, ZnS fazı güneş hücresinin V_{oc} değerini etkilemez ama seri direncin yükselmesine sebep olabilir.



Şekil 2 16. Cu-Zn-Sn sistemi için üçlü faz diyagramı ve beklenen ikincil fazlar

CZTS ince filmin tavlanması esnasında, yüksek sülfürüzasyon sıcaklığında meydana gelebilecek SnS fazının buharlaşması CZTS yapısının Cu zengini olmasını sağlamaktadır. Cu bakımından zengin olan CZTS yapısındaki tanecik büyümesi, Cu-zayıfı koşullarındakinden daha iyidir, ancak Cu/Sn>1 durumunda CuS ve Cu_2S fazların oluşması beklenmektedir. Bu fazlar kalgonit yapısına sahiptirler ve valans bandındaki deşiklerin yüksek konsantrasyonundan dolayı iyi metalik iletime sahip p-tipi bir yapı gösterirler. Yarı-iletken içindeki yüksek orandaki deşik sayısı, maksimum değerlik bandını azaltır ve bant aralığını artırır. Cu bakımından zengin CZTS ince filmler, $Cu_{Zn}+Sn_{Zn}$ (1.) ve $2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}$ (2.) gibi pasifleştirilmiş kusur kümelerinin oluşumunu kolaylaştırabilmektedir. Denklemdeki ilk ifade, CZTS yapısının band aralığında derin bir donör seviyesi üretirken, ikinci ifade CZTS yapısının band aralığını önemli ölçüde azaltabilmektedir (Abusnina, 2016).

Sn zengini CZTS ince filmlerde ise, SnS ve SnS_2 kalay sülfit fazları oluşabilmektedir. SnS bileşiği, optoelektronik ve PV alanlarında uygulanabilen bir yarı-iletkendir. SnS yapısı n- ve p-tipi iletken gibi davranırken, SnS_2 bileşiği n-tipi malzeme özelliği sergilemektedir. SnS fazından dolayı, p-tipi aktif katmanda içerisinde n-tipi yarı-iletkenlerin yüksek konsantrasyonu, ikinci bir diyot yapısı oluşturabilir ve yük toplanmasını engelleyerek kısa devre akım yoğunluğu ile doldurma faktörünü azaltabilir. Zn-fakiri CZTS bileşeninde, metalik karaktere sahip bir p-tipi yarı-iletken olan Cu_2SnS_3 (CTS) üçlü bir ikincil faz oluşabilir. 0.9 ile 1.3 eV band aralığına sahip

CTS, Cu_2S fazı gibi yüksek iletkenliğinden dolayı shunt direncini ve düşük band aralığından dolayı da V_{oc} değerini azaltabilir.

2.2.2.3. CZTS Yapısı İçersindeki Kusurlar

Yarı-iletkenlerdeki kusurlar, optik ve elektronik özelliklerini etkilemesi noktasında önemli role sahiptirler. Bu kusurlar, malzeme dopingini kontrol edebilir ve bant aralığını değiştirebilirler ve böylece güneş hücrelerinin rekombinasyon özellikleri ile güç dönüşüm verimlerini etkilerler. Bileşen atomlarının ikili veya üçlü bileşiklere oranla daha yüksek olmasından dolayı, CZTS, büyüme koşullarına ve stokiyometrinin varyasyonlarına bağlı olarak daha geniş bir olası kusur yelpazesine sahiptir. Bu kusurların çoğu, antisitler, boşluklar ya da interstital olabilirler ve band aralığın içeresinde derin ya da sığ konumlara yer alabilirler ve konsantrasyonları kendi oluşum enerjilerine bağlıdır. Özellikle, sığ seviye kusurları, azınlık ve çoğunluk taşıyıcı konsantrasyonlarını ve dolayısıyla iletkenliği etkileyebilirken, derin seviyedeki kusurlar, foto-oluşumlu elektron-deşik çiftleri için rekombinasyon merkezleri olarak rol alabilir.

Tablo 2. 1. CZTS nin bant aralığındaki intrinsic kusurların iyonlaşma seviyeleri(Walsh ve ark., 2012; BOSSON, 2018).

Kusurlar	***Donor/Akseptor***	***Kusuru seviyesi (eV)***	***Oluşum enerjisi (eV)***
Cu_{Zn}	Akseptor	0.15	-0.32
Cu_{Sn}	Akseptor	0.59	0.16
Zn_{Cu}	Donor	-0.11	2.42
Zn_{Sn}	Akseptor	0.28	0.22
Sn_{Cu}	Donor	-1.12	6.54
Sn_{Zn}	Donor	-1.00	4.01
V_{Cu}	Akseptor	0.03	0.21
V_{Zn}	Akseptor	0.26	0.39
V_{Sn}	Akseptor	0.90	1.77
V_S	Donor	-0.74	0.99
Cu_i	Donor	-0.10	3.13
Zn_i	Donor	-0.63	5.92
Sn_i	Donor	-0.76	8.11
S_i	Akseptor	?	?

Bazı yarı iletkenler (örneğin, Si ve GaAs), kristal yapılarının nokta kusurlarından arınmış durumda, iyi kontrol edilmiş şartlar altında üretilmekte olup ideal kristal yapıya sahiptir. Ancak çok bileşenli CZTS gibi kompleks yapılarda, olası nokta kusurların sayısı permütasyon nedenlerinden dolayı bozulabilir. Oldukça saf malzemelerin birinci sınıfları, orijinal atomların yerini almak için yabancı atomlar doping edilmedikçe intrinsik (içsel) yapıdadır ve Fermi seviyesi band aralığının ortasına

yakın yerdedir. Bu durumun tersine, ikinci sınıf malzeme genellikle, sentezlenmiş malzemede mevcut bulunan tüm nokta kusurlarının birleşik etkisinden dolayı, "doğal" p- veya n-tipi doping sergiler. Enerji olarak yakın olan akseptör (donör) kusurlar, valans (iletim) bandının sınırında yer alır. Bu kusurun hacim yoğunluğu ne kadar büyük olursa, valans bandına (yada iletim bandına) daha fazla serbest taşıyıcı eklenir ve Fermi seviyesinin aşağısına (yada yukarısına) doğru hareket ederek katkılı p-tipi (yada n-tipi) CZTS malzemezemesinin oluşmasına neden olur. CZTS yapısının band aralığındaki kusurların iyonlaşma enerji seviyeleri, Tablo 2.1 ile verilmektedir. Kusurların oluşum enerjileri, büyük ölçüde CZTS yapısının temel bileşimi tarafından belirlenmiştir.

CZTS yapısı içinde üç tip nokta kusurun oluşması mümkündür: antisit'ler, boşluklar (vacancy) ve interstitial'ler. *Antisite kusur,* kristal kafes içindeki Cu, Zn ve Sn gibi katyonlardan birinin, diğer iki katyonun olması gereken yerini işgal etmesidir. Bir boşluk, bir kristalin (dört elementten herhangi birinin) olması gereken kristal kafesteki boş bir alanıdır. *Interstitialler* ise, hatasız yapıda bulunan fazla atomlardır. Bu nokta kusurlar, genellikle kristal kafes içinde düzensizlik olarak adlandırılırlar.

CZTS bileşeninde, V_{Cu}, V_{Zn}, V_{Sn} ve V_S gibi boşluk (vacancy), Cu_{Zn}, Zn_{Cu}, Cu_{Sn}, Sn_{Cu}, Zn_{Sn} ve Sn_{Zn} gibi antisite kusurlar, Cu_i, Zn_i ve Sn_i gibi interstitial kusurların oluşumları gözlemlenebilmektedir. Bu kusurlar, band aralığında sığ veya derin seviyeler oluşturabilir, donör veya akseptor davranışını gösterebilir, tuzak veya rekombinasyon merkezi olarak rol oynayabilir ve böylece malzemezemenin opto-elektronik özelliklerini etkileyebilirler.

En düşük oluşum enerjisine sahip olan kusur, akseptor Cu_{Zn} kusurudur ve CZTS nin p-tipi iletkenlikte olmasını sağlar. Bu kusurun akseptor seviyesi nispeten derin olduğu için, yüksek konsanstrasyonda olması durumunda cihazlar üzerinde zararlı bir etkiye sahiptir. Bu durum, CZTS içindeki en önemli kayıp mekanizması olarak tespit edilen tuzak destekli rekombinasyona sebep olmaktadır. Daha düşük oluşum enerjilerine sahip akseptörler, Cu_{Sn} ve V_{Cu} dur. Genel olarak, V_s veya Zn_{Cu} gibi donör kusur seviyeleri daha yüksek oluşum enerjilerini gösterir. Dolayısıyla, Cu_{Zn} yapısının negatif oluşum enerjisi, CZTS yapısının her zaman p-tipi olduğunu açıklar. Ayrıca, Cu_{Zn} ve Zn_{Cu} kusurları genelde birlikte bulunurlar, deneysel olarak bildirilen en yaygın kusur türüdür ve cihaz performansını olumsuz yönde etkileyen en önemli faktörlerden

biridir. Zn_{Cu} antisit kusurlarının kendi başına, en sığ donör seviyelerinden birine sahip ve kendi içlerinde nispeten iyi huylu olduğu tahmin edilmiştir. Bununla birlikte, CZTS yapısında en sık görülen kristal bozukluk olan Cu_{Zn} kusurları ile birlikte bulunurlar. Zn_{Cu} kusurları, hem *2a* hem de *2c* kesterit kafes bölgelerinde oluşabilir ve oluşum enerjileri atom başına 0.02 eV değerinden daha az farklıdır. Ayrıca, Cu ve Zn periyodik tablodaki bitişik elementlerdir, yani benzer büyüklük ve kütleye sahiptirler. Bu nedenle, kristal yapı içerisinde birbirlerinin yerini alma girişiminde bulunurlar. Daha bilimsel olarak, CZTS yapısı, Cu/Zn katyon alt kafesindeki düzensizliğe eğilimlidir ve bu (Cu_{Zn} + Zn_{Cu}) kusur kümesinin çok yüksek bir yoğunlukta meydana geldiği anlamına gelir. Cu_{Sn}'in ise teorik olarak en zararlı antisit kusurlarından biri olduğu ifade edilmektedir. Çünkü en derin alıcı seviyelerinden birine sahiptir (Rey ve ark., 2014; Scragg ve ark., 2016). Zn_{Sn} antisit kusurları oldukça derin bir kusur seviyesine sahiptir, ancak bunun için hiçbir sebep belirtilmese de "iyi huylu" olarak rapor edilmiştir. Cu-fakiri ve Zn bakımından zengin CZTS bileşimleri ile en iyi fotovoltaik performans gerçekleşmektedir. Sn_{Cu} antisit kusurlarının, en derin donör seviyesine sahip oldukları için olumsuz etki gösterdikleri gözlemlenmiştir. Sn_{Zn} antisit kusurlarının ayrıca aşırı derin kusur seviyelerinde bulunmalarından dolayı zararlı olduğu bulunmuştur. Bununla birlikte, deneysel olarak Sn, stokiyometrik olarak doğru Sn içeriği için önemsiz bir bozukluk sergiler ve bu yüzden Sn_{Cu} ve Sn_{Zn} kusurları da nadiren görülmektedir (Abusnina, 2016).

V_{Cu} (bakır boşlukları), düşük oluşum enerjisine sahiptir ve kendi kusur seviyeleri bütün akseptörlerin en sığı olduğu için, yüksek verimli güneş hücreleri elde etmek amacıyla Cu_{Zn} kusurlarından daha avantajlıdır. Bu, bakır boşluğunun Cu_{Zn} antisitinden daha yaygın olduğu Cu-fakiri ve Zn bakımından zengin CZTS ile en iyi hücre verimlerinin elde edildiği gerçeğiyle doğrulanmaktadır. Çinko boşlukları, V_{Zn} nispeten derin bir kusur seviyesine sahiptir ve kolay bir şekilde oluşturulabilmektedir. Bu yüzden oluşumlarını en aza indirmeye özen gösterilmelidir. Kalay boşluğu, V_{Sn}, en derin alıcı seviyesine sahiptir ve bu kusurdan kaçınılmalıdır. Sülfür boşlukları, V_S'nin kararsız olduğu hesaplanmıştır, bu nedenle pratik olarak bir kusur seviyesine katkıda bulunmaz.

Bakır interstitial, Cu_i, göreceli olarak düşük bir kusur seviyesine sahiptir, ancak çok yüksek bir oluşum enerjisi vardır, bu yüzden önemli ölçüde gerçekleşmesi beklenmemektedir. Çinko interstitial, Zn_i, bakır interstitial malzemelerine göre çok

daha derin bir kusur seviyesine sahiptir, bu nedenle fotovoltaik performans için önemli ölçüde olumsuz etkiye sahiptir, fakat aynı zamanda çok yüksek bir oluşum enerjisine sahip olduğu için kayda değer etki yapacak şekilde oluşması beklenmemektedir. Kalay interstitial, Sni, çok derin bir kusur seviyesine sahiptir, bu yüzden de kaçınılması gereken bir kusurdur. Çok yüksek oluşum enerjileri, doğal olarak yaygın görülme ihtimallerini düşürmektedir. Sülfür interstitial, S_i 'nin değerlerini bulmak zordur ve dikkate alınacak bir kusur yapısı değildir.

2.2.2.4. Tanecik Sınırları

CIGS ve CdTe gibi CZTS yapısının, tek kristal formundan daha çok polikristal formunda daha verimli güneş hücreleri ürettiği tespit edilmiştir. Ancak genelde durum böyle değildir. Çünkü, ikinci faz ya da kusur gibi tuzaklar, tanecik sınırları içinde toplandığından ve rekombinasyon merkezleri biçiminde davranarak yük geçişleri için bir engel oluşturmaktadırlar. Polikristallin güneş hücrelerinin verimliliği bu nedenle genellikle soğurma tabakasındaki tanecik büyüklüğü ile artar. Bununla birlikte, CZTS içindeki tanecik sınırları içerisinde toplanan kusurlar ve safsızlıklar, yük taşıyıcılarını bu sınır içerisinde hapseder. Çoğunluk taşıyıcıları tuzaklayan kristal kusurlar ya da safsızlıklar, SCR ve tanecik sınır potansiyelin oluşmasına sebep olur. Bu tanecik sınır potansiyelin varlığı, SCR içinde bir elektrik alan kurar ve bu durum, tanecik sınırına doğru elektron akışına yardımcı olurken deşiklerin geri saçılmasına yol açar. Bu elektronların tutsak edilmesi ile deplasyon bölgesinin sınırında yük toplanması sınırlanır ve bu durum CZTS güneş hücresinin V_{oc}, J_{sc} ve FF değerlerini olumsuz yönde etkiler (Hongxia, 2011; Messei, 2016).

2.2.2.5. CZTS nin Elektronik Band Yapısı

CZTS yapısının teorik olarak olarak hesaplanmış band aralığı 1.47-1.64 eV civarındadır ve deneysel olarak belirlenen 1.5 eV bant aralığı ile oldukça uyumludur. Deneysel olarak, band aralığı optik iletim ölçümleri (malzeme-yöntem kısmında ifade edilecektir.) ya da güneş hücrelerindeki kuantum verim ölçümlerinden hesaplanmaktadır. Malzeme bileşenindeki değişimlere, farklı sıcaklıkta büyümeye, kalınlığa bağlı olarak 1.5 eV band aralığında sapmalar gerçekleşebilir. CZTS ince filmin kalınlığının artması ile ince film soğurganlığı artarken bant enerji aralığı azalmaktadır. Kalınlıktaki artış ile bant enerji aralığının değişmesi, ince film kristal

yapısındaki ve homojenliğindeki değişimden kaynaklanabilmektedir. Ayrıca, (Cu/(Zn+Sn)) oranındaki artış ile band enerji aralığı azalmaktadır. Özellik Cu element oranının yükselmesi CZTS içindeki tanecik boyutunu arttırır ve bant aralığını azaltır. Tavlama sıcaklığı ise, CZTS kristal yapısının gelişmesini ve ikinci fazların bastırılmasını sağlamaktadır. Dolayısıyla, tavlama sıcaklığındaki artış, band enerji aralığının küçülmesinde önemli bir faktördür. CZTS ince filmi oluşturan taneciklerin boyutundaki artış, tanecik sınırlarının azalmasını ve tanecik sınırları içindeki kusurların ve tuzakların pasifleştirilmesini sağlamaktadır. Bu durum neticesinde CZTS nin kristal yapısı gelişmekte ve bant enerji aralığı küçülmektedir.

2.2.2.6. CZTS Malzemesinin Elektriksel Özellikleri

CZTS malzemesinin oluşum enerjisinin teorik hesaplamaları ve CZTS içindeki bir dizi içsel nokta kusurlar ve kusur kompleksler için geçiş enerji seviyeleri, 'Cu' atomlarının 'Zn' atomlarının yerini aldığını gösterir (Cu_{Zn} antisite) ve bu durum p-tipi iletkenliğe sebep olur (Chen ve ark., 2010b). Cu_{Zn} kusurlar, 'Cu' boşluklarına kıyasla daha düşük oluşum enerjisine ve nispeten daha derin akseptör seviyesine sahiptir. Tüm donör kusurlar daha yüksek oluşum enerjisine sahiptir ve p tipi iletkenliğin deneysel doğrulanması ile tutarlıdır. Akseptör kusurlarının düşük oluşum enerjisi, CZTS içindeki n tipi dopingi zorlaştırır. CZTS ince filmlerin rapor edilmiş direnç değerleri, 10^{-3} ohm.cm ile 10^{1} ohm.cm aralığında değişmektedir ve en yüksek direnç değeri 10^{4} ohm.cm olarak rapor edilmiştir. Deşik konsantrasyonu 10^{16} cm^{-3} ile 10^{21} cm^{-3} aralığında değişmektedir (Rajeshmon ve Vijayakumar, 2013).

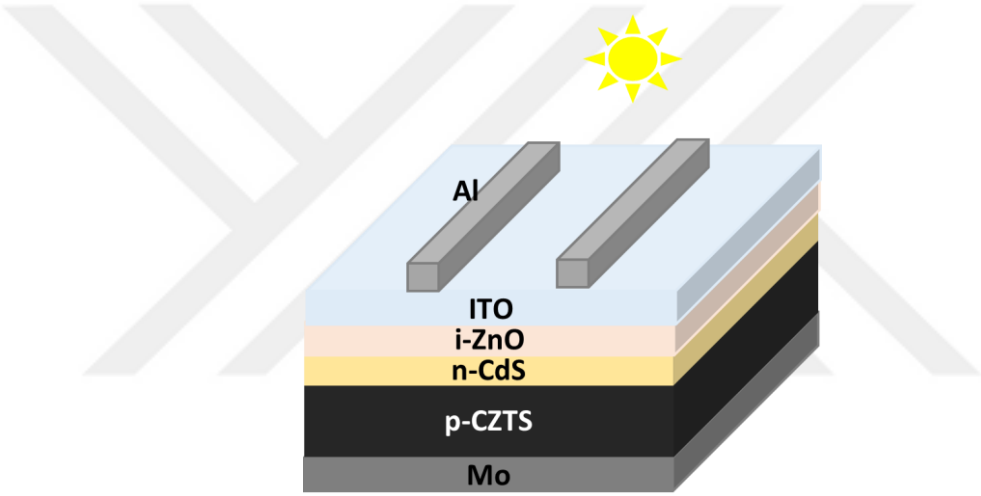
2.2.2.7. CZTS Malzemesinin Optik Özellikleri

CZTS yapısı, UV ve görünür bölgede yüksek soğurma oranına sahiptir. NIR ve IR bölgesine doğru bu soğurma oranı zayıftır. CZTS bileşeni, elektromanyetik spektrumun görünür bölgesinde 10^{-4} cm^{-1} değerinden daha büyük bir optik soğurma katsayısına (α) sahiptir ve bu da sadece birkaç mikron kalınlıktaki ince filmin band aralığından daha yüksek enerji ile gelen ışığın soğurulması anlamına gelmektedir. Ayrıca, 10^{-4} cm^{-1} olan yüksek soğurma katsayısı, CZTS yapısının çok ince kalınlıklarda da (özellikle ultra ince film) iyi bir foton soğurması orranı sağlamaktadır. CZTS

yapısının enerji band aralığı ise daha önceden de ifade edildiği gibi, ~1.5 eV olup bu değer 1.47-1.64 eV arasında değişebilmektedir.

2.2.3. CZTS ince film Güneş Hücresinin Genel Yapısı

Tipik bir CZTS ince film güneş hücresinin genel yapısı şekil 2.17 ile gösterilmektedir. CZTS ince film yapısında, 2 mm kalınlığındaki soda lime camın üzerine, Molibden (Mo) arka kontak, p-tipi CZTS soğurucu tabaka, n-tipi CdS tampon tabaka, yüksek dirençli i-tipi ZnO pencere tabaka, Al katkılı ZnO ya da ITO şeffaf iletken oksit tabaka ve Al grid üst kontak tabaka kullanılmaktadır. Bu tabakaların rolleri aşağıda ifade edilmektedir.



Şekil 2. 17. Tipik CZTS ince film katmanlarının görüntüsü

2.2.3.1. Mo Arka Kontak

Düşük özdirence (125 nΩ.m), yüksek kimyasal kararlılığa, yüksek erime noktasına ve kimyasal sertliğe sahip olan Mo metal, soda lime cam alt tabaka ile soğurucu katman arasında çok iyi yapışma ve düşük kafes uyumsuzluğundan dolayı CZTS güneş hücrelerinde arka kontak olarak kullanılmaktadır. Mo arka kontak, 800 nm kalınlığında ince film formunda üretilmektedir. 4.95 eV iş fonksiyonu ile CZTS ince filmin iş fonksiyonundan (5.5 eV) büyük olmasa dahi yakın bir değerde olması nispeten omik davranış sergileyecek elektriksel özelliktedir. Ayrıca, Mo arka kontak tabaka, CZTS ince filmin tavlaması süresince alt tabaka olarak kullanılan soda lime camdan Na difüzyon için geçiş kapısı olarak rol oynar ve güneş hücresinin performansını arttırılır. Ancak Mo metali, kontak olarak bazı problemlere sahiptir.

Yüksek sulfurüzasyon tavlama sıcaklığında, CZTS ile Mo arasında MoS_2 ara tabaka oluşmaktadır (Scragg ve ark., 2012). Bu tabaka, n-tipi bir yarı iletkendir ve yüksek bir dirence sahiptir, bu nedenle taşıyıcı geçişi için bariyer oluşturarak cihazların performansı üzerinde önemli derecede olumsuz bir etkiye sahip olmaktadır. MoS_2, ayrıca Mo/CZTS ara yüzeyinde diğer ikincil fazların oluşumunu da teşvik etmektedir (Wang ve ark., 2011; Wätjen ve ark., 2013). Sayısal modelleme, 50 nm kadar ince MoS_2 katmanlarının zararlı etkiler göstermesi için yeterli olduğunu göstermiş olup (Chelvanathan ve ark., 2012), 10 nm (Scragg ve ark., 2014) ile 500 nm (Fernandes ve ark., 2011) kalınlığındaki katmanlar deneysel olarak gözlemlenmiştir. MoS_2 tabakasının kalınlığını sınırlamak amacı ile, CZTS ile Mo arasına çok ince TiN (Scragg ve ark., 2013), ZnO (Li ve ark., 2014), TiB_2 (Liu ve ark., 2014) gibi ara yüzey tabakalar üretilmektedir. Ayrıca, CZTS güneş hücreleri için Mo metale alternatif olarak Alüminyum (Sarswat ve Free, 2013; Vigil-Galán ve ark., 2013), Altın (Sarswat ve Free, 2013; Altamura ve ark., 2014), Nikel (Sarswat ve Free, 2013; Altamura ve ark., 2014), Paladyum (Sarswat ve Free, 2013; Altamura ve ark., 2014), Platin (Altamura ve ark., 2014), Gümüş (Vigil-Galán ve ark., 2013), Titanyum (Vigil-Galán ve ark., 2013) gibi metallerde arka kontak olarak kullanılabilmektedir.

2.2.3.2. Soğurucu Tabaka

Soğurucu tabaka, ışık soğurulumun en çok gerçekleştiği p-tipi iletknelikte bir katmandır. Buna ek olarak, foto uyarımlı yük taşıyıcıların oluştuğu ve deşik yük taşıyıcıların çoğunlukta olduğu bir yarı-iletken tabakadır. Solar spektrumun ilk 450 nm (Dhakal ve ark., 2014) civarında dalga boylarına sahipfotonlar yük taşıyıcıların oluşumuna katkıda bulunmasına rağmen, soğurucu tabakanın optimum kalınlığı 1000 nm olarak belirlenmektedir (Ren ve ark., 2015; Vermang ve ark., 2016).

2.2.3.3. Tampon Tabaka

Güneş hücresinde tampon tabaka olarak kullanılan bu katman, elektron taşıyıcılarının çoğunlukta olduğu n-tipi yarı-iletkendir. Heteroeklem yapıdaki güneş hücrelerinde tampon tabakaların temel görevi, eklem bölgesine ve soğurucu tabakaya maksimum ışık miktarını iletmenin yanında soğurucu tabaka ile bir eklem oluşturmaktır. Ayrıca, bu tabaka minimum oranda soğurma kayıplarına sahip olmalı,

minimum rekambinasyon kayıpları ile foto-oluşumlu taşıyıcıları dışarı sürebilmeli ve bu taşıyıcıları en az elektriksel dirençle dış devreye iletme yeteneğine sahip olmalıdır. Minimal direnç kaybıyla yüksek optik verim için tampon tabakanın bant aralığı yüksek olmalı ve tabaka düşük seri direncini korumak için 50-100 nm aralığındaki incelikte olmalıdır (Simya ve ark., 2015; Arbouz ve ark., 2017). Fakat, bu durumdan farklı olarak üretilen ultra ince CZTS güneş hücrelerinde ışığın soğurucu tabaka üzerinden gönderilmesi durumunda, tampon tabakanın kalınlığı önemsenmemekle birlikte n-tipi yar-ıiletken olması ve CZTS güneş hücrelerinde p-n eklem oluşturulması için yeterlidir.

İnce film güneş hücrelerinde genel olarak CdS yapısı tampon tabaka olarak kullanılmaktadır. CdS, CIGS güneş hücreleri için en iyi tampon tabaka olarak kabul edildiği için, doğrudan CZTS güneş hücreleri içinde benimsenmiştir. Güneş hücreleri, CdS ince filmin Chemical Bath deposition (CBD) tekniği ile üretimi sonucunda en iyi performansı göstermektedir. CdS (II-IV) malzemesi, direk band aralığı (2.4 eV), soğurucu tabakaya yüksek foton iletimi ve düşük elektriksel direncinden dolayı güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak kullanılmaktadır. İçerisinde S bileşeni bulunan poli-kristal yapıdaki CdS malzemesi, CZTS güneş hücrelerinde en sık kullanılan n-tipi tampon tabakadır. Aktif tabakaya yüksek oranda foton iletimi için, nispeten yüksek şeffaf yapıda olmalıdır ve çok kalın olmamalıdır. Ancak, CdS, 510 nm soğurma sınırına sahiptir ve dolayısıyla mavi bölgedeki ışığın bir kısmı CdS tabakasında soğurulur. Burada soğurulan fotonlar, optik kayıp olarak nitelendirilir ve seri dirence sebep olur.

CdS yapısının kafes sabiti CZTS yapısının kafes yapısındana yakındır, dolayısıyla iki tabaka arasındaki arayüz daha düşük kusur yoğunluğuna sahip olacaktır. Soğurucu ve tampon tabaka arasında yüksek nitelikteki kristallografik hetero ara yüzeyin oluşması, ara yüzeydeki band aralığı içindeki düşük kusur durumundan dolayı, ara yüzey yeniden birleşme hızını azaltmaktadır (S_p ve S_n). Bir ara yüzün kusur yoğunluğunu belirleyen birçok faktör olmasına rağmen, ara yüz malzemelzemeleri arasındaki yakın kafes eşleşmesinin kusur yoğunluğunu büyük ölçüde azaltması beklenmektedir. CdS ve CIGS arasındaki kafes uyuşmazlığı (optimal Ga/(In+Ga) =0.3 ile), %1.5 oranındadır. Bu değer makul ölçüde düşüktür ve epitaksiyal bir ara yüzün oluşturulmasına izin verir. Ancak, CdS/CZTS sisteminde ise kafes uyuşmazlığı %7

oranındadır ve bu yüksek değer ara yüzeydeki band aralığı içinde kusur yoğunluğunun arttığını göstermektedir.

CdS malzemesi yüksek toksitiye sahip Cd elementi içermektedir. Ayrıca, Cd atomik iyonların CZTS içerisine difusyon etmesi ile CZTS içerisindeki Cu boşlukları Cd atomu ile doldurulur ve donor özelliğine sahip Cd_{Cu} antisit kusurları oluşabilir. Cd_{Cu} antisit kusurlar, soğurucu tabakanın ara yüzeyine yakın bölgesinde n-tipi katkılama oluşturur. Bu bağlamda CdS çok ideal bir n-tipi tampon tabaka olarak görülmeyebilir.

2.2.3.4. Pencere Tabaka

Pencere katmanı, genellikle tampon ile şeffaf iletken oksit katman arasına yerleştirilen, oldukça ince, yüksek dirençli ve şeffaf bir katmandır. Bu tabakanın amacı, tampon tabaka içinde oluşan pin hollerin etkisini azaltmaktır. Aksi takdirde, soğurucu tabaka ile üst kontak arasında bağlantı yolları sağlanabilir ve bu durum kısa devreye yol açabilir. Yüksek bir V_{oc} değeri sağlamak için çok ince kalınlıkta büyütülen tampon tabaka, üst kontağın üretimi sırasında zarar görebilmektedir. Ayrıca, bu tampon tabakanın inceliğinden ve soğurucu tabakanın pürüzlülüğünden dolayı, aktif tabaka ya da arka kontak ile üst kontak birbirleri ile temas edebilmekte ve bu durum da güneş hücresinde kısa devre oluşturabilmektedir. Tüm bu olumsuzlukların üstesinden gelmek için, tampon tabaka ile üst kontak arasında yüksek dirençli ZnO (i-ZnO) ince film üretilmektedir. Gelen fotonların büyük bir bölümünün iletilmesi için, ZnO ince filmin kalınlığı 50-100 nm aralığındadır ve bu katman güneş hücrelerinde çok yaygın kullanılmaktadır (Obahiagbon ve ark., 2015).

2.2.3.5. Şeffaf İletken Tabaka

Şeffaf iletken tabaka genel olarak, şeffaf iletken oksit (TCO) tabakadan oluşmaktadır. Yük taşıyıcılarını toplamada ve bunları toplayıcı grid'e transfer etmede rol oynamaktadır. Optimal kalınlığı 120 nm civarındadır. ITO ve Al:ZnO tabakaları, yüksek foton iletimine (Güneş spektrumunun 400-1000 nm dalga boyu aralığında %90 foton iletimi göstermektedir) ve düşük dirence (<20 nΩ.m) sahip oldukları için güneş hücrelerinde yaygın olarak kullanılan şeffaf iletken tabakalardır (Todorov ve Mitzi, 2010).

2.2.3.6. Ön Kontak

Ön kontak olarak ızgara şeklinde Al metal kullanılmaktadır. Izgaranın her bir parmağı birkaç μm kalınlığında ve genişliğindedir. Izgaranın boyutu, şeffaf iletken tabakadan mümkün olduğunca yük toplamak ve düşük değerde hücre alanını kaplamak için dengeli olmalıdır.

2.3. CZTS ince Film Güneş Hücresi Üretim Teknikleri

İnce film güneş hücrelerinin üretimi için en avantajlı tekniği belirlemek için, öncelikli kriterler; yüksek deposizyon oranı, düşük miktarda malzeme kullanımı, kısa zamanlı deposizasyon süreci, yeniden tekrarlanabilirlik, düşük oranda enerji tüketimidir. CZTS ince film, vakumlu ve vakumsuz şartlar altında, bazı ince film üretim metotlarının kullanılması ile üretilmektedir (Hongxia, 2011). Vakumlu deposizyon teknikleri normal olarak belirli bir basınç ve sıcaklık altında hedef malzemenin püskürtülmesi veya buharlaştırılması/birlikte buharlaştırılması yoluyla bir alt tabaka üzerinde CZTS bileşiğinin yapı atomlarının biriktirilmesini içerir. Bu teknikler, ince tabakalardaki kimyasal bileşimi ve faz profilini kolayca kontrol etme avantajına sahiptir ve normal olarak iyi tekrarlanabilirliğe sahiptir. Ancak, vakuma dayalı deposizasyon teknikleri genellikle nispeten düşük verim, düşük malzeme kullanımı ve kayda değer bir enerji tüketiminden dolayı problemli olarak değerlendirilmektedir. Bu nedenle, üretim maliyetini azaltmak için vakumlu olmayan biriktirme yöntemleri geliştirilmiştir. Özellikle, sprey pirolizi, elektrokimyasal deposizasyon ve öncül çözeltilerin spin kaplaması gibi yöntemler, CIGS ve CdTe gibi yarı iletken ince filmlerin hazırlanmasında yaygın olarak kullanılmaktadır (Hibberd ve ark., 2010).

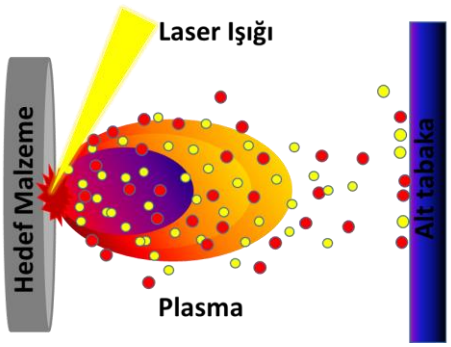
CZTS ince filmi kristalize etmek için yüksek bir sıcaklığa ihtiyaç duyulmaktadır. Bu durum, gerçek film deposizasyonu ile uyuşmayan kısmi sülfür basıncı gerektirmektedir. Dolayısıyla, hemen hemen tüm üretim metotları, başlangıçta deposizasyon aşamasını, ardından da sülfürizasyon tavlama işlemini içermektedir. Üretim yöntemlerinin bir listesi ve bunları kullanarak elde edilen en iyi CZTS fotovoltaik verimler Tablo 2.2. de verilmektedir.

Tablo 2. 2. CZTS üretim teknikleri ve bu teknikler ile elde edilen en iyi fotovoltaik güneş hücre verimleri.

Üretim Metotu	Vakumlu/Vakumsuz	Sülfürizasyon İşlemi	En yüksek verim
Püskürtme	Vakum	Var	%11.0
Termal Buharlaşma	Vakum	Var	%9.2
Elektrodeposizasyon	Vakumsuz	Var	%7.3
Molten flux recrystallisation	Vakum	Var	%7.3
Sol-jel spin kaplama	Vakumsuz	Var	%6.7
Yerdeğiştirme reaksiyonu	Vakumsuz	Yok	%6.2
Kimyasal Buhar Deposizasyon	Vakumlu/Vakumsuz	Var	%5.5
Elektron Işın Buharlaşması	Vakum	Var	%5.5
Puls Laser Deposizasyon	Vakum	Var	%5.2
Sıcak-EnjeksiyonSpin Kaplama	Vakumsuz	Var	%3.6
Sprey Pirolizis	Vakumlu/Vakumsuz	Var	%1
Screen printing	Vakumsuz	Yok	%0.5

2.4. PULS LASER DEPOSİZYON (PLD) TEKNİĞİ

PLD tekniği, kompleks yapıdaki malzemelerin stokiyometrik transferini gerçekleştiren ve sandviç yapıdaki ince filmlerin üretimini sağlayan standart bir tekniktir. Lazer destekli metotlar ile film üretmek ve ablasyon demet dinamiklerini incelemek için ilk girişimler, lazerin icadından birkaç yıl sonra 1960 yıllarında gerçekleşmiştir. Yaklaşık 20 yıl önce, kompleks yapıdaki malzemelerin ilk stokiyometrik ince filmleri, katı hedeflerin puls lazer ışınlamasıyla üretilmiştir (Vanalakar ve ark., 2015).



Şekil 2. 18. PLD sisteminde gerçekleşen ablasyon sürecinin şematik görüntüsü

PLD sistemi, vakum çemberi içerisine yerleştirilmiş hedef tutucu ve alt tabaka tutucu ile vakum çemberinin dışarısına yerleştirilmiş laser sisteminden oluşmaktadır.

Bu kurulum ile PLD sistemi oldukça basit, esnek ve kullanışlı bir sistemdir. PLD ile deney süreci birkaç aşamada gerçekleşmektedir: İnce film büyüme sürecini başlatmak için, ilk aşamada vakum çemberi yüksek vakum basıncına kadar boşaltılmaktadır. İhtiyaç duyulduğu takdirde vakum çemberinin içi istenilen gaz türü ile de doldurulabilmektedir. Daha sonrasında, odaklayıcı bir lens kullanılarak laser sisteminden çıkan laser demeti vakum içerisindeki bir hedef malzeme üzerine odaklanmakta ve hedeften malzeme ablate edilmektedir (buharlaştırılmaktadır). Şekil 2.18 de PLD nin ablasyon sürecinin şematik diyagramı gösterilmektedir. Yüksek yoğunluktaki lazer ışıması sırasında hedef üzerinde gerçekleşen ‘‘patlayıcı buharlaşma’’, yani ablasyon; hedef yüzeye dik olarak genişleyen ve uygun bir alt tabaka üzerinde toplanan bir plazma oluşturmaktadır. Bu plazma, puls laser ile hedef malzemeden ablate edilen nötral atom, elektron, iyon ve molekül gibi türleri içermektedir. PLD tekniği ile çok sayıda laser puls ile ablate edilen malzeme türlerinindeposizasyonu sonuncunda, nm ve birkaç μm aralığında kalınlıklara sahip ince filmlerin büyümesi sağlanabilmektedir.

PLD sistemi, kurulum aşamasının aksine, çok kompleks fiziksel ince film oluşum sürecine sahiptir. PLD tekniği üç temel adım içermektedir (Schou, 2009; Vanalakar ve ark., 2015):

- ✓ Laser-hedef etkileşimi (ablasyon fazı)
- ✓ Demet-laser etkileşimi (demet fazı)
- ✓ Demet-alt tabaka etkileşimi (ince film oluşum fazı)

Yukarıda ifade edilen her adım, lazer dalga boyu, lazer akısı ve puls genişliği, arka plan gaz tipi ve basıncı, alt tabaka tipi ve sıcaklığı ve deposizyon geometrisi gibi deneysel parametrelere bağlı olduğu kadar hedef malzemenin içeriğine de bağlıdır.

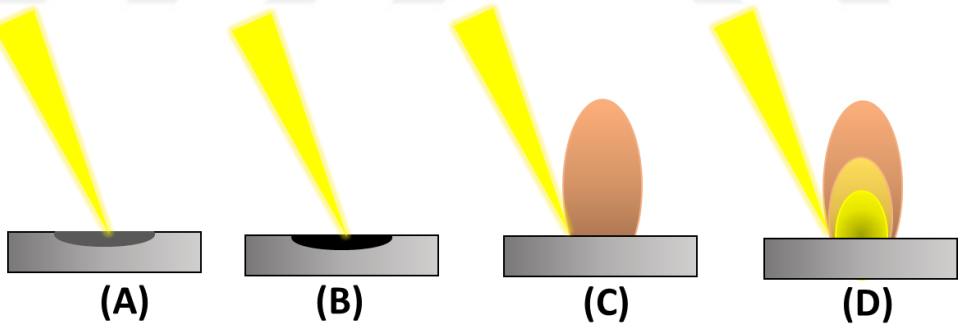
2.4.1. Laser-Hedef Etkileşmesi

Laser-hedef etkileşiminin, ilk aşamasında laser demeti hedef yüzeyi üzerine odaklanır. Ablasyon lazer pulslarının hedef malzeme ile ilk etkileşimi, hedef malzemenin özelliklerine ve ablasyon lazer pulslarına bağlıdır.

İdeal bir *hedef*:

- Laser pulsunun ilk kısmının hızlı bir şekilde hedef yüzeyin altına ulaşması için, ablate edici laser dalgaboylarını soğurucu özellikte olmalıdır.
- Sınırlı bir alan içerisinde enerji soğurulumunu sağlamak amacıyla, laser dalga boyu için kısa soğurma derinliğine sahip olmalıdır.
- Ablate edici lazer pulsundan enerji sağlamak için düşük bir termal iletime sahip olmalıdır.

Lazer-hedef etkileşimleri püskürtme terimi ile açıklanabilir. Termal püskürtme sırasında hedefin yüzey sıcaklığı, tipik olarak ablasyon yapılan malzemenin kaynama noktasının üzerindedir. Yüksek akı yoğunluğunda ve kısa bir tek laser pulsu pulssüresince, hedefteki bütün elementler buharlaşma sıcaklığına kadar hızla ısıtılır. Daha sonra, malzemeler hedef yüzeyden ayrıştırılır ve hedefte olduğu gibi stokiyometrik olarak ablasyon edilir. Tipik olarak, laser-hedef etkileşimleri nanaosaniyeler içerisinde meydana gelirken, arka plan gaz basıncı içerisinde demet genişlemesi mikro saniye seviyesinde gerçekleşir. Laser-hedef etkileşim süreci Şekil 2.19 da şematik olarak ifade edilmektedir.



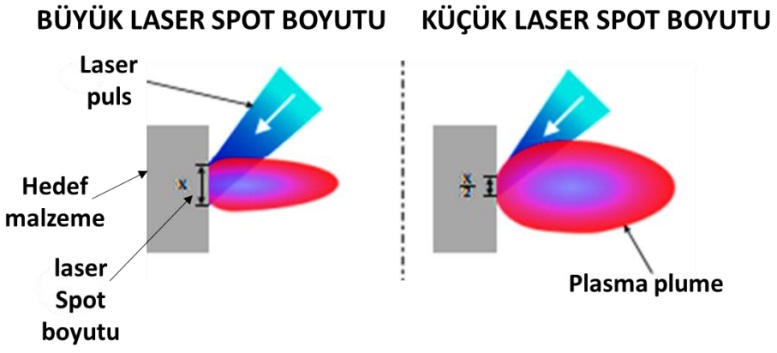
Şekil 2. 19. Laser-hedef etkileşimi

A) Laser puls, hedefe vurur. **B)** Hedef yüzey erimeye başlar. **C)** Laser puls devam edip sıcaklık belirli bir seviyeye yükselince, ısı hedef malzeme içinde derine doğru yayılır ve malzeme buharlaşmaya başlar. Bu ilk aşamada, çıkarılan malzeme hala nispeten saydamdır ve lazer puls hedef yüzeyi ısıtmaya devam eder. **D)** Laser puls devam ettikçe ve yüzey sıcaklığı maksimum düzeye çıktıkça, hedef alandan daha fazla malzeme püskürtülür. Çıkarılan malzeme, lazer pulsların enerjisini doğrudan soğurabilecek yoğunluktadır. Böylece, laser pulsların enerjisi plazma içerisine girmek için soğurulur ve çıkarılan malzeme iyonize edilerek bir demet gibi hedef yüzeyden uzağa doğru genişler.

Laser ışını, hedef yüzeyden tarafından soğurulduğunda, malzemelerin yüzey sıcaklığındaki artış; malzemenin optik yayınım derinliğine, hedefin ısı iletkenliğine ve fotonların sağlandığı hıza bağlıdır. Lazer pulsları hedefi ışınlamaya devam ederken, eriyen yüzey tabaka buharlaşır. Hedef malzemenin tüm bileşenlerinin aynı anda etkili bir şekilde salındığı uyumlu buharlaşma sağlanır. Laser enerjisi, 5 ns gibi kısa bir süre boyunca yüzeye uygulandığı için ve laser puls süresi içerisinde çok yüksek sıcaklıklara ulaşılma ile yapıda bulunan bütün numunelerin buharlaşma ısılarının üzerinde bir sıcaklık değerine hızla çıkıldığı için, bütün numuneler aynı anda çıkarılır ve çıkarılan malzemenin depozit edilmesinden sonra ekde edilen ince film hedef malzemenin ile aynı stokiyometride olması sağlanır.

Lazer demeti katı bir yüzey tarafından soğurulduğunda, elektromanyetik enerji, buharlaşma ve plazma oluşumuna neden olmak için kimyasal, mekanik ve termal enerjinin yanı sıra elektronik uyarım gerçekleşir ve bir çok durumda bir laser pulsu içerisinde iyonlaşma süreci tamamlanmış olur. Hedefin ablasyon edilmesi sonucunda, enerjik atomlar, elektronlar, iyonlar ve moleküllerden oluşan bir plazma demeti oluşur. Laser tarafından ablate edilmiş türlerin ortalama kinetik enerjileri, tipik olarak 100-1000 kT aralığında değişmektedir. Belirli bir lazer akı eşiğinin üstünde, bu etki, malzemenin içindeki atomların ısınmasına yol açar ve malzeme çıkışını sağlar. Hedef, laser enerjisi tarafından daha fazla enerji soğururken, enerji etkileşimi hedef malzemenin çıkış hızını arttırmaya zorlar ve plazma demeti oluşur.

Laser spotun boyutu demetin biçimini etkilemektedir; geniş laser spotu hedef yüzeye çoğunlukla dik yönlenen demet oluşumuna sebep olurken, küçük laser spotu hedef yüzeye paralel yönde daha fazla genişleyen demet oluşmasını sağlar. Şekil 2.20, hedef yüzeye paralel ve dik yönlerde hedef yüzeyinden farklı mesafelerde demet bileşenlerinin nispi hızlarının bir vektör temsilini içermektedir (May-Smith, 2005).



Şekil 2. 20. Laser spot genişliğine bağlı olarak demet genişlemesi

Laser akısı, demetin başlangıç özelliklerini ve dolayısıyla demetin genişlemeye devam etmesinde kritik öneme sahiptir. Daha büyük bir gerilme hızına sahip demet, laser akısındaki artış ile sağlanabilmektedir. Artan laser akısı, hedefte daha yüksek maksimum yüzey sıcaklığına, büyük krater oluşumuna, yüksek sıcaklıkta demet üretimine ve yüksek iyonlaşma kesimine neden olmaktadır. J/cm^2 biriminde laser akısı kullanıldığında, plazma 10.000 °K' ni aşan sıcaklıklara ulaşabilmektedir. Tipik PLD plazma demeti için, 10.000 °K sıcaklığındaki plazmada iyonlaşma kesitinin %80 oranından daha yüksek olduğu tahmin edilmektedir (May-Smith, 2005; Margueritat, 2008).

2.4.1.1. Puls Laser Akı Parametresinin Hesabı

Laserin cinsi (nanosaniye, pikosaniye, femtosaniye laserler), dalgaboyu, laser spot çapı, laser akısı, laser-hedef malzeme arası etkileşimini ve ablasyon sürecini belirleyen önemli parametrelerdir. Bu tez çalışmasında ise, laser kaynağından çıkan pulslu laserin enerjisi mJ cinsinden ifade edilmektedir. Laser demetinin vurduğu noktada spot boyutuna bağlı olarak laser yoğunluğunun hesaplanması faydalı olacaktır. Laserin hedef malzeme üzerine odaklanması ile oluşturulan spot çapı,

$$r = 2{,}44\frac{\lambda f}{d} \qquad \textbf{(2.14)}$$

ile ifade edilmektedir. Burada, λ laser dalgaboyu, f lensin odak uzaklığı, d laser demetinin çapıdır.

Puls laser demetinin pik akısı; laser enerjisinin, laser demetinin hedef malzeme üzerinde etki ettiği alan ve puls genişliğinin çarpımına oranıdır ve

$$I_{peak} = \frac{E}{\pi r^2 \tau_{puls}} = \frac{4E}{\pi d^2 \tau_{puls}} \qquad \textbf{(2.15)}$$

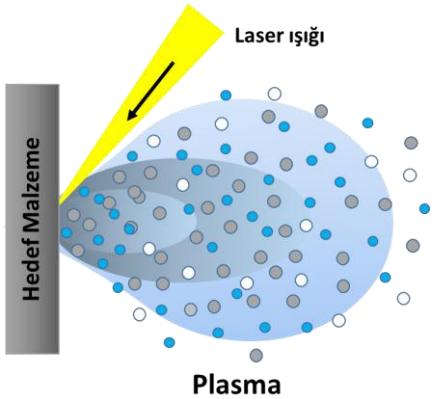
denklemi ile ifade edilir. E, laser puls un taşıdığı enerjiyi, τ_{puls} laserin türüne bağlı olarak değişkenlik gösteren laser pulsun genişliğini tanımlamaktadır. Denklem (2.14) ve (2.15) kullanılması ile bu doktora tez çalışmasında kullanılan laser kaynağın türü, laser puls genişliği, laser puls enerjisi gibi parametrelere bağlı olarak laser pulsun akısı hesaplanmıştır.

2.4.2. Demet-Laser Etkileşimi

Hedefin yüksek yoğunluklu lazer ışını ile ısıtılması, hedef atomların elektronik olarak uyarılmasına, yüzeyin ablasyonuna ve pul-pul dökülmeye ve plazma oluşumuna neden olur. Bu plazma, ısınmaya neden olan esnek olmayan elektron saçılımı (ters Bremstrahlung) ile daha fazla lazer radyasyonu soğurur. Bu durum "plazma kalkanı" olarak adlandırılır. Plazma içinde ışığın soğurulması, uyarılmış atomların foto-iyonizasyonu ve ters bremsstrahlung (IB) ile belirlenebilir. Plazma büyüdükçe elektron yoğunluğu azalır ve plazma lazer radyasyonuna şeffaf olur. Plazma, yarı nötr bir gaz olarak ifade edilebilir ve elektronlar, iyonlar, nötr atomlar, moleküller, erimiş damlacıklar ve buhardaki büyük parçacıklar gibi parçacıkların içeriği hedefin üzerinde kritik bir değere ulaştığında oluşur.

Laser demetinin plazma tarafından soğurulması ve plazma içine difüzyonu, elektron-iyon yoğunluğuna, sıcaklığa ve laser ışığının dalga boyuna bağlıdır. Gelen laser ışınının difüsyonu (veya yansıması) için plazma frekansı laser frekansından daha düşük olmalıdır. Laserin iyonlaşma derecesi laser parametrelerin (dalgaboyu, akı ve puls süresi) ve hedef malzemenin özelliklerine bağlıdır.

Plazmanın genişlemesi hedefin buharlaşmasına dayanır, ancak bazen bu durum farklı şekilde ortaya çıkabilir. Hedefin önünde bir plazma oluştuğu için, lazer ışını hedefe ulaşmadan önce plazma tarafından kısmen soğurulur. Plazmanın genişlemesi bir iyon alanının içinden geçen bir elektronu uyardığında, IB ile ısınma radyasyonu soğurur. IB, enerjinin çarpışma soğurulumudur ve böylece enerjiyi ve elektronun sıcaklığını arttırır. Laser yoğunluğu yeterli yükseklikte ise, IB tarafından büyük plazma özelikleri başarılabilmektedir.



Şekil 2. 21. Genişleyen plazma görüntüsü

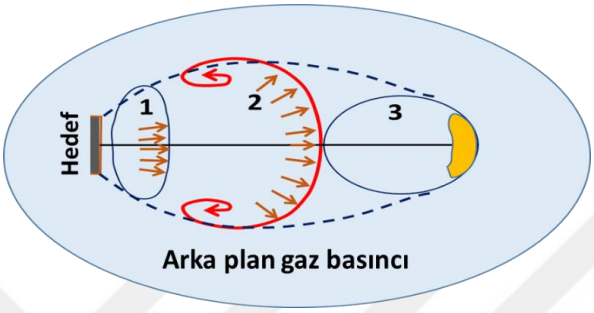
Laser puls sona ermeden önce demet izotermal genişlemeye maruz kalır: sıcaklık sabit kalırken, demetin basıncı, hacmi ve iyonlaşması artar. Laser puls un demet tarafından kısmi soğurulması, alt tabakaya ulaşan gücü sınırlar ve malzemenin daha fazla fırlamasını kontrol eder. Bu etki, laser puls un akısına ve kesitine bağlıdır. Düşük laser akısı nispeten şeffaf demete neden olmaktadır ve malzeme çıkışını nispeten sınırlamaktadır. Yüksek laser akısı ise, laser pulsu daha fazla soğuran demetin yüksek derecede iyonlaşmasına neden olur ve hedef yüzeyden daha fazla malzeme çıkışını sınırlar. Çok yüksek güç yoğunluklarının ($>100MWcm^{-1}$) söz konusu olduğu ve plazmanın tamamen iyonlaştığı durumlarda, IB nin soğurma için baskın mekanizma olduğu düşünülmektedir (Willmott ve Huber, 2000; May-Smith, 2005; Manoj ve Jayaraj, 2006; Margueritat, 2008; Tozan, 2010).

2.4.3. Plazma Genişlemesi

Plazma, vakum içinde serbestçe ve adyabatik olarak hedef yüzeye dik bir şeklide genişler. Plazma içindeki parçacıklar arasındaki çarpışmalardan dolayı, çember içinde zayıf bir ışık görülebilir. Plazma genişlemesi süresince, içsel termal ve iyonizasyon enerjileri, ablate edilmiş türlerin kinetik enerjilerine dönüştürülür. Puls sona erdiğinde, parçacık çıkışını ya da demet içine enerji girişinin olmadığı tahmin edilmektedir. Demet genişlerken, termal enerji kinetik enerjiye dönüştürülür. Genişleme oranı, en büyük yoğunluk ve basınç gradyenti olan eksende en yüksektir ve lazer spot boyutu ablasyon derinliğinden çok daha büyük olduğu için demet hedeften uzağa doğru çabuk genişler (Schou, 2009). Lazer ile indüklenen plazma için, çember içinde yüksek basınçlı bir termodinamik gaz bulunduğunda, adyabatik genişleme, sıcaklığa bağımlılığı nedeniyle gelişir. Plazma genişlerken sıcaklık azalır. Aynı zamanda, demet yoğunluğu, hedeften olan uzaklığın küpü ile ters orantılı olarak azalır. Bu azalma, demet içindeki parçacıkların çarpışma oranında bir azalmaya neden olur ve parçacıkların rastgele kinetik enerjisi nedeniyle alt tabakaya doğru doğrudan hareket ile sonuçlanır. Ayrıca, hedef malzemeden sökülen türlerden, elektronlar yüksek hıza ulaşırlar ve demetin dış sınırlarında bulunma eğilimindedirler. Fakat, toplu hareketleri ile (iyonlardan uzakta) üretilmiş güçlü uzay yük alanı tarafından elektronların demetten ayrılması engellenir. Bu etki aynı zamanda iyonların, yük değerlerine göre bir kuvvetle demetin sınırına doğru hızlanmasına neden olur. Daha hafif türler çoğunlukla demetin ön tarafına doğru

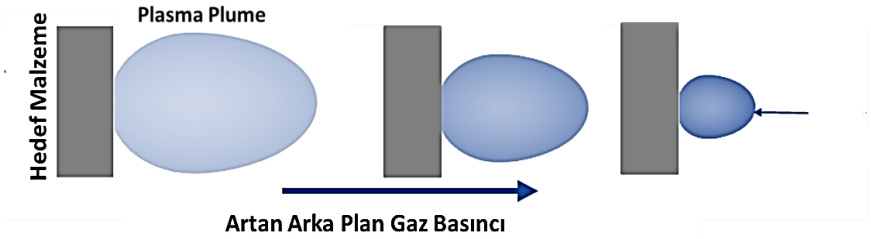
bulunurken, parçacıklar da dahil olmak üzere daha ağır türler, demetin arka tarafında daha yavaş hareket ederler.

PLD deneylerinde arka plan gazının kullanılması,ince film üretim süreci sırasında deneysel parametrelerin optimizasyonunu sağlamaktadır. Plazmanın genişleme dinamiği yüksek oranda arka plandaki gaz basıncına bağlıdır ve arka plan gaz, reaktif ya da inreaktif olabilmektedir.



Şekil 2. 22. Arka plan gaz ortamında plazma genişlemesi

Plazmanın arka plandaki gaz ortamında genişlemesi, partiküllerin hedeften hareketi ile başlar ve bir disk gibi bir parçacık bulutu oluşturur (Şekil 2.22). Bulut, demet hızı dağılımı nedeniyle genişler (pozisyon1). Bulut basıncı arka plandaki gaz basıncına eşit olduğunda, plazma aşırı derecede genişler (pozisyon 2). Aşırı genişlemeden sonra boyutu küçülür ve plazma basıncı arka plandaki gazın basıncını aşar (pozisyon 3). Arka plan gaz atmosferinde genleşme, demetin toplam enerjisine ve ortamdaki gaz basıncına bağlıdır. Arka plan gaz basıncının artması, demetin yavaşlamasına ve sıkışmasına sebep olur, dolayısıyla demet türlerinin daha fazla çarpışmasını sağlar, enerji şok dalga olarak arka plan gaz içine transfer edilir. Yüksek gaz basıncı daha keskin bir demet sınırı oluşturur ve demet daha homojen olmasına rağmen daha az boyutta büyümesini sağlar. Arka plan gaz basıncı şekilde gösterildiği gibi demet floresansını etkiler. Vakum içindeki arka plan gaz basıncını arttırmak, ilk olarak, ekstra çarpışmaların neden olduğu floresandaki artışa ve hapsedilmenin neden olduğu floresan parlaklığındaki artışa bağlı olarak demetin daha büyük olmasını sağlar. Daha sonra, arka plan gaz basıncının daha fazla artmasıyla, daha fazla sıkışmadan dolayı demet içe doğru büzüşür (Şekil 2.23).



Şekil 2. 23. Demet floresanında arka plan gaz basıncının etkisi

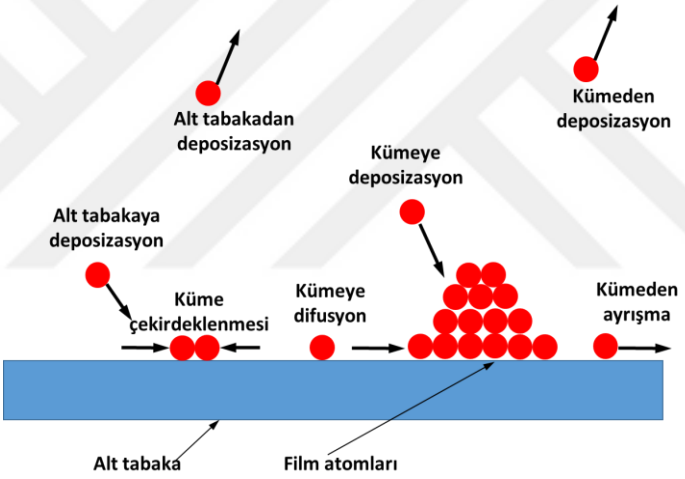
Arka plan gaz basıncının türleri, demetin özelliklerini ve demetin sitokiyometrisini etkileyebilir. Örneğin, oksijen gazı, ablasyon sürecinde oksijen kaybından kaynaklanan demet içindeki eksikliğini karşılamak için kullanılabilmektedir ve demetin stokiyometrisi, bileşenlerin oksidasyonuyla ayarlanabilir. Demet türlerinin oksidasyonu, deposit edilmiş filmin kristal fazını kontrol etmeye de yardımcı olabilmektedir (Schou, 2009; Tozan, 2010).

Hedef-alt tabaka arası uzaklık, deposit edilmiş filmin bileşimini etkileyen faktörlerden bir diğeridir ve doğru değerde seçilirse deposizasyon için demet ideal özelliklere sahip olur. Filmin çekirdeklenmesi açısından, etki, hedef-alt tabaka mesafesi ve arka plan gazı basıncı ayarlanmalıdır, böylece demetin enerjisi alt tabaka yüzeyine ulaştığında ideal değerde olmalıdır. Film çekirdeklenmesi açısından, laser akısı, hedef-alt tabaka arası mesafe ve arka plan gaz basıncı ideal değerlere ayarlanmalıdır, böylece demet alt tabakaya ulaştığında ideal enerjide olmasını sağlanır. Çok yüksek bir demet enerjisi, desorpsiyona ve yanlış stokiyometriye sahip bir filme neden olabilirken, çok düşük bir enerji, zayıf film kristallenmesine yol açabilmektedir (Thestrup, 2000; Tozan, 2010).

2.4.4. Çekirdeklenme ve Film Oluşumu

Laser ışığının fonksiyonel değerleri, plazma demetinin özellikleri, arka plan gazın türü ve basıncı, ve alt tabaka sıcaklığı; deposit edilmiş filmin stokiyometrisini, kristal fazını, partikül boyutunu, yoğunluğunu ve deposizasyon oranını belirleyen önemli faktörlerdir. İdeal sabit bir deposizasyon oranı elde etmek için, lazer akısı ve arka plan gaz basıncı gibi parametreler, alt tabakadan desorpsiyon etkisine karşı dengelenmelidir. Alt tabaka hedefe yakın olarak yerleştirilirse, plazma demet ile film yüzeyinden püskürtme meydana gelir ve sitokiyometrik olamayan büyüme meydana gelir. Yüzey ısısı, filmin kristal fazı ve yöneliminin seçilmesiyle yardımcı olabilir, daha pürüzsüz yüzeylere sahip filmler üretebilir ve büyütülen filmin saflığını arttırabilir.

Bununla birlikte, alt-tabaka sıcaklığının yüksek değerlere arttırılması, arzu edilen film bileşenlerinin daha yüksek oranda desorpsiyonuna neden olabilir ve yanlış film stokiyometrisine yol açabilir. PLD tarafından büyütülmüş filmlerdeki çekirdeklenme, nispeten yüksek pikteki deposizyon oranı, alt tabakaya ulaşan demetin yüksek enerjisi nedeniyle diğer biriktirme tekniklerden farklıdır. Çekirdeklenme, demet özellikleri, arka plan gaz basıncı ve alt tabaka sıcaklığı gibi parametrelere, film ve alt tabaka malzemesine bağlıdır. Hedeften gelen ablate edilmiş malzemeler, alt tabakaya çarpar ve bu bombardıman, bazı atomların alt tabaka yüzeyinden püskürtülmesine neden olur. Hedef ve alt tabakadan gelen parçacıklar, yoğunlaşmalarını sağlamak için bir çarpışma bölgesi oluşturur. Yoğunlaşma oranı, püskürtülmüş parçacıkların oranından daha yüksek olduğunda, film, alt tabaka yüzeyinde büyümeye başlar (Thestrup, 2000; May-Smith, 2005; Margueritat, 2008; Tozan, 2010).

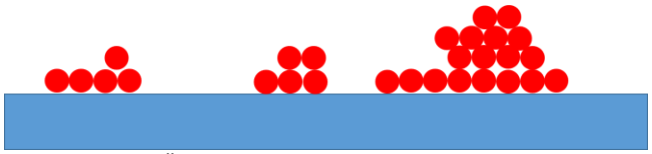


Şekil 2. 24. Alt tabaka yüzeyinde ince filmlerin atomik büyümesi

Yoğunluk, enerji, iyonlaşma derecesi, yoğunlaşan malzeme türü, sıcaklık ve alt tabakanın doğası gibi bazı faktörler film büyümesini etkilemektedir. PLD tekniği ile, büyüyen film genellikle termodinamik dengede değildir ve farklı büyüme modlarının ortaya çıkmasına neden olan kinetik etkiler dikkate alınmalıdır. Üç tür ince film büyüme modu vardır: ***a***- Ada Büyüme (Volmer-Weber, 3 boyutlu küme), ***b***- tabaka-tabaka büyüme (Frank-vander Merwe, 2 boyutlu küme) ve ***c***- tabaka+ada büyüme (Stranski-Krastanov).

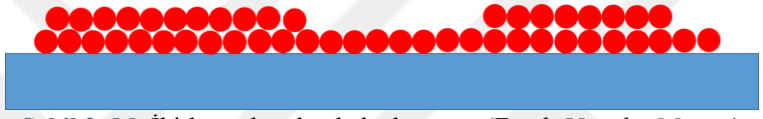
a- Üç-boyutlu ada büyümesi (Volmer-Weber): Üç-boyutlu adalar, film bileşenleri alt tabakaya göre birbirlerine daha iyi bağlandığı için oluşmaktadır. Bu

şartlar altında, kümelenmenin ortalama serbest enerjisi, daha fazla atomun birleşmesiyle azalır ve bu da kümelenmeyi dengelemektedir.



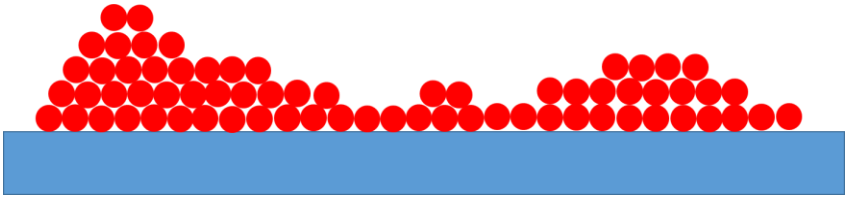
Şekil 2. 25. Üç-boyutlu ada büyümesi (Volmer-Weber)

b- İki boyutlu tek katmanlı büyüme (Frank-van der Merwe): Film bileşenleri alt tabakaya göre birbirlerine daha fazla bağlı olduğu için film, iki boyutlu düzlemsel tabaka-tabaka şeklinde büyür. Bu durumda, kümelenmenin ortalama serbest enerjisi, daha fazla atomun birleşmesiyle artar, bu da kümelenmeyi istikrarsız hale getirir ve tabaka-tabaka büyümeye yol açar.



Şekil 2. 26. İki-boyutlu tek tabaka büyüme (Frank-Van der Merwe)

c- Tek tabaka ve adalar (Stranski-Krastinov): Film başlangıçta, tekli katmanlar halinde büyür ve filmdeki gerilme/sitresten dolayı, film büyüdükçe ve yüzey koşulları değiştikçe adalar oluşmaya başlar. Bu şartlar altında, film deposit edilirken serbest dinamikler değişir ve tabaka-tabaka büyümeden üç boyutlu ada büyümesine geçişe neden olur.



Şekil 2. 27. Tek tabaka ve adalar

Bu üç tip ince film büyüme modları arasında, tabaka-tabaka büyümede, her bir sonraki katmanın çekirdeklenmesi, yalnızca önceki katman tamamlandıktan sonra gerçekleşir. Bu modda alt tabaka ve katman atomları arasında güçlü bir bağ vardır. PLD tekniğindeki bu aşama çok önemlidir, çünkü filmin yüzey morfolojisi, çekirdekleşme ve büyüme mekanizmasına bağlıdır. Nükleasyon, türlerin gazdan katı faza yoğunlaşmasına neden olur ve yüzey basamaklarının oluşmasını sağlar. Daha sonraki, büyüme bu adımların yanal hareketine neden olur. Süper doymuş gaz fazına ulaşıldığında, çekirdek oluşmaya başlar. Çekirdeklerin oluşumu aktivasyon enerjisine

bağlıdır. Kritik yoğunluğa ulaşıldıktan sonra çekirdekler büyür ve kristalleşme gelişmeye başlar.

Nükleasyon ve büyüme mekanizması büyük ölçüde süperdoymaya bağlıdır. Tabaka-tabaka büyüme, artan süper doygunluk tarafından tercih edilir. Küçük süper doygunluk büyük çekirdeklerin oluşmasına neden olur. Bu şartlar altında adalar oluşturulur, ardından çekirdekler alt tabaka yüzeyinde büyürler ve birleşirler. Öte yandan süperdoyma arttığında, kritik çekirdek küçülmeye başlar ve bir kap gibi iki boyutlu bir tabaka şekline dönüşür. Diğer bir önemli parametre de alt tabaka sıcaklığıdır. Yüksek buharlaşma oranı altında olan çoğu çekirdek, alt tabaka sıcaklığı düşük olduğunda ve ince taneli filme neden oluyorsa, alt tabaka üzerinde büyüme olasılığı düşüktür. Öte yandan atomlar donabilir ve böylece düşük alt tabaka sıcaklığı nedeniyle alt tabaka üzerine yapışırlar. Bu durum, yüzey difüzyonuna izin vermez ve amorf veya düzensiz filmlere neden olabilir. Sıcaklık yüksek iken, alt tabaka üzerinde birkaç çekirdek varsa, kaba taneli bir film oluşur.

Kristalin film büyümesi, adatomun (buhar atomları) yüzey hareketliliğine bağlıdır. Normal olarak, adatomlar yeni oluşturulmuş film içindeki sabit bir konuma yapışmadan önce, birkaç atomik mesafe boyunca difüz ederler. Alt tabakanın yüzey sıcaklığı, adatomun yüzey difüzyon yeteneğini belirler. Yüksek sıcaklık, hızlı ve kusurlu kristal büyümesini destekler, oysa düşük sıcaklık veya büyük süpersatürasyon kristal büyümesi, enerjik parçacık sıkışması ile bozulabilir ve bu durumda düzensiz veya şekilsiz yapılarına neden olabilir (Thestrup, 2000; May-Smith, 2005; Eason, 2007; Sambri, 2007; Margueritat, 2008; Tozan, 2010).

2.4.5. PLD ile Hedeften Alt Tabakaya Stokiyometrik Transfer

Lazer ışığı, katı içinde absorbe edilir ve atomlar, iyonlar ve elektronlar ile birlikte katıdan dışarı atılır. Elemental malzemeden ilk çıkış, esasen soğurma, puls süresince laser ışığının yansıması ve bağlanma enerjisi ile belirlenmektedir. Soğurma, elektronik bant yapısına bağlı olarak bir malzemeden diğerine değişebilen bir özelliktir (yani elektronların fotonlar tarafından doğrudan uyarılıp uyarılamayacağı büyük etkendir). Geniş bant aralıklı katılardaki elektronlara enerji aktarımı oldukça karmaşıktır ve multi-foton işleminin yanı sıra ve aynı zamanda çığ iyonizasyonunu içermektedir. Kimyasal bir bileşik veya homojen çok bileşenli hedef için, enerji

soğurumu genellikle tüm bileşenler için benzerdir ve elektronlardan atomlara enerji aktarımı için zaman ölçeği, PLD sistemindeki diğer karakteristik zamanlara kıyasla, her bileşen için çok fazla değişmez (Örneğin nanosaniye lazer için nabız süresi ve hedeften alt tabakaya olan hareket süresi). Lazer pulsundan gelen enerji, katı içinde soğurulduğunda, ısı iletimi nedeniyle enerji daha büyük bir hacimde dağıtılacaktır. Bununla birlikte, çevreye ısı kaybı, çok bileşenli bir hedefte spesifik bileşenlerin ablasyonunu etkilemez. Ablasyon veriminin büyüklüğü, bağlanma enerjisi ile yani bir katıdan bir atomu serbest bırakmak için gerekli olan enerji ile belirlenir. Tipik olarak, ablasyon verimi W, Ta, Mo gibi yansıtıcı metaller için $0.1x10^{15}$ atom/puls oranından, Bi, Sn ve In gibi uçucu metaller için 10×10^{15} atom/puls oranına kadar değişir. Ölçümler ve hesaplamalar, bağlanma enerjisinin bir bileşenden diğerine değişebildiğini ve bu değerin belirli çoklu bileşenlere bağlıdır. Bir malzemeyi oluşturan bileşiklerin bağlanma enerjisine bakılmaksızın her türlü kompleks malzemenin bileşenleri laser akısına bağlı olarak (faklı buharlaşma noktalarına sahip olmalarına rağmen) eş zamanlı ablate edilir ve yüksek vakum altında 10.000 K sıcaklıktaki bir plazma içinde enerjik olarak alt tabaka üzerine deposit edilir. Böylece, bir puls süresince birçok tabaka ablate edilebilir ve plazma oluşumundan önce birçok atom başlangıçta buharlaşmasına rağmen ablasyon edilen malzeme, esas olarak, hedef ile aynı kimyasal bileşime sahip olur (Krebs ve ark., 2003; Koch ve ark., 2007; Schou, 2009; Moholkar ve ark., 2012).

PLD sisteminin avantajları:

PLD sistemi malzeme ablasyonu ve ince film üretim sürecinde sahip olduğu avantajlar aşağıda ifade edilmektedir:

- Laserin dalga boyu ve güç yoğunluğundaki esneklik; malzemelerin soğurma özelliklerini karşılamak için uygun lazer dalga boyunu seçerek birçok malzeme veya malzeme kombinasyonunun ablasyonuna izin verir.
- Malzeme deposizasyonu için $<10^{-7}$ mbar ile 1 mbar aralığında büyük basınç bölgesi sağlanır.
- Lazer, vakum sisteminin bir parçası değildir. Bu nedenle ablasyon geometrisinde önemli bir serbestlik derecesi mümkündür.
- 100 A^o /dk lık yüksek deposizasyon oranına sahiptir.
- Pulslu bir laser ışının kullanılması, büyüme hızı üzerinde hassas kontrol sağlar (puls başına tek tabaka).

- Hedefteki bileşiminin uyumlu transferi (sitokiyometrik transferi), birçok ablate edilmiş malzeme yada bileşimi için başarılabilmektedir.
- İnce filmin büyüme modlarını ve büyüme özelliklerini kontrol etmek için, buharlaştırılmış türlerin kinetik enerjisi kontrol edilebilmektedir. Ayrıca, arka plan gaz, plazma içinde oksit ve nitrat türlerini oluşturmak için oksijen ve nitrojen gibi reaktif ortam meydana getirir. Böylece, nitrat ve oksit ince filmler büyütülür.
- PLD parametreleri (laser akısı, laser puls sayısı, laser dalga boyu, arka plan gaz basıncı, alt tabaka sıcaklığı, hedef-alt tabaka arası uzaklık) isteğe bağlı ayarlanarak, nanoparçacıkların büyümesi üzerine kontrol sağlanır.
- Kavramsal olarak basittir: Laser demeti hedef yüzeyi buharlaştırır ve hedef malzeme ile aynı bileşime sahip film üretilir.
- Çok yönlü: geniş gaz basıncı bölgesinde çeşitli gaz türleri içinde birçok malzeme deposit edilebilir.
- Uygun maliyet: Bir laser birçok vakum sistemine hizmet edebilir. Hedef malzemeden minimum miktarda malzeme tüketimi.
- Hızlı: 10-15 dakika içerisinde yüksek kalitede ince filmler üretilir.
- Ölçeklenebilir: kompleks oksitlerin belirli hacim içinde üretimi sağlanır.
- Çeşitli karışım (alloy) yapıların kaplaması yapılır.
- Hedef malzemein stokiyometrik oranı korunabilir.
- Kaplama ve alt tabaka arasında iyi yapışma sağlanır.
- Oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine kaplama yapılır.
- Oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerinde kristal ve epitaksiyel yapıda ince film üretilir.
- PLD parametrelerinin ayarlanması ile isteğe bağlı olarak pürüzlü ya da pürüzsüz ince film üretilir (Krebs ve ark., 2003).

PLD sisteminin dezavantajları:

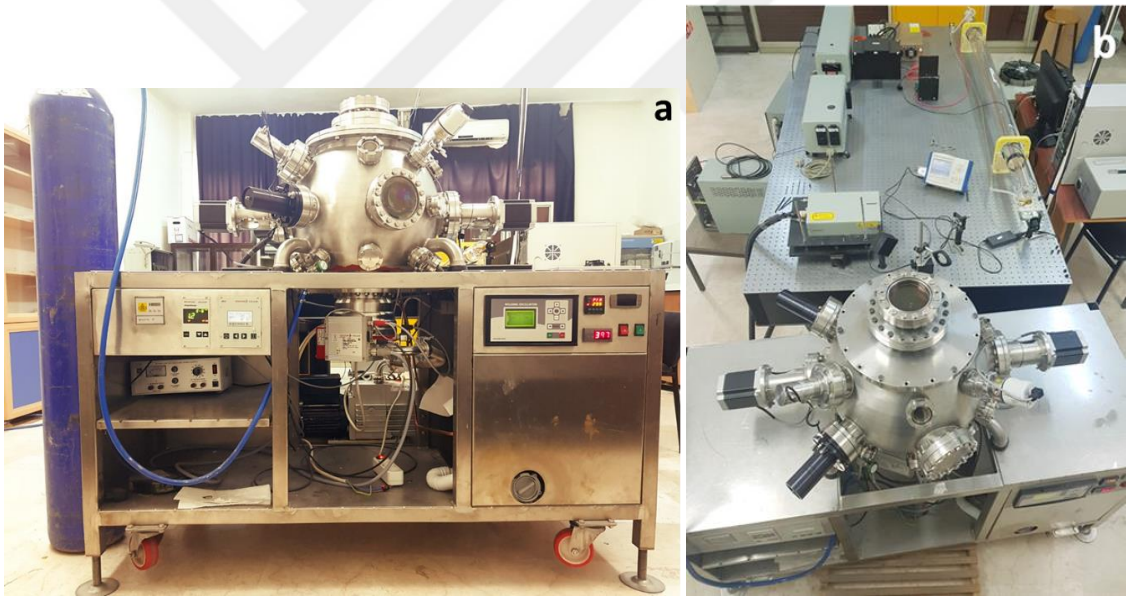
- Bazı demet türlerin büyük kinetik enerjisi, alt tabaka yüzeyi ve büyüyen film üzerinde yeniden püskürtmeye ve aynı zamanda kusurlara sebep olur.
- Lazer demeti profili içindeki homojen olmayan bir enerji dağılımı, lazer demet içinde homojen olmayan bir enerji profiline ve açısal enerji dağılımına yol açar.
- Oksijen veya lityum gibi hafif elementler, ağır elementler ile karşılaştırıldığında bir demet içinde farklı genleşme hızlarına ve açısal dağılımlara sahiptir.

- İstenen film kompozisyonunu elde etmek için, uyarlanmış bir hedef kompozisyon veya bir arka plan gazı gereklidir.
- Yüksek laser enerjiden dolayı hedef malzeme zarar görebilir.
- İlgili yüksek lazer enerjileri nedeniyle, hedeften gelen makroskobik ve mikroskopik parçacıklar, filmlerin ve çoklu tabakaların özelliklerine zararlı olabilecek şekilde çıkarılabilir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

3.1. CZTS Diyot ve Güneş Hücrelerinin Üretildiği PLD Laboratuvarı

Bu doktora tez çalışmasında, CZTS ince film güneş hücresini üretmek için PLD sistemi kullanılmıştır. PLD sistemi, danışmanım Prof.Dr. Hamdi Şükür KILIÇ tarafından dizayn edilmiş olup Konya sanayisinde üretilmiştir. Şekil 3.1 de gösterildiği gibi PLD sistemi, vakum çemberi ve ns-Nd:YAG laser sisteminden oluşmaktadır. İnce film deposizasyon işleminin gerçekleştiği vakum çemberi; vakum pompası, gerekli güç kaynakları ve kontrol ünitesinin de üzerinde bulunduğu taşınabilme özelliğine sahip tekerlekli bir masa üzerine kurulmuştur (Şekil 3.1). Deney sürecinde ayarlanabilir parametrelerin kontrolü, bu mekanizma üzerindeki dijital sistem ile sağlanmaktadır. Deposizyon işleminde kullanılan laser sistemleri, optik ayna, lensler, optik masa üzerine konumlandırılmıştır

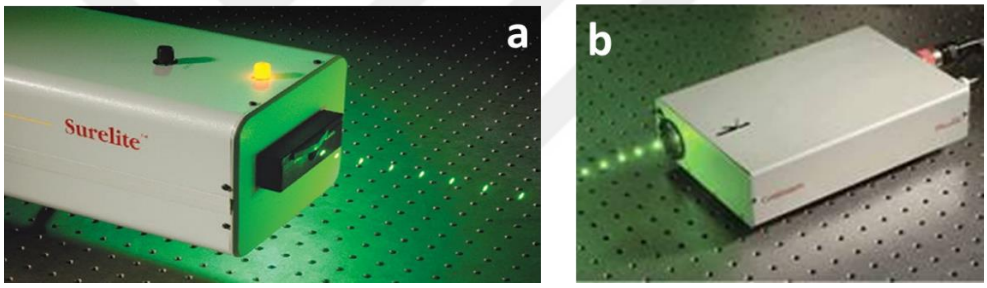


Şekil 3. 1. a) Laboratuvarımızda mevcut olan PLD vakum çemberi ve **b)** laboratuvardaki pozisyonu

Vakum çemberi içerisine alt tabaka ve hedef tutucuları yerleştirilmiştir. Alt tabaka ve hedef tutucuları arası mesafe, isteğe bağlı olarak 2.5-10 cm arasında değiştirilebilmektedir. PLD sistemimizdeki, vakum çemberinin her iki yanında iki adet step motor bulunmaktadır (Şekil 3.1a ve b). Hedef malzemenin yüksek enerjideki laser demetinden zarar görmemesi ve alt tabaka üzerinde homojen bir ince film elde edilebilmesi için, bu step-motorlar hedef malzeme tutucu ve alt tabakayı birbirlerine göre farklı ve sabit hızlarda (1-100 devir/dakika) hareket etmektedir. Vakum çemberinin basıncı, rotary pompa ile 4.8×10^{-4} mbar ve turbo pompa ile ~5.2×10^{-7} mbar

basınca kadar düşürülebilmektedir. Ayrıca, vakum çemberinin gaz girişlerinden, Argon, Azot ve Oksijen gibi inert ve reaktif gazların girişi sağlanmakta ve valflerin hassas kullanımı ile vakum çemberi içerisindeki gaz basıncı ayarlanabilmektedir.

Şekil 3.2 a ve b de gösterildiği gibi PLD sistemi içerisinde yer alan ve laboratuvarımızda aktif olarak kullanılmakta olan, iki adet ns-Nd:YAG Continuum-Surelite III ve Minilite II laser sistemlerimiz mevcuttur. Puls lu ışın demeti üreten, ns-laserlerin sahip olduğu çalışma parametreleri Tablo 3.1 ve 3.2 de belirtilmektedir. Yapılacak deneyin amacına uygun olarak, istenilen morfolojik, kristal ve optik özelliklere sahip ince filmler üretmek için, laser dalgaboyu, laser pulsa sayısı, laser akısı (laser enerjisi) gibi laser parametreleri esnek olarak ayarlanabilmektedir. Ayrıca deney sırasında herhangi bir lazerin olası bir arıza durumunda diğer lazer deneye hemen dahil edilebilmektedir.



Şekil 3. 2. a) ns-Continuum-Surelite III, **b)** Minilite Nd:YAG laserlerin görüntüleri

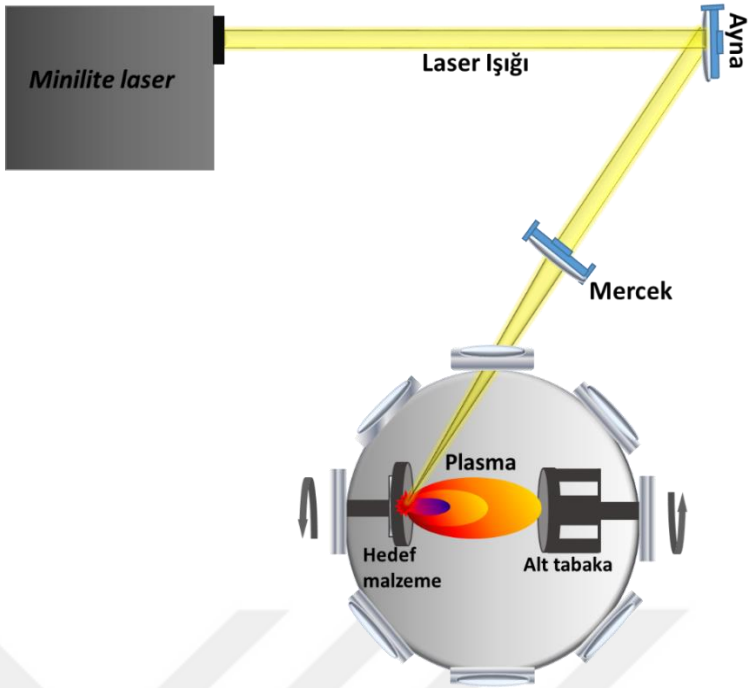
Tablo 3. 1. ns- Continuum-Surelite III Nd:YAG lazerin çalışma parametreleri

Dalgaboyu	Tekrarlama Oranı	Puls genişliği	Güç (Max.)
1064 nm (1.Harmonik)	10 Hz	5 ns	850 mJ
532 nm (2.Harmonik)	10 Hz	5 ns	≈ 500 mJ
355 nm (3. Harmonik)	10 Hz	5 ns	≈ 300 mJ

Tablo 3. 2. ns- Minilite Nd:YAG lazerin çalışma paramterleri

Dalgaboyu	Tekrarlama Oranı	Puls genişliği	Güç (Max.)
1064 nm (1.Harmonik)	1-15 Hz değiştirilebilir	5 ns	50 mJ
532 nm (2.Harmonik)	1-15 Hz değiştirilebilir	5 ns	20 mJ
355 nm (3. Harmonik)	1-15 Hz değiştirilebilir	5 ns	10 mJ
266 nm (4. Harmonik)	1-15 Hz değiştirilebilir	5 ns	4 mJ

Vakum çemberinin dışındaki optik masa üzerine yerleştirilmiş lazer sisteminden çıkan lazer demeti, aynalar yardımıyla vakum çemberinin girişine yerleştirilmiş mercek üzerine yansıtılmakta ve bu mercek yardımıyla hedef malzeme üzerine odaklandırılmaktadır (Şekil 3.3).



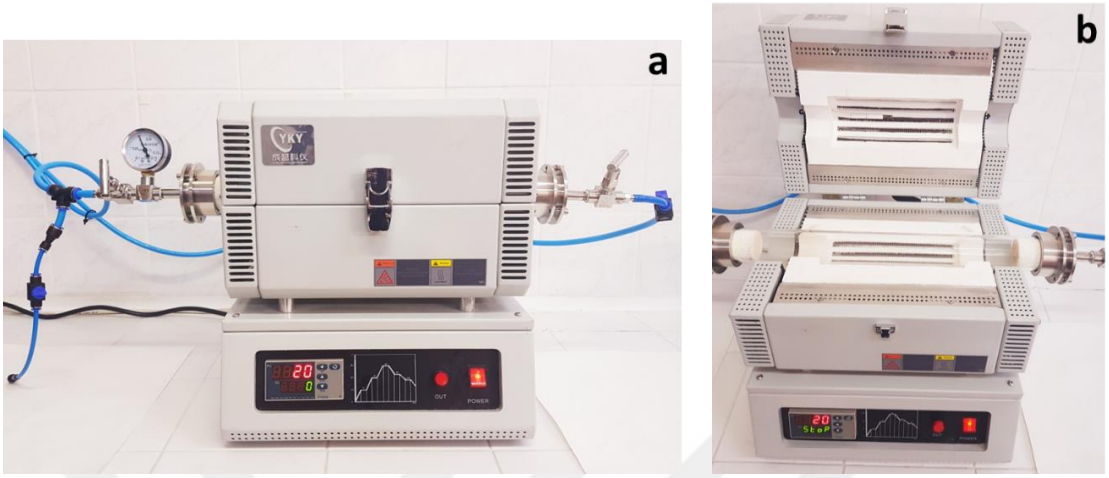
Şekil 3. 3. CZTS diyot ve güneş hücrelerini üretiminde kullanılan PLD sisteminin şematik görüntüsü

Hedef malzeme üzerine odaklanan laser demeti ile, ~5000-6000°K gibi yüksek sıcaklıkta hedeften malzeme çıkışı (malzeme ablate edilmektedir) sağlanmaktadır. Ablate edilen malzeme içeriğindeki atomlar, iyonlar ve elektronlar, plazma demet tarafından 1 ev ile keV aralığındaki kinetik enerji ile alt tabaka üzerine deposit edilerek ince film büyümesi gerçekleştirilmektedir. Deposizasyon işlemi, yüksek vakum ortamında ya da asal gaz veya reaktif gazların oluşturduğu atmosfer şartlarında gerçekleşmektedir.

Sistem, alt tabaka sıcaklığını (*Optris 3MH1-CF3* model infrared termometre) sürekli olarak monitörize etmekte ve ince film üretim süresince alt tabaka sıcaklığı sürekli gözlenebilmektedir. Ayrıca mevcut sistem, ince film depozisyonu süresince, deposit edilen ince film kalınlığını *in situ* olarak sürekli olarak ölçme/monitörize etme özelliğine sahip bir şekilde dizayn edilmiştir. Bu özellikleri ve olanakları sayesinde diyagnoz çalışmaları ve nanoyapı üretiminin kontrollü bir şekilde yapılabilmesi imkanı elde edilmiştir.

PLD sistemi ile ada sıcaklığında alt tabaka üzerine üretilmiş amorf yapıdaki CZTS ince filmlerin daha iyi kristallenmesi için, Şekil 3.4 de gösterilen quarts tüplü tüp fırın içerisinde CZTS ince filmler yerleştirilerek tavlanmıştır. Tube fırın, maksimum 1100^{o}C sıcaklığa kadar ısınmaktadır ve maksimum ısınma oranı <=10^{o}C/dk'dır. Fırının

sıcaklık doğruluğu, +/- 1ºC dir. Quarts tüplü tüp fırın, vakum altında ve düşük basınçlarda (<0.2 bar) çalışabilmektedir. Quarts tüp içine giriş yapan gazlar için akış hızı, tüpe verilen termal şokları azaltmak için 200 ml/dk. ile sınırlıdır.



Şekil 3. 4. İnce filmlerin tavlamasında kullanılan Quarts tüplü tüp fırının **a)** dış ve **b)** iç görüntüsü

PLD sistemi ile üretilen tüm ince filmler, diyot ve güneş hücresi cihazlarının havadaki nemden etkilenmemeleri, oksitlenmemeleri ve havadaki kirliliklerle reaksiyona girmemeleri için paslanmaz çelik vakum haznesi (www.mtixtl.com) içerisinde saklanırlar (Şekil 3.5). Bu vakum haznesi, turbo pompa ile maksimum -10^{-4} torr' a kadar boşaltılmaktadır. Maksimum pozitif basınç ise 0.15 Mp dır. Gaz haznenin içine inert gaz doldurulabilmekte ve gaz akışı korunabilmektedir.



Şekil 3. 5. Paslanmaz çelik vakum haznesi

3.2. İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Bu doktora tez çalışması kapsamında, CZTS diyot ve güneş hücrelerini oluşturan ince filmlerin morfolojisi, kristal özelliklerinin analizi ve kalınlık ölçümleri için AFM, SEM, SEM-EDX, XRD gibi analiz yöntemleri kullanılmıştır.

3.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

SEM, ince filmlerin mikro yapı morfolojilerini görüntülemek ve analiz etmek için yaygın olarak kullanılan bir mikroskopi tekniğidir. Bir elektron mikroskobu, daha yüksek çözünürlükte mikrograflar sağlamak için ışık yerine elektronlar kullanır. Elde edilen yüksek çözünürlük, görünür ışığa kıyasla çok daha küçük elektron dalga boylarından kaynaklanmaktadır. Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi, numuneyi bir elektron kaynağından (elektron tabancası) kaynaklanan odaklanmış bir elektron demeti ile bombardıman etmeye ve daha sonra numune ile elektronlar arasındaki etkileşimin sonucu olan sinyalleri toplamaya dayanır. Bir taramalı elektron mikroskobunun ana bileşenleri, kontrol konsolu ve esas olarak bir elektron tabancası (sütunun üstüne yerleştirilmiş), elektromanyetik mercekler, tarama bobinleri ve sinyal detektörlerini içeren elektron kolonudur. Mikroskop sütunu ve bileşenleri, numuneye ulaşmadan önce elektronların saçılmasını önlemek için vakum altındadır. Elektron tabancasında elektronları üretip hızlandırdıktan sonra, bir manyetik mercek sistemi tarafından küçük bir nokta boyutuna odaklanacak bir ışın olarak kolondan aşağıya doğru ilerlerler. Tarama bobinleri, ışının numunedeki bir dizi ayrı konumdan taranmasını sağlar. Olay elektronlarının ve numunenin etkileşimi sonucu örnek yüzeyinden yayılan ikincil ve/veya geri saçılmış elektronlar daha sonra tespit edilir ve görüntüyü oluşturmak için kullanılan sinyallere dönüştürülür (Goldstein ve ark., 2003; Egerton, 2005).

3.2.1.1. Geri Saçılmış Elektron Görüntüsü

Birincil elektronların elastik saçılması, elektronları tespit edebilmek amacıyla numune yüzeyinden geri döndürmek için yeterince yüksek açılarda meydana gelebilmektedir. Geri saçılmış elektron detektörü, birincil elektron ışınının etrafında bir halka oluşturur. Bu saçılmanın kuvveti, atom kütlesine bağlıdır, bu nedenle geri saçılmış elektronlar, daha parlak görünen ağır elementler içeren alanlarla, bir numunenin kimyasal bileşimindeki uzamsal değişiklik hakkında bilgi ortaya koymaktadır (Egerton, 2005).

3.2.1.3. Enerji-Dağılım X-ışını (EDX) Spektroskopisi

EDX, kimyasal karakterizasyon ve elementel analiz için kullanılan bir tekniktir. Enerjik parçacıkların bir ışını (örneğin, X-ışınları ya da elektronlar; EDX genellikle bir elektron mikroskobunda gerçekleştirilir), numune içindeki atomların düşük enerji seviyelerinden elektronları uyarmak için kullanılır. Daha yüksek seviyeden gelen elektronlar, her bir boşluk içerisinde yok olur ve enerji farkını bir X-ışını olarak yayar. Bu emisyonun spektrumu, numunedeki atomların atomik yapısı ile belirlenir. Emisyon spektrumu, bir enerji dağıtıcı spektrometre ile ölçülebilir ve yaklaşık ±% 1 hassasiyetle bir numunenin elementel kompozisyonunu belirlemek için kullanılabilmektedir. Birincil element numunenin üzerine rasterleştirildiği için, her bir nokta için bir EDX spektrumunun kaydedilmesi ile bir numunenin elementel haritaları yapılabilmektedir (Egerton, 2005).

3.2.2. X-Işını Kırınımı (XRD)

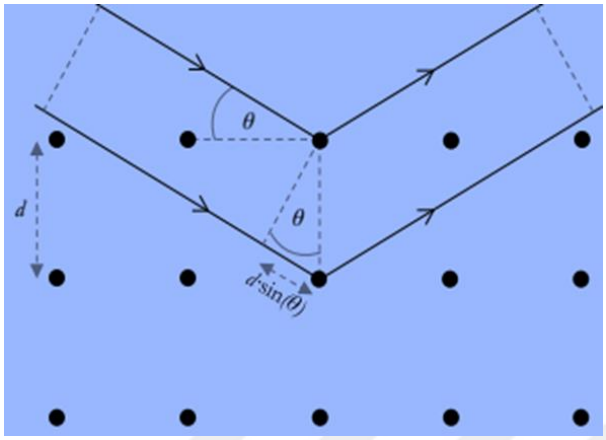
X-ışını kırınımı, malzemelerin kristal yapısını analiz etmek için yaygın olarak kullanılan tahribatsız bir tekniktir. Bir X-ışını demetinin, düzenli bir şekilde (3-D kafeslerde periyodik olarak tekrarlanan) düzenlenmiş kristal atomları tarafından kırınımına dayanır. Kırınımın gerçekleşmesi için, gelen ışığın dalga boyunun kristal kafes sabiti ile aynı sırada olması gerekir.

Değişken açılı monokromatik bir X ışını demeti, kristal bir malzemeye yönlendirildiğinde, düzenli olarak düzenlenmiş atomlar tarafından saçılır. Saçılma tipine bağlı olarak (elastik veya elastik), saçılmış X ışınları tahrip edici veya yapıcı biçimde karışabilir. Yapıcı girişimde, İki paralel düzlemden yansıyan iki dalga arasındaki yol farkı, dalga boyunun tamamlayıcısı olduğunda, elastik olarak saçılmış ışınlar, bazı açılardaki piklerin maksimum yoğunluğuyla, bazı yönlerde kırılmış demetler oluşturur. Numunedeki herhangi bir paralel atomik kafes düzleminden saçılan X-ışınları, yapıcı olarak müdahale edilen açılarda meydana gelir. Ayrıca, bu durum, kırınım için Bragg şartları sağlandığında gerçekleşir:

$$\lambda = \frac{2d.\sin(\theta)}{n} \qquad \textbf{(3.1)}$$

Burada, n bir tam sayıdır ve kırınım sırası olarak adlandırılır (1 olduğu varsayılır), λ, X ışını demetini dalga boyudur, d, ardışık paralel düzlemler arasındaki boşluktur ve θ olay

açısıdır (Durose ve ark., 2004; Abusnina, 2016). Şekil 3.6, X- ışınlarının bir kristal tarafından kırınımını göstermektedir.

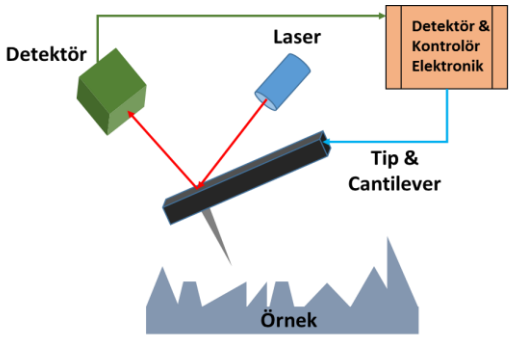


Şekil 3. 6. X-ışını kırınım geometrisi

Atomların ikinci düzleminden saçılan X-ışınları, ektra aldıkları mesafe $2d.\sin(\theta)$, kendi dalga boylarının tamsayısına eşittir ve sadece ilk düzlemden saçılmış olanlar ile aynı fazda olacaktır ve bu yüzden yapıcı girişimde bulunurlar. Herhangi bir paralel atom düzlemi kümesi için Bragg koşulunu sağlayan açılar için, ölçülmüş yoğunluktaki belirgin pikler gözlemlenir (Durose ve ark., 2004).

3.2.3. Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM)

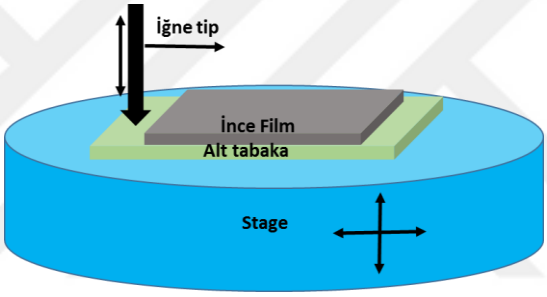
Atomik kuvvet mikroskobu, bir numunenin yüzeyinde tarama yapmak için keskin bir ucun kullanıldığı ve farklı yüksekliklerle karşılaşan bir tür tarama probu mikroskopisidir. Yüzeyin yüksek çözünürlüklü bir 3-D topografik profili sağlar. Taranan keskin uç bir konsolun serbest bir ucuna tutturulur ve kullanılan görüntüleme moduna bağlı olarak, uç numune yüzeyine temas eder veya temas etmez. Numune yüzeyini tararken konsol sapmasındaki değişiklikler, konsol üzerine yansıyan bir lazer ışınını izleyen bir foto-diyot detektörü ile ölçülür. Konsolun dikey hareketini, taranan alandaki her (x, y) noktada depolamak için bir bilgisayar kullanılır ve depolanan veriler, örnek yüzeyinin topografik görüntüsünü üretmek için kullanılır. Şekil 3.7, temel bileşenleri gösteren, bir atomik kuvvet mikroskobunun bir şemasını göstermektedir.



Şekil 3. 7. Atomik Kuvvet Mikroskobunun şematik görünümü

3.2.4. Profilometre ile İnce Film Kalınlık Ölçümü

Profilometre cihazı ile, ince bir filmin hem kalınlığı hem de pürüzlülüğü, film yüzeyini tarayan elmas uçlu bir kalem kullanarak gözlemlenebilmektedir. Şekil 3.8, bir prob uçlu profilometrenin çalışmasını şematik olarak göstermektedir.



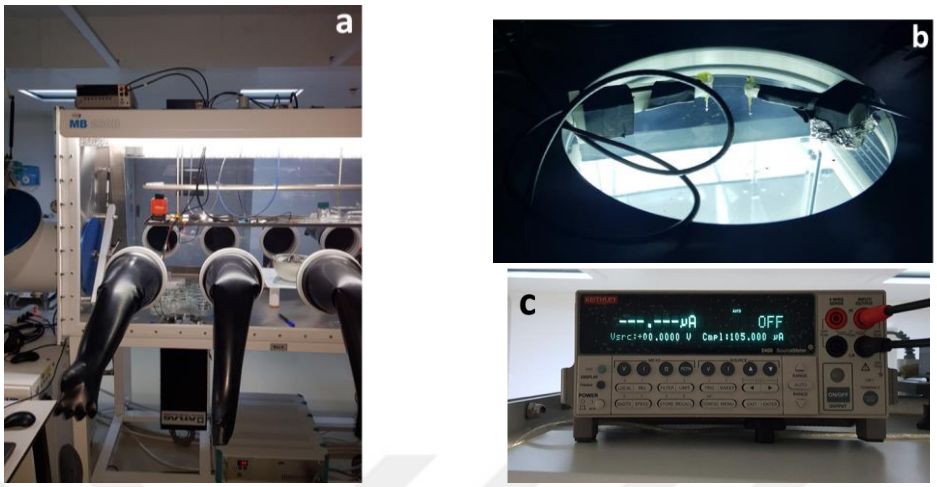
Şekil 3. 8. Prob uçlu profilometrenin şematik gösterimi.

Prob ucu önce numunenin yüzeyine temas edecek şekilde dikey olarak hareket eder ve daha sonraki aşamada numune probun altında hareket ettirilir. Böylece, numune yüzeyi önceden belirlenmiş bir hız ve tarama uzunluğu ile taranır. Yüzey pürüzlülüğü, prob ucunun dikey yönde hareket etmesine neden olur. Kalemin yatay ve dikey hareketlerine karşılık gelen elektriksel analog sinyaller üretilir ve yüzey özelliklerini yorumlamak için kullanılabilecek dijital sinyallere dönüştürülmektedir.

3.3. Akım Yoğunluğu-Voltaj (I-V) Ölçümü

Bu doktora tez çalışmasında, üretilen CZTS diyot ve güneş hücrelerinin elektriksel özelliklerini elde etmek için Şekil 3.9a da gösterilen bir glove box içinde Akım Yoğunluğu-Voltaj (J-V) ölçümleri yapılmıştır. Cihazların ön ve arka kontakları, katot ve anot uçlu problar (Şekil 3.9b) yardımıyla hücre özelliklerini ölçmek için bir Keithley 2400 Model (Şekil 3.9c) kaynak ölçüm cihazına bağlanır. Karanlık ortamda,

Keithley cihazı ile -1.0 V ve +1.0 V voltaj aralığında CZTS diyot ve güneş hücrelerinin J-V grafikleri çizdirilmiştir.



Şekil 3. 9. CZTS diyot ve güneş hücrelerin J-V ölçümlerinin yapıldığı **a)** glove box, **b)** anot ve katot uçlu problar ve **c)** Keithley cihazı

Aydınlık ortamda J-V ölçümleri yapmak için, CZTS diyot ve güneş hücreleri solar simülatör cihazı ile standart test koşullarında (80 mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyonu) aydınlatılmaktadır. CZTS cihazların 0.5V- 1V voltaj aralığında J-V grafikleri elde edilmiştir. J-V karakteristiklerine bağlı olarak cihazların J_{sc}, V_{oc}, FF ve η parametreleri belirlenmiştir.

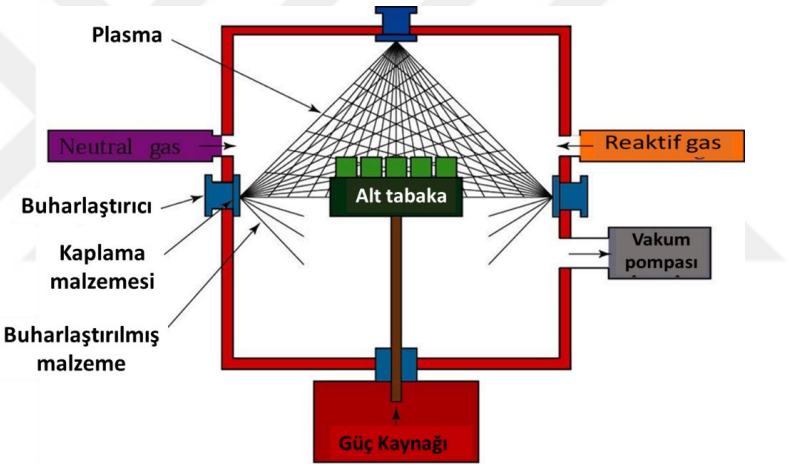
3.4. Fiziksel Buhar Deposizyon (PVD) tekniği

Bu doktora tez çalışmasında, üretilen diyot ve güneş hücreleri yapılarındaki ön grid kontaklar PVD tekniği kullanarak büyütülmüşlerdir. PVD sistemi, bir maddenin bir vakum odasında buhar fazına dönüştürüldüğü ve ince bir tabaka olarak bir alt tabaka (metali, plastik, cam gibi) yüzeyine yoğunlaştırıldığı bir ince film işlem sürecini içermektedir (https://en.wikipedia.org/wiki/Physical_vapor_deposition). PVD, metaller, alaşımlar, seramikler ve diğer inorganik bileşikler gibi çok çeşitli kaplama malzemelerine uygulamak için kullanılmaktadır. Tüm fiziksel buhar deposizasyon işlemleri ***i-*** Kaplama buharının sentezi, ***ii-*** Alt tabakaya buhar taşınımı ve ***iii-*** Alt tabaka yüzeyinde gazların yoğunlaşması adımları ile gerçekleştirilmektedir. Kaplama buharının sentezi, mevcut bir katıyı (veya sıvı) buharlaştırmak için elektrik rezistanslı ısıtma veya iyon bombardımanı gibi çeşitli yöntemlerden herhangi biri ile gerçekleştirilebilmektedir. Bu ve diğer varyasyonlar, çeşitli PVD işlemleriyle sonuçlanır. PVD işlemi üç ana türde gruplandırılmışlardır: ***i-*** Vakum buharlaşması, ***ii-***

Püskürtme ve ***iii-*** İyon kaplama. Bu tez çalışmasında, üst grid kontakların kaplaması PVD nin Vakum Buharlaşma süreci ile gerçekleştirilmiştir.

3.4.1. Vakum Buharlaşma

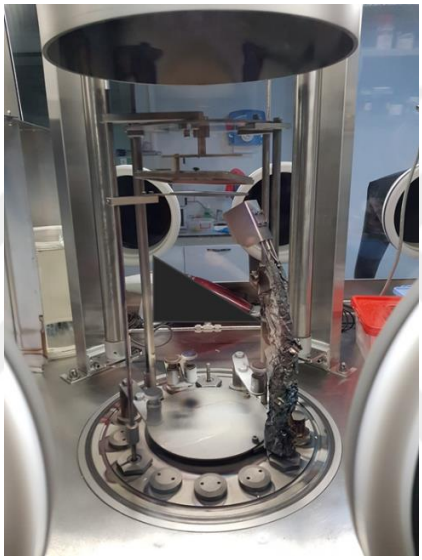
Vakum Buharlaşma sürecinde, belirli malzemeler, bir vakum içerisinde ilk önce katıdan buhar haline dönüştürülerek ve daha sonra alt tabaka yüzeyi üzerinde yoğunlaşmaya bırakılarak bir alt tabaka üzerine biriktirilmektedir. Vakum buharlaşma işleminin kurulumu Şekil 3.10' da gösterilmektedir. Deposit edilecek malzeme kaynak olarak adlandırılır ve bu kaynak malzeme buharlaşacağı yüksek bir sıcaklığa kadar ısıtılır. Isıtma, bir vakum ortamında gerçekleştirildiğinden, buharlaşma için gereken sıcaklık, atmosferik bir basınçta gereken sıcaklığın önemli ölçüde altındadır. Ayrıca, vakum çemberi içinde havanın bulunmaması, yüksek sıcaklıkta kaynak malzemenin oksidasyonunu önler.



Şekil 3. 10. PVD Vakum Buharlaşma sürecinin şematik görüntüsü

Buharlaşmadan önce kaynak malzeme bir yük kabı vasıtasıyla tutulur. Kritik buharlaşmayı sağlayacak yöntem, dirençli ısıtma ve elektron ışın bombardımanıdır. Dirençli ısıtma en basit teknolojidir. Kaynak malzemeyi tutmak için, bir kap içinde ısıya dayanıklı metal (W, Mo gibi) oluşturulur. Kabı ısıtılmak için akım uygulanır, bu daha sonra temas eden malzemeyi ısıtır. Ancak, bu ısıtma yöntemiyle ilgili bir sorun; tutucu ve içeriği arasında alaşımlanması olasıdır ve böylece, deposit edilecek film, dirençli ısıtma kabının metaliyle kirlenir. Kaynak ısıtıldıktan sonra, buharlaşmış atomlar kaynağı terk eder ve diğer gaz molekülleri ile çarpışana veya katı bir yüzeye çarpıncaya kadar düz çizgiler izlerler. Çemberin içindeki vakum, diğer gaz moleküllerini hemen hemen ortadan kaldırır ve böylece kaynak buhar atomları ile bu gaz molekülleri arasındaki çarpışma olasılığı azaltılır. Kaplanacak alt tabaka yüzeyi, genellikle kaynağa

göre konumlandırılmıştır. Alt tabakayı döndürmek için bazen mekanik bir manipülatör kullanılır ve böylece tüm yüzeyler kaplanır. Göreceli soğutma alt tabaka yüzeyi ile temas kurduğunda, yüzeye çarpan atomların enerji sevileri buhar halinde kalamadıkları noktaya indirgenir. Böylece, bu atomlar alt tabaka üzerinde yoğunlaşır ve katı bir yüzeye tutturulur, bu durumda birikmiş bir ince film oluşturur. Vakum buharlaşma işlemi, nispeten düşük maliyetli ve basittir. Bu PVD işlemi ile kompleks yapıdaki bileşenlerin deposizasyonu zor iken, Ag, Al, Au, Cr, Cu gibi saf metaller nitelikli bir şekilde (https://me-mechanicalengineering.com/physical-vapor-deposition/) alt tabaka üzerine biriktirilebilmektedir.



Şekil 3. 11. CZTS diyotların ve güneş hücrelerin kontaklarını büyütmede kullanılan PVD sistemi

Bu doktora tez çalışmasında, CZTS diyot ve güneş hücrelerinde kontak olarak görev yapan Al ve Ag ince film kontaklar Şekil 3.11 de gösterilen PVD sistemini kullanarak deposit edilmiştirler. Kontak ince filmlerin deposizayonları için vakum odası, ~1×10^{-6} mbar basınca kadar düşürülmüştür. Metal kontakların deposizasyon oranı 0.1A^{o}/s den başlatılmış kademeli olarak 0.5 A^{o}/s na kadar arttırılmıştır. ~45 dk. süresince metal kontakların deposizasyon gerçekleştirilmiştir. Deposizasyon sonunda, üretilen Al ve Ag kontakların kalınlıkları ~100 nm olarak ölçülmüştür.

4. ARAŞTIRMA SONUÇLARI VE TARTIŞMA

4.1. CZTS Güneş Hücresi Üretimi için Ön Çalışma

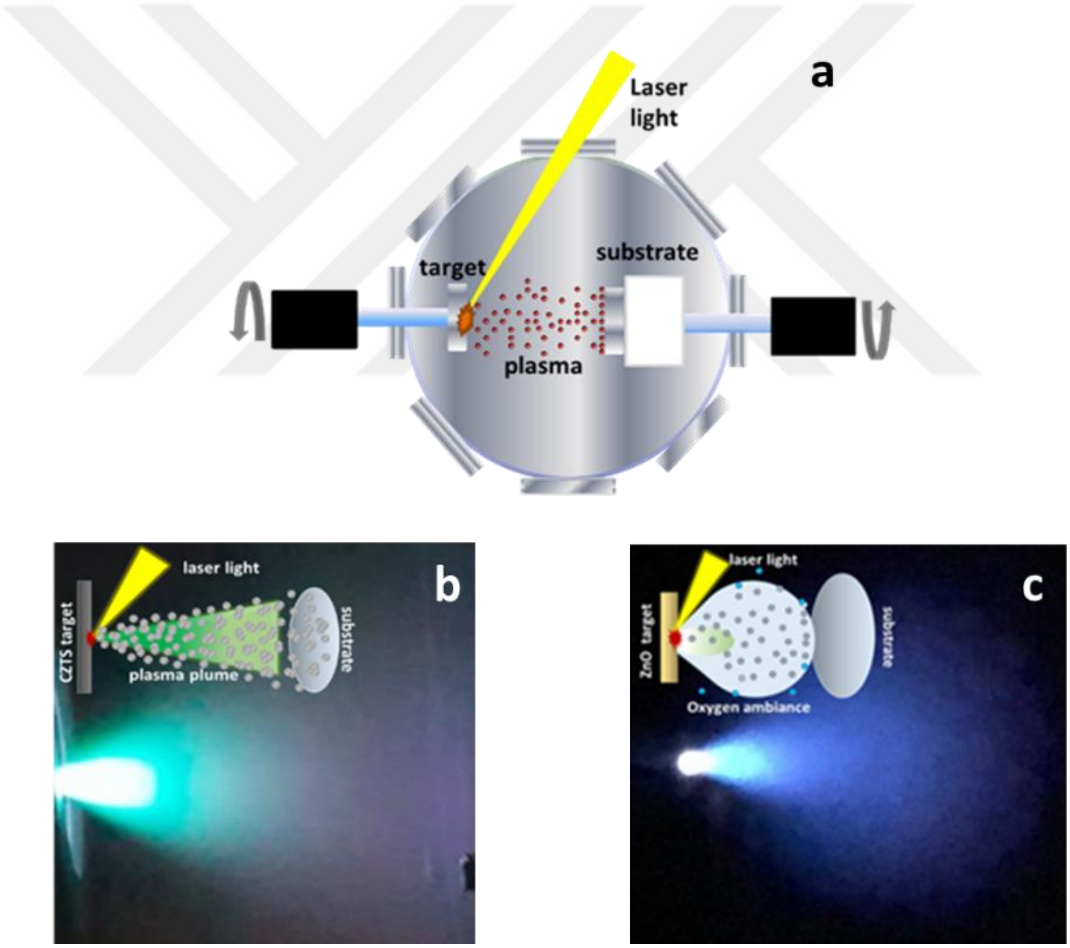
Bu doktora tez çalışmasının bu bölümünde, CZTS güneş hücrelerin üretimine yönelik ön çalışma olarak, PLD tekniği ile ZnO/CZTS ve CdS/CZTS heteroeklem diyot yapıları üretilmiş ve analiz edilmiştir. Büyütülen, ZnO, CdS ve CZTS ince filmlerin morfolojik, kristal ve optik özellikleri, SEM, AFM, XRD ve UV-vis spektrometre analiz cihazları ile incelenmiş ve yorumlanmıştır. ZnO/CZTS ve CdS/CZTS heteroeklem diyot yapıların karanlık ve aydınlık ortamda (80 mW/cm^2 laser gücündeki AM 1.5 güneş ışığı altında) J-V karakteristikleri elde edilmiştir. Diyotların karanlık ortamdaki idealite faktörleri hesaplanmış ve elektriksel karakteristikleri yorumlanmıştır. Ayrıca, diyotlar aydınlık ortamda fotovoltaik davranışı sergilemiş olup J_{sc}, V_{oc}, FF ve η parametreleri belirlenmiş ve sayısal değerlerine sebep olan faktörler tartışılmıştır.

4.1.1. ITO/CZTS/ZnO/Al ve ITO/ZnO/CZTS/Al Heteroeklem Diyotların Elektriksel Özellikleri

Bu çalışmada, ITO/a-CZTS (a-CZTS)/ZnO/Al ve ITO/ZnO/a-CZTS/Al diyot yapıları üretilmiştir. a-CZTS ve ZnO ince filmler oda sıcaklığındaki ITO kaplı cam üzerine PLD tekniği ile tabaka-tabaka olarak üretilmiş olup heteroeklem diyot yapılar oluşturulmuştur. Bu duruma ek olarak, amorf CZTS ince film 375^{o}C sulfürizayon sıcaklığında tavlanmış ve kristal yapıya (c-CZTS) dönüştürülmüştür. c-CZTS kristal ince film ile ITO/ZnO/c-CZTS/Al heteroeklem diyot yapısı üretilmiştir. Bu diyot yapıların karanlık ve aydınlık ortamdaki J-V karakteristikleri elde edilmiş ve aşağıda yorumlanmıştır. ***Bu çalışma, CZTS ve ZnO ince filmlerin tabaka-tabaka halinde üst üste PLD sistemi ile deposit edilmesinden ve ITO kontak üzerine ayrı ayrı ZnO tampon tabaka ile CZTS soğurucu tabakaların üretilmesi sonucunda bu diyotların fotovoltaik özellik göstermeleri bakımından dünyada ilk defa yapılan bir çalışmadır. Aydınlık şartlarda ışığın doğrudan ITO tabaka üzerinden ZnO tampon tabaka (ITO/ZnO) ve ayrıca CZTS soğurucu tabaka (ITO/CZTS) içine difus etmesi ile diyotların fotovoltaik özellik göstermeleri, bu diyotların iki yönlü güneş hücreleri gibi davranabileceğini göstermektedir (Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019).***

4.1.1.1. Deney Süreci

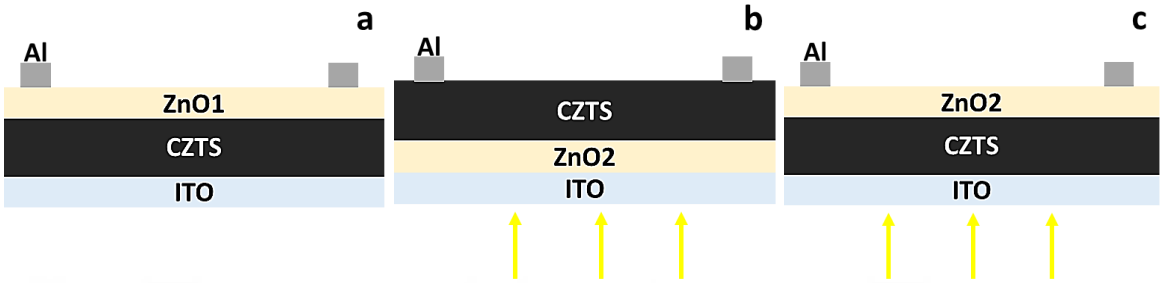
ITO/ZnO2/a-CZTS/Al, ITO/ZnO2/c-CZTS/Al, ITO/c-CZTS/ZnO2/Al ve ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapıların üretiminde, 1064 nm dalgaboyundaki (5 ns puls genişliğinde ve 10 Hz tekrarlama oranında çalışan) puls laser demeti kullanılmıştır. Laser demeti, hedef malzeme üzerine 50 cm odak uzunluğuna sahip konvex lens ile odaklanmıştır. Deney öncesinde, ITO kaplı cam 15 er dk süresince aseton ve izoprobil alkol içerisinde ultrasonik banyo ile yıkanmış ve daha sonra azot gazı ile kurulanmıştır. Tüm deneyler için, vakum çemberi başlangıçta ~1×10^{-6} mbar basınca kadar pompalanmıştır. Hedef malzeme ve alt tabaka tutucuların sırasıyla, 970 ve 960 rpm hızları ile dönüşleri sağlanmıştır.



Şekil 4. 1. a) PLD sisteminin ve PLD ile ablate edilmiş **b)** CZTS ve **c)** ZnO türlerin oluşturduğu plazmaların görüntüsü

ZnO ince filmi üretmek için, hedef-alt tabaka arası uzaklık 45 mm değerine ayarlanmıştır. ZnO1 ince filmi üremek için vakum çemberi, 9×10^{-2} mbar basıncına kadar oksijen gazı ile doldurulmuştur. Daha sonra ZnO hedefi (%99.99 saflıkta) puls başına 40 mJ enerjideki (6.1×10^{2} J/cm^2 laser akısında) laser pulsları ile 90 dk süresince

ablate edilmiş ve ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapısını üretmek için oda sıcaklığındaki alt tabakanın üzerine deposit edilmiştir. Ardından, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al, ITO/ZnO2/c-CZTS/Al ve ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapılarını üretmek için, oksijen gaz basıncı 7×10^{-2} mbar değerine kadar düşürülmüş ve ZnO2 ince film oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine büyütülmüştür.



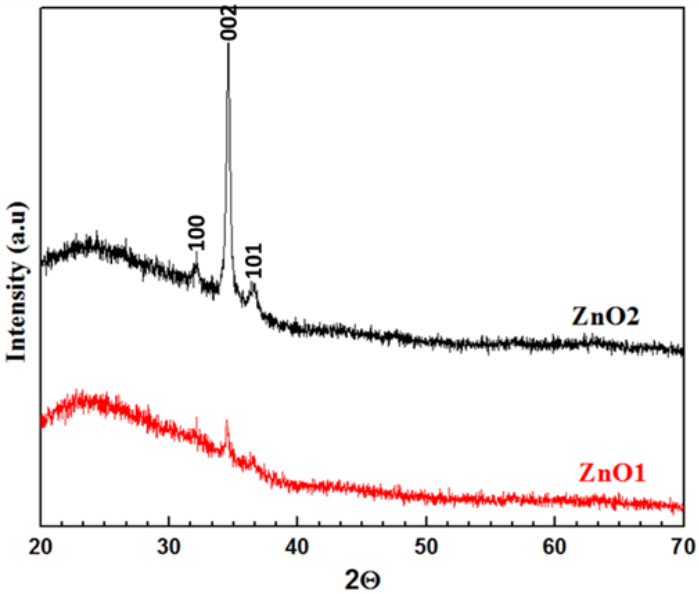
Şekil 4. 2. PLD ile üretilmiş **a)** ITO/a-CZTS/ZnO1/Al, **b)** ITO/ZnO2/a-CZTS/Al (ve ITO/ZnO2/c-CZTS/Al), **c)** ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapıların görüntüsü

CZTS ince filmi üretmek için, CZTS hedef (%99.99 saflıkta ve Cu:Zn:Sn:S element oranı (%2:1:1:4)) ile alt tabaka arası uzaklık 50 mm mesafeye ayarlanmıştır. CZTS ince film, 20 mJ enerjideki (3×10^2 J/cm^2 laser akısında) laser pulsları kullanılarak 2 saat süresince oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine deposit edilmiştir. PLD sistemi ve CZTS ile ZnO hedeflerin ablate edilmesi ile oluşan plazmaların fotoğrafları Şekil 4.1 ile gösterilmektedir. 0.02 cm^2 alana (aktif alan) sahip aluminyum ince film kontaklar, PVD tekniği ile 30 dk süresince ZnO ve CZTS ince filmlerin üzerine deposit edilmiştir. Sonuç olarak PLD ile tüm tabakaları oda sıcaklığında büyütülmüş ITO/a-CZTS/ZnO1/Al ve ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapıları üretilmiştir. Daha sonra, CZTS ince filmin yanına 50 mg sülfür tozu yerleştirilerek 375^{o}C sıcaklıkta 45 dk süresince tavlanmıştır ve ITO/ZnO2/c-CZTS/Al ve ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapıları üretilmiştir.

Şekil 4.2 PLD ile üretilmiş ITO/ZnO2/a-CZTS/Al, ITO/ZnO2/c-CZTS/Al, ITO/c-CZTS/ZnO2/Al ve ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyotların tabaka yapılarını göstermektedir. ZnO1, ZnO2 ve CZTS ince filmlerin morfolojisi, element oranları, optik özellikleri ve kristal yapıları sırasıyla SEM, SEM-EDX, UV-Vis spektrometre ve XRD ile analiz edilmiştir. Diyotların karanlık ve aydınlık ortamdaki J-V karakterisyikleri elde edilmiş, elektriksel parametreleri hesaplanmıştır.

4.1.1.2. XRD Analizi

9×10^{-2} ve 7×10^{-2} mbar oksijen gaz basıncı içerisinde deposit edilen as-deposited (hiçbir sıcaklık işlemine maruz kalmamış) ZnO1 ve ZnO2 ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.3. ile verilmektedir. XRD spektrumlarına göre, ZnO1 ve ZnO2 ince filmler polikristal yapıdadırlar. İnce filmler, (100), (002) ve (101) yönelimlerinde kristallenmiştir (Znaidi ve ark., 2013). Her iki ince film için (002) yönelimindeki ana pik dominanttır. Burada, oda sıcaklığındaki alt tabakanın üzerinde üretilen ZnO ince filmlerin hiçbir tavlama işlemine maruz kalmadan kristal yapıda üretilebilmiş olmaları önemli ve dikkat çekicidir (Jin ve ark., 2013). Cihazlarda n-tipi tabaka olarak kullanılan ZnO ince filmlerin kristal yapıda olmaları, yük taşıyıcılarının transferinde ve deplasyon bölgesinde yük toplanmasında önemli katkı sağlamaktadır. Ancak, ZnO1 ince film kristal yapısındaki mevcut kusurlardan dolayı zayıf bir kristal yapıya sahiptir. Bu zayıf krsital oluşumu şu şekilde ifade edilebilir: ZnO1 ince filmlerin üretimi sırasında kullanılan yüksek oksijen gaz basıncı, ablate edilen ZnO1 parçacıkların hızını yavaşlatır ve bu parçacıklar alt tabaka üzerine ulaştıklarında yeterli kinetik enerjiye sahip olamadıkları için alt tabaka üzerinde iyi çekirdeklenemezler ve yönlenemezler. Ayrıca, düşük kinetik ve yüzey enerjisine sahip atomlar, kararlı bölgeleri dolduramazlar ve böylece, kristal yapı içerisinde oluşabilecek birçok kusur, cihazın performansını olumsuz yönde etkiler.



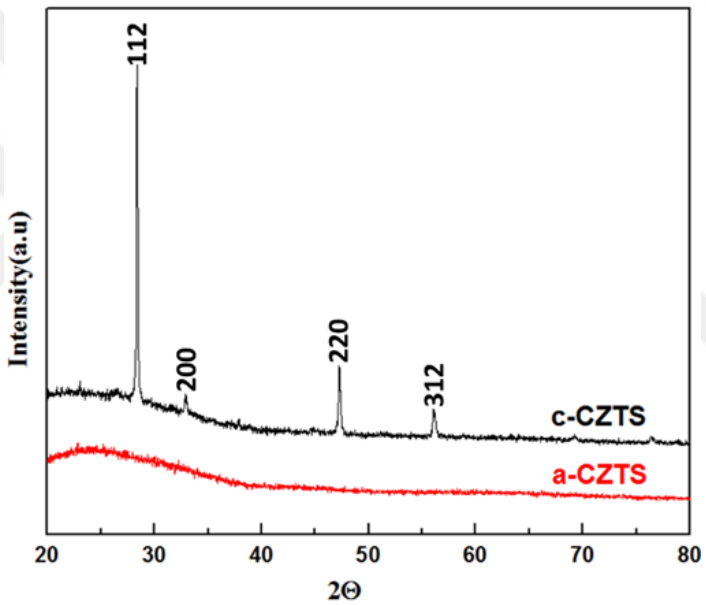
Şekil 4. 3. ZnO1 ve ZnO2 ince filmlerin XRD spektrası

ZnO ince film içindeki ortalama tanecik boyutu, aşağıda ifade edilen

$$D = 0.94\lambda/\beta cos\theta \quad \textbf{(4.1)}$$

Scherrrer denklemi ile hesaplanmaktadır.

Burada, *D*: ince filmi oluşturan ortalama tanecik boyutu, β: kırınım pikinin maksimum yarı genişliğini, λ; X-ışını dalga boyunu, θ; Bragg kırınım açısıdır (Khandelwal ve ark., 2008; Jamal ve ark., 2014). Scherrer denklemi ile, ZnO1 veZnO2 ince filmlerin ortalama kristal tanecik boyutu, sırası ile 12.5 nm ve 21.53 nm olarak hesaplanmıştır. Ayrıca, ZnO1 ve ZnO2 ince filmlerin kalınlıkları, profilometre cihazı ile sırasıyla 120 nm ve 200 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 4. 4. As-deposit edilmiş ve tavlanmış a-CZTS ve c-CZTS ince filmlerin XRD spektrası

Şekil 4.4 ile verilen XRD spektraumlarına göre, as-deposited CZTS ince film, hiçbir sıcaklık işlemine (alt tabaka sıcaklık ve/veya tavlama sıcaklığı) maruz bırakılmadığı için amorf yapıya sahiptir. a-CZTS ince film içerisinde çok sayıda kusur ve arayüzey durumları bulundurmaktadır. Bu kusurların çoğu yük tuzaklayıcı ve yeniden birleşme merkezleri olarak rol oynarlar ve cihazın performansını sınırlarlar (Lund, 2014; Yin ve ark., 2015). CZTS ince filmin amorf yapıda olmasının sebeplerinden biri, CZTS malzemesinin düşük enerjideki laser demeti ile ablate edilmiş olması ve ince filmin oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine üretilmiş olmasıdır. Ancak, CZTS parçacıklarının ve türlerinin alt tabaka üzerinde yer alan ZnO ve ITO ince filmler içerisine difus etmesini, burada kusurlar oluşturmasını ve bu ince filmlere zarar

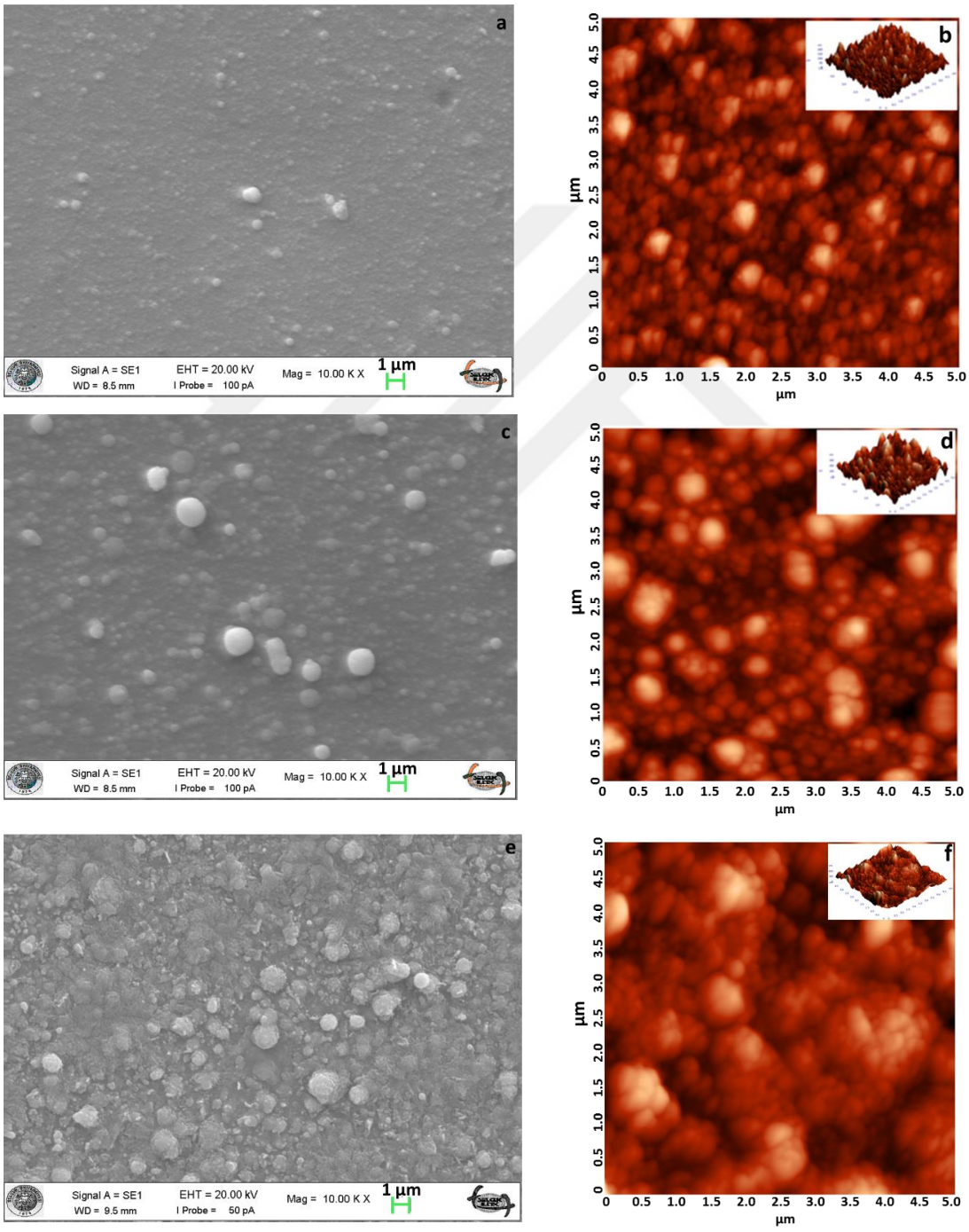
vermesini (wikipedia. 2018; Voevodin ve Donley, 1996; Gottmann ve Kreutz, 2000) engellemek için CZTS malzemesi düşük enerjideki laser demeti ile ablate edilmiştir. İdeal bir çekirdeklenme oluşamadığı için, tanecik boyutu düşük kalmaktadır. Ayrıca, kristal yapı oluşturmak amacıyla atomlar belirli bir yönelimde uyumlu bir hizalanma yapamadığı içinde, a-CZTS çok zayıf bir kristal yapıya sahiptir (Thestrup ve Schou, 1999; Gottmann ve Kreutz, 2000; Tozan, 2010). Dolayısıyla, a-CZTS içerisinde oluşan ve birçok yük taşıyıcıları için tuzak gibi davranan kusurlar, yük taşıyıcılarının sayısal değerinde azalmaya ve dolayısıyla ince filminin yüksek elektriksel direne sahip olmasına sebep olur. Bu durum, yük taşıyıcıların geçişini ve diyotların uzay yük bölgesinin kenarlarında yük toplanmasını ve diyot performansını sınırlamaktadır.

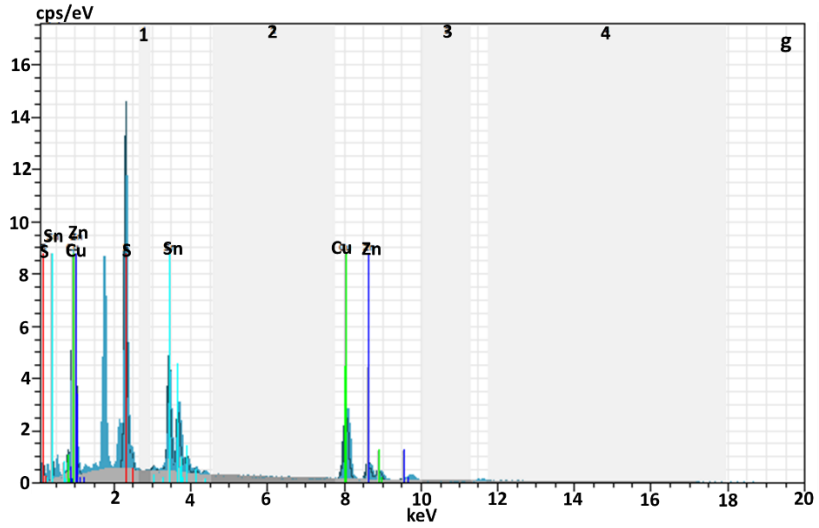
375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış olan CZTS ince film, polikristal yapıya sahiptir (Şekil 4.4). c-CZTS ince film, (112), (200), (220) ve (312) (sırasıyla 2θ=28^{o}, 33^{o}, 47^{o}, ve 56^{o} açıları üzerinde gözlemlenmiş), yönelimlerinde kristallenmiştir. c-CZTS ince filmin (112) yönelimindeki ana piki en yüksek yoğunluğa sahiptir. Bu duruma ek olarak, c-CZTS ince filmi oluşturan taneciklerin ortalama boyutu Scherrer denklemi ile 51.14 nm olarak hesaplanmıştır. c-CZTS ince filmin kristallenmesi, 375^{o}C tavlama sıcaklığında kinetik enerjisi artan atomların kararlı bölgeleri doldurması sonucunda ince film içindeki kusurların azalmasına dayandırılmaktadır. Böylece, aktif tabaka içindeki yük taşıyıcıların SCR bölgesine geçişleri kolaylaşır ve SCR bölgesinin kenarlarında yük toplanması ve foto akım artar.

4.1.1.3. Morfolojik Analiz

Şekil 4.5a ve b ile ZnO2 ince filmin AFM ve SEM görüntüleri verilmektedir. 7×10^{-2} mbar oksijen gaz basıncı içinde üretilmiş ZnO2 ince filmin oluşum aşaması aşağıda tartışıldığı formda gerçekleşmektedir: ZnO hedeften ablate edilen atomlar çevredeki oksijen gaz (7×10^{-2} mbar gaz basıncındaki) atomları ile reaksiyona girerler. Ancak gaz basıncı düşük olduğu için ZnO2 yapısı önemli bir enerji kaybına uğramadan alt tabakaya ulaşırlar. Alt tabaka üzerinde birbirine yakın olarak konumlanmış ZnO2 parçacıkları, çekirdeklenmek ve birbirine doğru difus etmek için yeterli enerjiye sahiptirler. Daha sonradan, alt tabaka üzerine yoğun bir şekilde deposit edilen ZnO2 parçacıkları, parçacık boyutunda büyümeye ve adacıkların oluşmasına sebep olurlar. Alt tabaka üzerindeki enerjik ZnO2 parçacıkları, doğru kristalografik bölgelere doğru difus edip kristallenmeye başlarlar (Kumar ve ark., 2014). Şekil 4.5a ve b ile verilen

SEM ve AFM görüntülerine göre, ZnO2 ince film, birbirine yakın, yoğun ve tam olarak homojen olmayan parçacıklardan oluşmaktadır. İnce filmi oluşturan parçacıkların ortalama boyutu, 100 nm ile 150 nm arasındadır. Ayrıca, ZnO2 ince filmin kalınlığı, ~200 nm civarındadır ve güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak kullanılması için, bu kalınlık bir miktar yüksektir. ZnO2 ince film büyük parçacıklardan oluştuğu için, ince film pürüzlülüğü de 20 nm civarındadır (Dikovska ve ark., 2005; Mosca ve ark., 2013).





Şekil 4. 5. a) ZnO2 ince filmin SEM ve AFM görüntüsü **b)** a-CZTS ince filmin SEM ve AFM görüntüsü **e)** c-CZTS ince filmin SEM ve AFM görüntüsü **g)** a-CZTS ince filmin SEM-EDX spektrumu

Şekil 4.5c ve d ile verilen SEM ve AFM görüntülerine göre, a-CZTS ince film heterojen dağılımlı parçacıklardan oluşmaktadır. Parçacık boyutu, 300 nm-500 nm arasındadır ve bu boyut aralığı çok büyük olarak kabul edilemez. a-CZTS ince filmi oluşturan parçacıkların boyutunun çok büyük olmaması iki duruma dayandırılabilir: *Birincisi*, düşük enerjideki laser pulsu ile CZTS hedefin ablate edilmiş olması, *İkincisi*, CZTS ince filmin oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerinde büyütülmesi ve hiçbir sıcaklık işlemine maruz tutulmamış olmasıdır. a-CZTS ince filmin deposizasyonu süresince alt tabaka üzerindeki ZnO ve ITO ince filmlere zarar vermemek için laser ablasyon enerjisinin düşük tutulduğu daha önce ifade edilmiştir (wikipedia. 2018; Voevodin ve Donley, 1996; Gottmann ve Kreutz, 2000). Düşük enerji ile hedeften ablate edilen CZTS parçacıkları, alt tabaka üzerine ulaştıklarında da düşük enerjiye sahip olacakları için çevrelerindeki en yakın parçacıklara olan difusyonu sınırlanacaktır. Bu duruma ek olarak, hem alt tabaka yüzeyine ulaşan CZTS parçacıkların düşük enerjide olmaları hem de parçacık sayılarının sınırlı olması, parçacık boyutlarının düşük kalmasına sebep olmaktadır (Thestrup ve Schou, 1999; Gottmann ve Kreutz, 2000; Tozan, 2010; Rabeh ve ark., 2013; Islam ve ark., 2014; Kumar ve ark., 2014). a-CZTS ince filmin kalınlık ve pürüzlülük değerleri ise sırasıyla 700 nm ve 40 nm olarak ölçülmüştür.

Şekil 4.5e ve f ‘de 375^{o}C sulfürizasyon sıcaklığında tavlanmış c-CZTS ince film SEM ve AFM görüntüleri verilmektedir. Tavlama sıcaklığından dolayı, c-CZTS ince filmi oluşturan parçacıkların boyutu artmıştır ve bu artan parçacık boyutundan dolayı, tanecik sınır sayıları azalmıştır. Böylece, tanecik sınırları arasında tuzak ve kusurların

pasifleştirilmesi sonucunda foto-uyarımlı yük taşıyıcılarının yaşam ömrü arttırılır ve deplasyon bölgesinin sınırlarında bu yük taşıyıcılarının toplanması sağlanır.

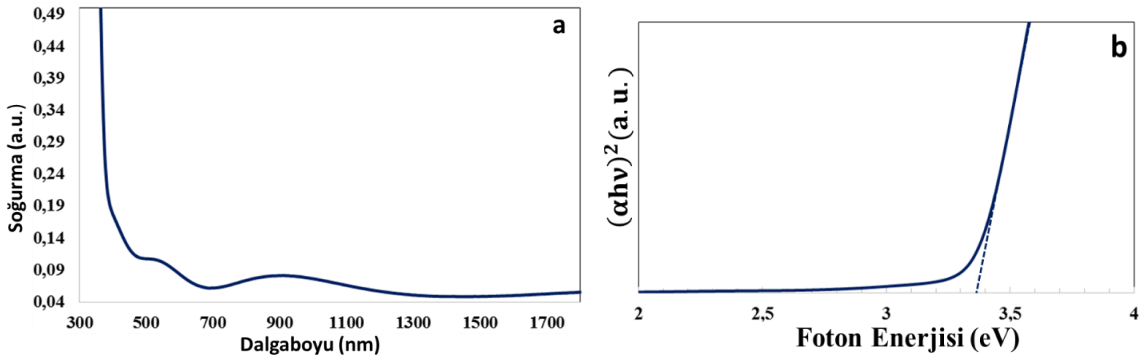
4.1.1.4. EDX analizi

Tablo 4. 1. a-CZTS ince film içindeki elementlerin atomik oranları

Cu(%)	Zn(%)	Sn(%)	S(%)	Cu/(Zn+Sn)	S/metal
30.97	9.21	14.94	44.88	1.2	0.81

a-CZTS ince film içindeki element oranları, Şekil 4.5g ile verilen SEM-EDX spektrumundan elde edilmiş ve Tablo 4.1 ile özetlenmiştir. a-CZTS ince film, Cu-zengini ve Zn-fakiri yapıda bir ince filmdir (Chen ve ark., 2010a; Chen ve ark., 2013; Kumar ve ark., 2015). Strokiyometrik yapıdaki ince filmler için, Cu/(Zn+Sn) oranı 1'e eşit olmalıdır (Abusnina, 2016). Ancak, a-CZTS ince film için bu oran 1.2 olarak bulunmuş ve stokiyometrik orandan bir miktar saptığı görüşmüştür (Farinella ve ark., 2015). Düşük laser enerjisi ve bu değere bağlı olarak istenmeyen miktardaki element ablate edilmesi, CZTS ince filmin stokiyometrik yapıdan bir miktar uzaklaşmasına sebep olmuştur.

4.1.1.5. ZnO ve CZTS İnce Filmlerin Optik Özellikleri



Şekil 4. 6. 7× 10^{-2} mbar oksijen gaz basıncı içinde üretilmiş ZnO2 ince filmin **a)** UV-vis spektrumu ve **b)** Tauc grafiği

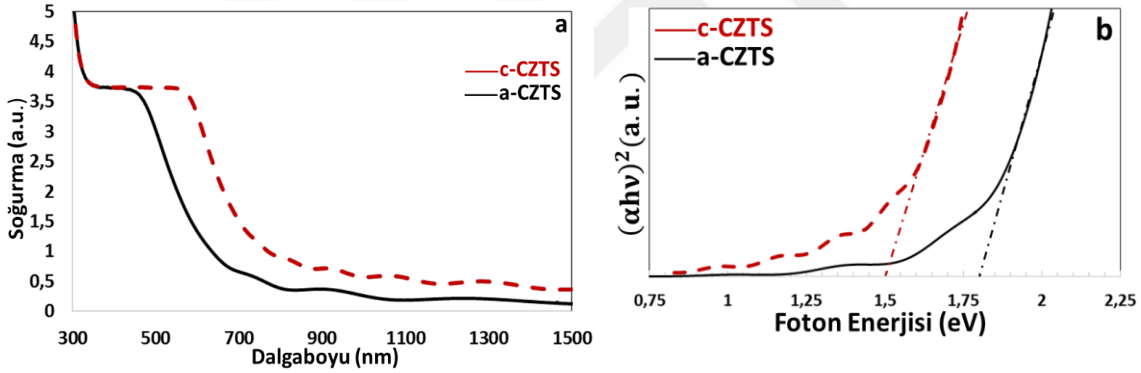
Şekil 4.6a ile verilen UV-vis spektrumuna göre, ZnO2 ince film yüksek oranda foto iletime sahiptir. Ancak, ZnO2 ince film görünür bölgede 560 nm dalga boyu civarında ve yakın kızıl ötesi ile kızıl ötesi bölgelerde bir miktar foton soğurma eğilimine girmiştir. ZnO2 ince filmin büyük parçacıklardan oluşması, solar spektrumun bu bölgelerinde foton iletimini sınırlamaktadır. Özellikle, CZTS ince filmin yüksek oranda foton soğurduğu 560 nm dalga boyu civarında (görünür bölgede), ZnO2 ince

filmin soğurucu tabakaya zayıf oranda foton iletiyor olması, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al ve ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyot yapılarının foto akımının ve dolayısıyla J_{sc} değerinin düşük olmasına sebep olur.

ZnO2 ince filmin bant aralığı, Tauc yasası ile ifade edilmektedir:

$$(\alpha hv)^2 = A\left(hv - E_g\right)^{1/2} \quad \textbf{(4.2)}$$

Burada, A; sabit, E_g; ince filmin bant aralığı, hv; foton enerjisidir. E_g bant aralığı, Şekil 4.6b ile gösterilen Tauc grafiğinde parabolik eğriden hv eksenine düz bir çizgi çizilerek elde edilir (Bedia ve ark., 2013; Keskenler ve ark., 2013). Böylece, ZnO2 ince filmin band aralığı, Şekil 4.6b ile verilen Tauc grafiğinden 3.37 eV olarak bulunmuştur. Bu değer, literatürde ZnO ince film için rapor edilen değerlerle tutarlılık göstermektedir (Hassan ve Hashim, 2013; Muchuweni ve ark., 2017) ve ZnO ince filmden aktif tabakaya geniş bant aralığında yüksek miktarda foton iletilmesi için ideal görünmektedir.



Şekil 4. 7. a-CZTS ve c-CZTS ince filmlerin **a)** UV-vis spektrumu ve **b)** Tauc grafiği

Şekil 4.7a'da, a-CZTS ve c-CZTS ince filmlerin soğurma spektrumu verilmiştir. c-CZTS ince film, a-CZTS ince filme kıyasla görünür bölgede daha fazla foton soğurmaktadır. Bu yüksek soğurma oranı, c-CZTS ince filmin daha büyük boyuttaki taneciklerden oluşmuş olmasına dayandırılmaktadır. Ek olarak, Şekil 4.7b'deki Tauc grafiğinden a-CZTS ince filmin bant aralığı 1.80 eV olarak bulunmuştur ve literatüratürde verilen değere (1.5 eV) (Malerba ve ark., 2014; Vanalakar ve ark., 2014) göre bir miktar yüksektir. Bu yüksek bant aralığı, a-CZTS ince film içinde mevcut olan kusur yapılara ve element oranlarına dayandırılmaktadır. a-CZTS ince filmin küçük boyuttaki taneciklerden oluşması, düşük kalınlıkta ve amorf yapıda olması, bant aralığında artışa sebep olur (Rao ve Basha, 2018). Kristal yapıdaki c-CZTS ince filmin

bant aralığı, 1.5 eV olarak hesaplanmıştır. c-CZTS ince film, a-CZTS ince filmden daha düşük bant aralığına sahiptir ve bu durum CZTS ince film içerisindeki birçok kusur yapıların pasifleştirilmesine dayandırılmaktadır. Ayrıca, c-CZTS ince filmin 1.5 eV bant aralığı, ideal yapıdaki CZTS ince filmin bant aralığıdır (Malerba ve ark., 2014; Vanalakar ve ark., 2014).

4.1.1.6. ITO/a-CZTS/ZnO1/Al Diyotun Elektriksel Özelliği

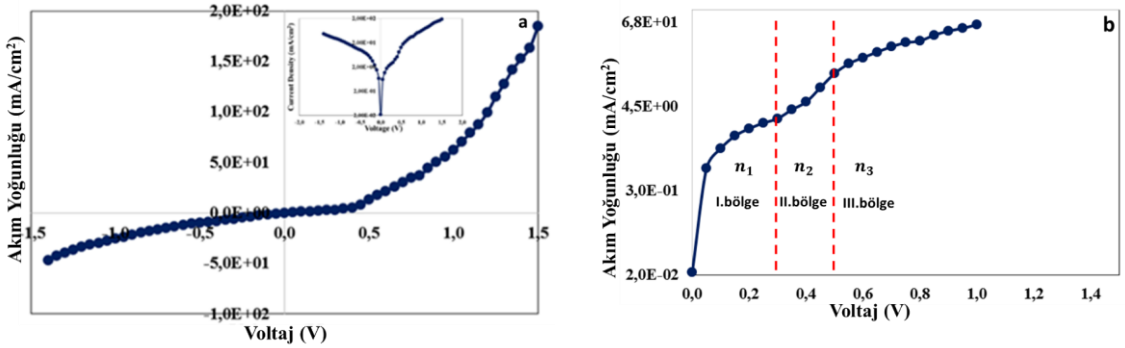
ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapısının Şekil 4.8a'daki J-V karakterisitiğine (ve şekilde verilen logaritmik grafiği) göre, cihaz karanlık ortamda doğrultma davranışı sergilemiştir. Termiyonik yayınım teorisi bu davranışı doğrulamaktadır. Teoriye göre, diyot yapısındaki akım, aşağıda ifade edilen denklem ile belirlenmektedir.

$$I = I_o[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1] \quad \textbf{(4.3)}$$

Burada, I_o; doymuş akım (ters akım), *V;* cihaza dışarıdan uygulanan voltaj, *k*; Boltzmann sabiti, *q;* temel elektrik yükü, n; idealite faktörü ve T; mutlak sıcaklıktır. İdealite faktörü ise;

$$n = \frac{q}{kT}\left(\frac{dV}{d(lnI)}\right) \quad \textbf{(4.4)}$$

denklemi ile ifade edilmektedir ve J-V karakteristiğinde ileri bias bölgesinin yarı logaritmik grafiğinden çizilen düz çizginin eğiminden bulunmaktadır. ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapısının J-V karakteristiğindeki ileri bias bölgesinin yarı logaritmik grafiği şekil 4.8b'de verilmektedir. Bu yarı logaritmik grafik, üç farklı eğim ile ifade edilmiş üç farklı bölgeden oluşmaktadır. Şekil 4.8b'deki ileri bias grafiğindeki I., II. ve III. bölgelerdeki logJ - logV eğrisinden m_1, m_2, m_3 eğimleri sırasıyla 0.9, 4.4 ve 2.4 olarak belirlenmiştir (Shen ve ark., 2005; Aydoğan ve ark., 2009; Servaites ve ark., 2011; Janardhanam ve ark., 2014; Shi ve ark., 2015; Yadav ve ark., 2015; Liao ve ark., 2018).



Şekil 4. 8. ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği ve **b)** ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği

Diyotun idealite faktörü, I., II., III. bölgelerdeki bu eğimlere bağlı olarak değişmektedir ve bu bölgeler için n_1, n_2, n_3 idealite faktörleri 4.56, 3.86 ve 10.43 olarak hesaplanmıştır. İdeal bir diyot için idealite faktörü 1<n<2 aralığında (Patel ve ark., 2013) olmalıdır fakat ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapıları için bu değer 3.86 ile 10.43 aralığında değişmektedir (Literatürü burada vermelisin). Bu diyotun, Şekil 4.8b ile verilen üç bölge için 3 farklı idealite faktörü göstermesi ve bu değerlerin yüksek olması bazı nedenlere dayandırılmaktadır. Bunlar; yüksek oksijen gaz basıncında üretilen ve 120 nm kalınlıkta olan ZnO1 ince filmin içerisinde oluşabilecek pinhollerden dolayı diyot yapısı içinde shunt yollarının oluşmasına yol açar. Bu durumda diyot içerisinde sızıntı akımının oluşmasına ve dolayısıyla idealite faktörünün büyük olmasına sebep olur (Servaites ve ark., 2011; Yadav ve ark., 2015).

a-CZTS ince filmin kafes yapısı içerisinde, amorf yapıya sebep olan kusur durumları bulunmaktadır. Özellikle, arayüz durumları içerisinde yer alan kusurların bazıları yük tuzaklayıcı olarak rol oynamaktadır (Farinella ve ark., 2015; Yin ve ark., 2015; Kim ve ark., 2018). Dolayısıyla, a-CZTS ince film p-tipi iletken gibi davranmış olsa bile (Rabeh ve ark., 2013; Farinella ve ark., 2015; NGUYEN THI, 2018), a-CZTS ince filmin amorf yapıda olması, elektriksel özelliğini olumsuz yönde etkiler (Bwamba Jonah ve ark., 2014) ve ince filmin tabaka direncinin yüksek olmasına sebep olur. a-CZTS ince filmin yüksek tabaka direnci, cihazın seri direncinin yüksek olmasına neden olur (Bhattacharya ve ark., 1986; Htay ve ark., 2011; Kodigala, 2013). Bu duruma ek olarak, a-CZTS içindeki tuzaklayıcı merkezleri, yarı nötral bölge içinde yük taşıyıcıları için yeniden birleşme noktaları olarak rol oynar ve deplasyon bölgesindeki yük ayırımını ile sınırlardaki yük toplamını olumsuz yönde etkilemektedir (Htay ve ark., 2011). Sonuç olarak, bu şartlar idealite faktörünün büyük olmasına sebep olmuştur.

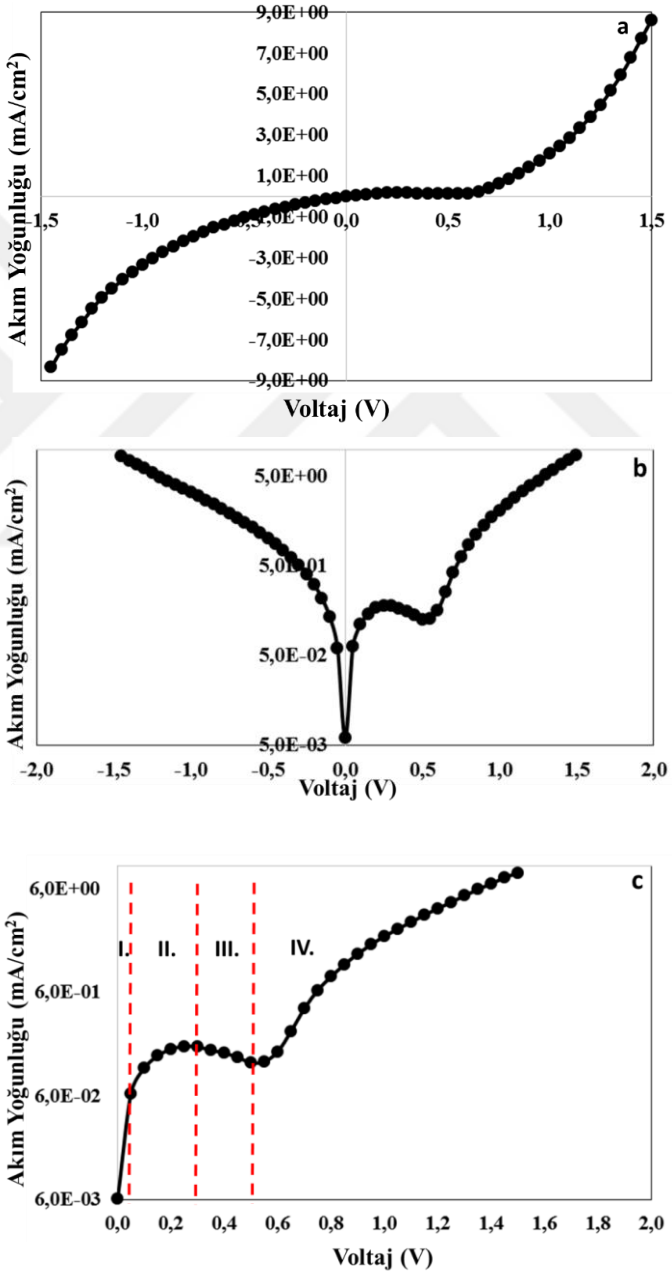
p-tipi yarı-iletken ile temas halinde olan metal yada şeffaf iletken kontağın ohmik davranış sergilemesi için, bu kontağın iş fonksiyonu p-tipi yarı-iletkenin iş fonksiyonundan daha büyük olmalıdır ($\Phi_M > \Phi_S$) (Kurhade, 2015). 5.25 eV iş fonksiyonuna sahip ITO kontak tabaka, 5.5 eV iş fonksiyonuna sahip p-tipi a-CZTS yarı-iletken için iyi bir ohmik davranış sergileyemez fakat çok yüksek bariyer yüksekliği de oluşturmaz (Patel ve ark., 2013; Tao ve ark., 2014; Kim ve ark., 2016; Saha ve Alam, 2018). Ayrıca, şeffaf iletken oksit tabaka olan ITO, metal kontaklardan (Mo gibi) daha yüksek dirence sahiptir. ITO tabakasının üzerine üretilen a-CZTS ince filmin herhangi bir sıcaklık işlemine maruz kalmaması, ITO kontağın omik davranışını olumsuz etkiler. Tüm bu şartlar, yüksek idealite faktörüne sebep olmaktadır (Denhoff ve Drolet, 2009).

ZnO1 ince filmin üretiminde kullanılan yüksek basınçtaki oksijen gazı, ablate edilmiş ZnO1 türlerin hızlarını düşürmekte ve bu türlerin a-CZTS ince filmin içine derin difus etmesini engellemektedir. Bu durum, a-CZTS ince filmin yüzeyinde ve içinde deformasyonların oluşmasını önlemektedir. Ek olarak, oda sıcaklığındaki a-CZTS ince filmin üzerine kristal ZnO1 ince filmin üretilmesi, yani ZnO1 ince filmin üretiminde alt tabaka ve tavlama sıcaklığının kullanılmaması, ZnO1 ince filmin a-CZTS tabakası içine difus etmesini önler ve iyi bir p-n eklem bölgesi oluşmasını sağlar. Bu oluşum, SCR bölgesinde kusur oluşumunu ve sızıntı akımlarını bir miktar sınırlar ve SCR bölgesinin sınırlarında daha fazla yük toplanmasını sağlar.

4.1.1.7. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri

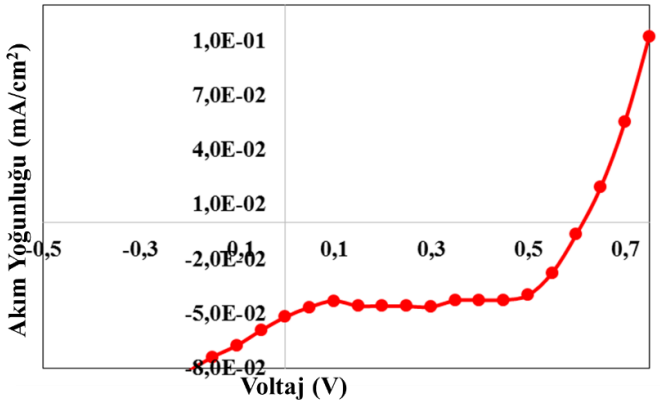
Şekil 4.9'da, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki J-V karakteristiği, logaritmik J-V karakteristiği ve yarı logaritmik ileri bias grafiği verilmektedir. Şekil 4.9b'deki logaritmik grafiğin ileri bias bölgesine göre, diyot yapısı, negatif diferansiyel direnç (NDR) gösteren bir tünelleyen diyot davranışı sergilemektedir. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyotun NDR değeri ve tünelleyen diyot özelliği (https://www.electronicshub.org/tunnel-diode-working-characteristics-applications/; https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/tunneldiode-howitworks.html), ZnO2 ince film içerisindeki kusurlara dayandırılmaktadır. Şöyle ki; ZnO2 ince film ITO tabaka üzerine üretilirken 7×10^{-2} mbar'lık düşük oksijen gaz basıncı içerisinde üretilmiştir. Dolayısıyla, ZnO2 ince filmin içerisinde Zn interstitial ya da oksijen boşlukları gibi kusur yapıların oluşma olasılığı yüksektir. Bu kusur durumları, elektron yük tuzaklama bölgesi olarak

rol oynar. Bu kusur bölgelerin sayısındaki artış, ZnO2 ince filmin negatif olarak yüklenmesini sağlar (Chuang ve ark., 2014; Roy ve ark., 2014; Fang ve ark., 2017). Böylece, ZnO2 ince filmin yük taşıyıcı konsantrasyonundaki artış, ZnO ince filmin ağır dopingli olmasına neden olur. Ek olarak, Şekil 4.3'deki XRD spektrumunda ifade edildiği gibi, ZnO2 ince film ZnO1'e kıyasla (002) yöneliminde belirgin bir kristallenme yapmıştır. Bu durum, deplasyon bölgesinin dopinglenmesine ve ITO/ZnO2/a-CZTS/Al yapısının tünelleyen diyot yapısına ulaşmasına sebep olmaktadır.



Şekil 4. 9. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği, **b)** logaritmik J-V karakteristiği ve c) ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği

n-ZnO ve p-CZTS arasındaki bant aralığı hizalanması, uyumsuz bir deplasyon bölgesi oluştururlar (Li ve ark., 2013). a-CZTS ve ZnO2 arasında bant aralığı hizalanması kurulduğunda, Şekil 4.9c'de gösterilen I. bölgede cihaza uygulanan 0.05 V değerinde bir voltaj deplasyon bölgesinde kurulan voltajdan küçük olduğu için, ZnO2 ince filmin iletim bandındaki elektronlar bu kurulmuş voltajı aşamazlar. Bu şartlarda, elektronların düşük bir miktarı, ZnO2 ince filmin iletim bandından a-CZTS ince filmin valans bandına tunellenirler ve 6.32×10^{-2} mA/cm^2 değerinde ileri bias akım yoğunluğu oluştururlar (Zeng ve ark., 2018). II. Bölgede diyoda uygulanan voltaj 0.25 V değerine arttırıldığında, a-CZTS ince filmin valans bandına geçiş yapan elektronların sayısı daha da artarak ileri bias akımın yoğunluğunun artış göstermesine sebep olur ve maksimum akım yoğunluğu 1.81 mA/cm^2 değerine ulaşır. III. Bölgede voltaj 0.5 V (kritik voltaj bölgesi) değerine artırıldığında, ZnO2 ince filmin iletim bandı ve a-CZTS ince filmin valans bandı arasında hizalanma farkı oluştuğu için, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısı, ileri biasın III. Bölgesinde negatif direnç bölgesini gösterir (https://www.electronicshub.org/tunnel-diode-working-characteristics-applications/; https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/tunneldiode-howitworks.html; Schmid ve ark., 2012; W. F. Mohammed, 2012; Rathi ve ark., 2018). ZnO2 içindeki kusurlarda tuzaklanmış elektronlar, tünelleme bölgesinde negatif yük yoğunluğuna sebep olurlar ve tünelleyen elektronlara zıt şekilde arayüzey bariyer oluştururlar. Böylece, diyot yüksek direnç bölgesinde NDR davranışı sergiler ve bu bölgede akım yoğunluğu azalır. Bantlar arası tutarsız bir hizalanma meydana gelse de, bantlar hala birbirleri ile örtüştüğü için ZnO2 yapısının iletim bandındaki birkaç elektron a-CZTS yapısının valans bandına tüneller (Chen ve ark., 2009; Roy ve ark., 2014). IV. bölgede voltaj daha da arttırıldığında akım yoğunluğu artış gösterir. Bu aşamada (IV.bölgede), ITO/ZnO2/a-CZTS/Al yapısı normal p-n eklem diyot gibi davranır. Bu bölgede uygulanan voltaj, deplasyon bölgesinde kurulan voltajdan daha büyük olduğu için, ileri akım kademeli olarak artış gösterir (https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/tunneldiode-howitworks.html) .



Şekil 4. 10. Aydınlık ortamda (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyotun J-V grafiği

Şekil 4.10'da, aydınlık şartlar altında ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının J-V karakteristiği verilmiştir. Bu J-V karakteristiğine göre, diyot fotovoltaik elektrik özellik göstermiştir. Diyotun elektriksel parametreleri Tablo 4.2'de verilmektedir.

Tablo 4. 2. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının elektriksel parametreleri

J_{sc}	V_{oc}	FF	η
0.051 mA/cm^2	600 mV	0.64	%0.02

a-CZTS ince filmin üretiminde yüksek alt tabaka ve tavlama sıcaklığı kullanılmadığı için, a-CZTS ince filmde çatlakların oluşmama olasılığı çok yüksektir ve a-CZTS ve ZnO2 ince filmlerin birbiri içerisine giriş yapması çok sınırlıdır. Ayrıca, tampon tabaka olarak ZnO2 ince filmin kalınlığı oldukça yüksek ölçülmüştür. Buna rağmen, ZnO2 ince filmin kalınlığı artarken, ince filmin içindeki boşlukların sayısı azalır ve film sürekli yapıya dönüşür. ZnO2 ince film içinde daha iyi kristallenme meydana gelir. ITO tabakası, üzerine gelen çoğu fotonu ilettiği ve kendi üzerinde yük toplanmasını sağladığı için, güneş hücrelerinde elektrot yapı olarak kullanılırlar. Ek olarak, a-CZTS ince film amorf yapıda olmasına rağmen, a-CZTS ince film içinde düşük sayıda olsa da yük taşıyıcıları oluşmuş ve deplasyon bölgesinin kenarlarında yük toplanabilmiştir (Shi ve Jayatissa, 2017). Tüm bu faktörler, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının fotovoltaik özellik göstermesine olanak sağlamıştır.

Diyotun J_{sc} değeri 0.051 mA/cm^2 olarak belirlenmiş ve bu akım yoğunluğu oldukça düşüktür. J_{sc} değerinin düşük olması, a-CZTS ince filme bağlı birkaç sebebe dayandırılmaktadır. Bunlar; a-CZTS ince filmin kalınlığının düşük olması, aktif tabaka tarafından soğurulan foton miktarının düşük olduğu anlamına gelmektedir. Böylece, foto-uyarımlı yük taşıyıcıların sayısı da azdır ve SCR bölgesinde yük toplanması düşük

kalmaktadır. Bu durum, J_{sc} değerinin düşük olmasına sebep olur. Aynı zamanda, a-CZTS ince filmin bant aralığının üstündeki enerji ile gelen fotonlar, aktif tabaka içinde yük taşıyıcılarını uyarabilmektedir. Ancak, a-CZTS ince filmin bant aralığının altındaki enerji bölgesinde bir enerji ile gelen fotonlar, soğurucu tabaka tarafından soğurulamaz (Polman ve Atwater, 2012). Aktif tabakanın bant aralığı büyük olduğu için (1.80 eV), aktif tabaka içinde uyarılan elektronların sayısı düşük kalır ve dolayısıyla, akım yoğunluğu sınırlı kalır (https://www.pveducation.org/index.php). a-CZTS ince film içindeki arayüzey durumları ve tanecik sınırları içindeki kusurlar, yeniden birleşme merkezi olarak rol oynamaktadırlar. Dolayısıyla, a-CZTS ince film içinde foto-uyarımla oluşan azınlık yük taşıyıcıların sayısı oldukça azdır (Shi ve Jayatissa, 2017) ve bu tuzak merkezlerinin içinde hemen yok olurlar. Böylece, a-CZTS ince filmin amorf yapısı seri direnci arttırır ve J_{sc} değerinin düşük kalmasına sebep olur (Kurokawa ve ark., 2012; Shi ve Jayatissa, 2017). Aynı zamanda, a-CZTS ince film küçük tanecik boyutundan oluştuğu için tanecik sınır sayıları yüksektir. Azınlık yük taşıyıcıları, bu tanecik sınırları içerisindeki tuzaklarda yeniden birleşirler ve bu durum düşük J_{sc} değerine yol açar.

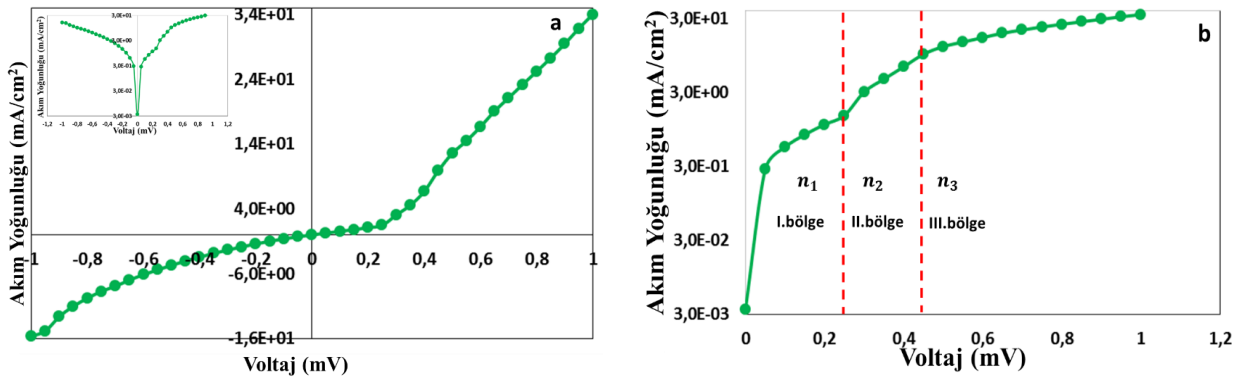
ZnO2 ince film büyük parçacıklardan oluştuğu ve film kalınlığı 200 nm olduğu için, ZnO2 ince film görünür bölgede (560 nm dalga boyunda), NIR ve IR bölge aralığında belirli bir miktar foton soğurmaktadır (Şekil 4.6a). Bu bölgelerde soğurulan fotonların a-CZTS ince filme iletilmesi sınırlanır ve böylece, a-CZTS ince film tarafından yeterli oranda foton soğurulamadığı için foto akım oluşumu ve J_{sc} değeri düşük kalır. Aynı zamanda ZnO2 ince film için pinhollerin oluşma olasılığı vardır ve bu durum diyot içinde shunt yollarını ve sızıntı akımını meydana getirerek, shunt direncini arttırır, J_{sc} değerini düşürür.

ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyotunun V_{oc} parametresi 600 mV, FF ise 0.64 değerlerine sahiptirler. J_{sc} değeri düşük olmasına rağmen bu değerler oldukça yüksektir. a-CZTS ince filmin 1.80 eV gibi yüksek bant aralığına sahip olması nedeni ile yüksek V_{oc} değerine sebep olur (https://www.pveducation.org/index.php). Şöyle ki, bant aralığı n ve p tiplerinin yarı fermi seviyeleri arasındaki ayrımla ve deplasyon bölgesinde kurulan voltaj ile orantılıdır $(\frac{E_g}{q} - V_{oc})$ ve V_{oc} değerinin yüksek olmasını sağlar (Polman ve Atwater, 2012; Qi ve Wang, 2012; Polizzotti ve ark., 2013; Tayagaki ve ark., 2013; Yan ve ark., 2015; Bourdais ve ark., 2016). Literatürdeki çalışmalara göre (Peng ve

ark., 2014; Zhao ve ark., 2014; Hofstetter ve ark., 2016), J_{sc} değeri azalırken V_{oc} ve FF değerlerindeki artış; deplasyon bölgesindeki doping yoğunluğuna dayandırılmaktadır. ZnO2 ince filmden deplasyon bölgesindeki yüksek doping oranı ile yüksek yoğunluğu deplasyon bölgesinin genişliğini daraltır (https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/tunneldiode-howitworks.html). p-CZTS/n-ZnO deplasyon bölgesindeki daralma aynı zamanda düşük J_{sc} değerine de yol açmaktadır (Zhu ve ark., 2014; Li ve ark., 2016; Silvi ve Chowdhury, 2016; Li ve ark., 2017; Yang ve ark., 2017; Zhang ve Jung, 2018). ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısı karanlık artmada tünelleyen diyot özelliği göstermektedir ve tünelleyen diyot çok dar deplasyon bölgesine sahiptir (https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/tunneldiode-howitworks.html). Sonuç olarak, dar deplasyon bölgesi yüksek V_{oc} ve düşük J_{sc} değerine sebep olur (Zhao ve ark., 2014; Tajima ve ark., 2015). ZnO2 ince film ise, bir tampon tabaka olarak 3.37 eV gibi geniş bir bant aralığına sahip olduğu için deplasyon bölgesinde yüksek potansiyel kurulumuna sebep olur ve V_{oc} değerini arttırır (Htay ve ark., 2011).

4.1.1.8. ITO/c-CZTS/ZnO/Al Diyotun Elektriksel Özelliği

Şekil4.11, bir ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapısının J-V karakterizasyonunu göstermektedir. J-V karakteristiğine göre, ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapısı karanlık ortamda genel olarak bir doğrultma davranışı sergilediği görülmektedir (Şekil 4.11a). Ancak, Şekil 4.11b ile gösterilen yarı logaritmik ileri bias grafiğinde üç bölgede üç farklı doğrultma davranışı sergilemektedir. I. bölge, II. Bölge ve III. Bölgeleri için, log J-log V eğrisinden m_1, m_2, m_3 eğimleri sırasıyla 0.9, 3.28 ve 1.71 olarak hesaplanmıştır. Aynı zamanda, bu eğimlere bağlı olarak, I., II. ve III. bölgeler için n_1, n_2, n_3 idealite faktörleri sırasıyla, 3.48, 3.09 ve 11.59 olarak hesaplanmıştır. Üç bölge için bulunan idealite faktörleri, ideal diyot yapısına kıyasla yüksek değerdedirler. İdeality faktörlerinin yüksek olması, yukarıda ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyot yapısı için ifade edilmiş yüksek idealite faktörünün nedenlerine dayandırılmaktadır.

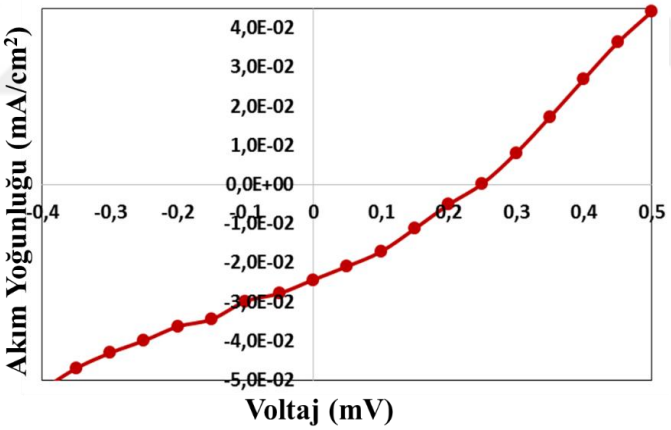


Şekil 4. 11. ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği ve **b)** ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği

Şekil 4.12, ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapısının aydınlık şartlardaki (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) J-V karakteristik eğrisini vermektedir. Bu J-V eğrisine göre, diyot fotovoltaik davranış sergilemektedir. Diyotun elektriksel parametreleri Tablo 4.3 de verilmektedir.

Tablo 4. 3. ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyot yapısının elektriksel parametreleri

J_{sc}	V_{oc}	FF	η
0.024 mA/cm^2	250 mV	0.28	%0.002



Şekil 4. 12. Aydınlık ortamda (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyotun J-V grafiği

ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyotunun J-V karakterizasyonundan J_{sc} değeri 0.024 mA/cm^2, V_{oc} değeri 250 mV, FF değeri 0.28 ve η değeri %0.002 olarak belirlenmiştir. J_{sc} değeri oldukça düşmüştür. Bu durum önemli oranda, cihaza gelen ışığın ITO tabaka üzerinden doğrudan soğurucu tabaka (c-CZTS) üzerine geliyor olmasına dayandırılmaktadır. c-CZTS içerisine giren fotonların çoğu, ITO tabakasına yakın bölgede ya da soğurucu tabakanın ortasında soğurulur. CZTS yarı-iletken içerisinde, foto uyarımla oluşan azınlık yük taşıyıcıların çoğu deplasyon bölgesine ulaşamadan yeniden birleşmeye uğrarlar. Sonuç olarak deplasyon bölgesinin sınırında ve kontak

bölgesinde yük yoğunluğunda azalma meydana gelir ve bu J_{sc} değerinin azalmasına sebep olur (Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017).

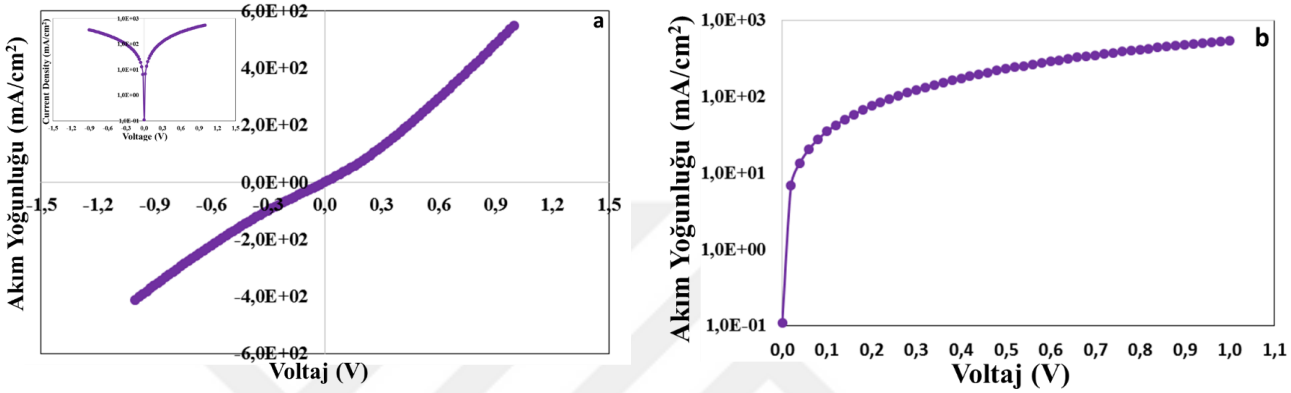
375^{o}C sulfürizasyon sıcaklığında tavlanan c-CZTS ince filmin yüzeyinde daha fazla pürüzlülük meydana gelmektedir. Bu pürüzlülük, ZnO ve CZTS yarı-iletkenler arasında ara yüzey durumları oluşturmaktadır. Deplasyon bölgesinde oluşan kusurlar ve tuzaklar yeniden birleşme rolü oynar, sınırlarda yük toplanmasını engeller ve J_{sc} değerinin azalmasına sebep olur (https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current; Tanaka ve ark., 2009) .

ITO/c-CZTS/ZnO/Al diyotunun V_{oc} değerinde de önemli düşüş gözlenmiştir. Düşük V_{oc} değeri, ilk olarak CZTS ince filmin bant aralığındaki (1.5 eV) azalmaya dayandırılmaktadır. Daha önce de ifade edildiği gibi, V_{oc}, soğurucu yarı-iletken tabakanın bant aralığı ile doğru orantılıdır $(\frac{E_g}{q} - V_{oc})$ ve bant aralığındaki azalma V_{oc} değerini de azaltacaktır. Ayrıca, 375^{o}C sulfürizasyon sıcaklığında tavlanan c-CZTS ince film içerisinde çatlak ve pinhollerin oluşma olasılığı yüksektir. Bu pinhol ve çatlaklar diyot içerisinde shunt yollarının oluşmasına ve sızıntı akımının meydana gelmesine sebep olur. Dolayısı ile diyotun shunt direnci ve V_{oc} değeri azalır (https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/impact-of-both-series-and-shunt-resistance; Breitenstein ve ark., 2010; Nath ve ark., 2011). ITO kontak tabakasının iş fonksiyonun, CZTS ince filmin iş fonksiyonundan daha küçük olması, ITO kontağın CZTS tabakası için iyi bir omik davranış sergileyemeyeceği daha önce de ifade edilmiştir. Bu ideal olmayan omik davranış, kontak direncin oluşmasına ve J_{sc} ile V_{oc} değerlerinde azalmaya sebep olur (Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017). Sonuç olarak, diyotun J_{sc} ve V_{oc} değerlerinde gerçekleşen azalma ile güç dönüşüm veriminde de (η) düşüş meydana gelmiştir.

4.1.1.9. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al Diyotun Elektriksel Özelliği

ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyotunun Şekil 4.13a. daki J-V karakteristiğine (ve Şekil 4.13a. da verilen küçük karedeki logaritmik grafiğe) göre, cihaz karanlık ortamda doğrultma davranışı sergilemektedir. Diyotun Şekil 4.13b. de verilen J-V karakteristiğinin yarı logaritmik grafiğinden, idealite faktörü ve eğim sırasıyla 6.96 ve

1.1 olarak hesaplanmıştır. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyotunun idealite faktörü, ideal bir diyota kıyasla yüksek değerdedir. Burada en önemli nokta, c-CZTS ince filmin 375ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanması ile ZnO2 ince filmin içerisine difus etme olasılığından dolayı, deplasyon bölgesinde bozulma ve ara yüzey durumları meydana gelir. Deplasyon bölgesinde oluşacak kusur yapılar ve tuzak bölgeler, sızıntı akımına yol açarlar. Sonuç olarak, bu faktörler idealite faktörünün büyük olmasına sebep olmaktadır (Hedzir ve ark., 2016).

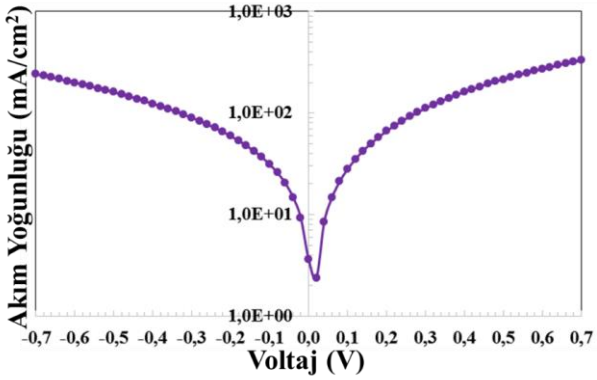


Şekil 4. 13. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyot yapısının karanlık ortamdaki **a)** J-V karakteristiği ve **b)** ileri bias bölgesindeki yarı-logaritmik grafiği

Şekil 4.14. de verilen J-V karakteristiğine göre, ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyot yapısı, aydınlık ortamda (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında), fotovoltaik özellik göstermiştir. Diyotun elektriksel parametreleri, Tablo 4.4. de ifade edilmektedir.

Tablo 4. 4. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyot yapısının elektriksel parametreleri

J_{sc}	V_{oc}	FF	η
3,6 mA/cm^2	20 mV	0.65	%0.06



Şekil 4. 14. Aydınlık ortamda (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyotun logaritmik J-V grafiği

Şekil 4.14'deki logaritmik J-V karakteristik eğrisine bağlı olarak Tablo 4.4. de verilen elektriksel parametrelere göre, V_{oc}, 20 mV; J_{sc}, 3.6 mA/cm^2; FF, 0.65 ve η,

%0.06 dır. c- CZTS ince filmin 375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlandıktan sonra, diyotun J_{sc} değerinde önemli bir artış sağlanırken, V_{oc} değeri önemli oranda düşmüştür. ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyotun güç dönüşüm verimi, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyotunun veriminin üç katına çıkmıştır. Tavlanmış c-CZTS ince filmin kristal yapısı, diyotun fotovoltaik özelliğine önemli katkıda bulunmuştur. c-CZTS ince filmin tavlama sonucunda kristal yapıya dönüşmüş olması, ince film içindeki kusur durumlarını ve tuzak bölgelerinin azalmasını sağlamış ve a-CZTS ince filme kıyasla c-CZTS ince film içindeki yeniden birleşme noktaları pasifleştirilmiştir. Böylece, c-CZTS ince film içinde daha fazla foto-uyarımlı yük taşıyıcıları oluşmuş ve J_{sc} değeri yükselmiştir.

Tavlama sürecinin sonunda, a-CZTS ince filmin bant aralığı 1.80 eV değerinden 1.50 eV değerine (c-CZTS) düşmüştür. Bant aralığındaki bu azalma, V_{oc} değerinin azalmasında önemli bir etkiye sahiptir (https://www.pveducation.org/pvcdrom/open-circuit-voltage.; Tayagaki ve ark., 2013). CZTS ince filmin bant aralığının azalması ile deplasyon bölgesinde kurulan potansiyel değeri de azalır ve deplasyon bölgesindeki sızıntı akımında artış meydana gelir (https://nptel.ac.in/courses/117102061/; KAPLAN ve Kaplan, 2001; Tessler, 2015). Ek olarak, c-CZTS ince filmi tavlanırken, ZnO2 ince film içine büyük olasılıkla difus eder ve gömülür. Bu durum, ideal olmayan bir deplasyon bölgesinin oluşumuna ve deplasyon bölgesinde kusur yapıları ile tuzak bölgelerin oluşmasına sebep olur (https://en.wikipedia.org/wiki/Theory_of_solar_cells). Deplasyon bölgesinde oluşan kusurlar ve yeniden birleşme merkezleri, sızıntı akımına yol açmaktadır ve dolayısıyla cihazın shunt direnci ve V_{oc} değeri azalmaktadır

4.1.2. ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag Heteroeklem Diyotların Karanlık ve Aydınlık Ortamdaki Elektriksel Parametrelerinin Belirlenmesi

Bu çalışmada, PLD tekniği ile ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag heteroeklem diyot yapıları üretilmiştir. 325^{o}C, 350^{o}C ve 375^{o}C sulfürizasyon sıcaklığında tavlanan CZTS ince filmler poli-kristal yapıdadırlar. Aynı zamanda, 15, 20 ve 25 dakika süre ile oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine üretilen CdS ince filmler de polikristal yapıya sahiptirler. Diyotlar, 375^{o}C sıcaklıkta tavlanan p-tipi CZTS ince film ve 20 dk‘da üretilen n-tipi CdS ince film tabakalardan oluşmaktadırlar. J-V karakteristiklerine göre, her iki diyot karanlık ortamda doğrultma davranışı sergilemiş ve aydınlık ortamda fotovoltaik özellik göstermiştir. Çalışma içerisinde, karanlık

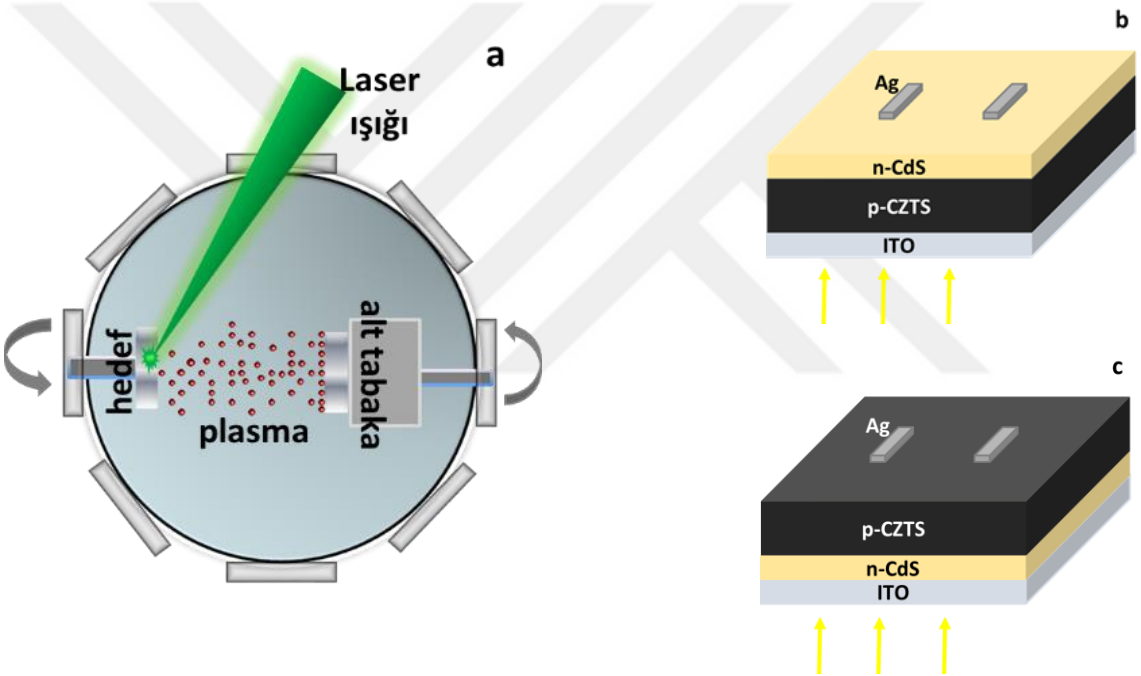
ortamda diyotların idealite faktörleri hesaplanmış ve aydınlık ortamdaki J_{sc}, V_{oc}, FF ve η elektriksel parametreleri belirlenmiş ve detaylı olarak tartışılmıştır.

Tipik ve tek yönlü güneş hücrelerinde ışık daima n-tipi tampon tabaka üzerinden gelmektedir. Gelen ışık, deplasyon bölgesinde ve deplasyon bölgesine yakın yerlerde elektron deşik çifti oluşturarak yük toplanmasına ve fotoakıma katkı sağlamaktadır. Işığın hem n-tipi hem de p-tipi yarı-iletken üzerinden gelmesi sağlanırsa çift yönlü (bifacial) güneş hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiş olur. Çift yönlü güneş hücrelerinde, ışık sadece soğurucu tabaka tarafından gelirse düşük fotoakım, ışık sadece n-tipi üzerinden gelirse daha yüksek fotoakım ve ışık her iki tabaka üzerinden gelirse en yüksek değerde fotoakım üretilmektedir (Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017). Işığın her iki yönden gelmesi ile güneş hücrelerin güç dönüşüm veriminde kayda değer bir verim artışı sağlanır. Bu çalışmada ise, çift yönlü güneş hücrelerinde olduğu gibi, ITO/CZTS/CdS/Ag diyot yapısında ışık doğrudan CZTS ince film üzerine, ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısında ise CdS ince filmlerin üzerine gelmiştir ve sonuçta diyotlar her iki durum için fotovoltaik özellik göstermiştir. Diyot yapıları, ışığın soğurucu tabaka üzerine gelmesi çok düşük fotoakım gösterirken, ışığın CdS tabaka üzerine gelmesi ile bu fotoakımı bir miktar artırmıştır. ***Bu karakteristik durumları ile ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyotları, iki yönlü (bifacial) güneş hücrelerinin diyotlarına benzer özellik göstermiştir. Ayrıca, PLD tekniği ile tabaka-tabaka halinde p-n heteroeklem diyot yapılarının üretilmesi ve bu diyotların elektriksel parametrik karşılaştırma çalışması olarak literatürde ilk kez yapılmış olup, diyot ve güneş hücresi araştırmalarına ışık tutacağı düşünülmektedir.***

4.1.2.1. Deney Süreci

ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag heteroeklem diyotlarını oluşturmak için, CdS ve CZTS ince filmleri PLD tekniği ile ITO kaplı cam üzerine tabaka-tabaka halinde üretilmiştir. Hedef malzemelerin ablasyonu için, 1064 nm dalga boyundaki puls laser demeti kullanılmıştır. Tüm deneylerin öncesinde, vakum çemberinin içerisi 8×10^{-6} mbar basınca kadar boşaltılmıştır. Diyotların üretiminden önce, CZTS ve CdS ince filmlerin üzerinde diyagnostik çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalar sırası ile şu şekilde ifade edilebilir: CZTS ince film üretmek için, hedef-alt tabaka arası uzaklık 45 mm

olarak ayarlanmıştır. CZTS hedef malzeme 20 mJ enerjideki (3×10^2 J/cm^2 laser akısındaki) laser puls demeti ile 90 dk süre ile ablate edilmiş ve oda sıcaklığındaki mikroskobik cam alt tabaka üzerine deposit edilmiştir. Sonrasında, CZTS ince film, yanına 50 mg sülfür tozu yerleştirilerek tüp fırın içerisinde 30 dk süre ile 325ºC, 350ºC ve 375ºC sıcaklıklarında ayrı ayrı tavlanmıştır. CdS ince film üretmek için, hedef-alt tabaka arası uzaklık 85 mm olarak ayarlanmıştır. CdS (%99.99 saflıkta) hedef malzeme, 10 mJ enerjideki (1.5×10^2 J/cm^2) puls laser demeti ile 15, 20 ve 25 dk süre ile ablate edilip oda sıcaklığındaki mikroskobik cam üzerine deposit edilmiştir. Daha sonra, üretilen CZTS ve CdS ince filmlerin morfolojik, kristal ve optik özellikleri incelenmiş, en nitelikli yapıdaki CdS ve CZTS ince filmler belirlenmiştir.



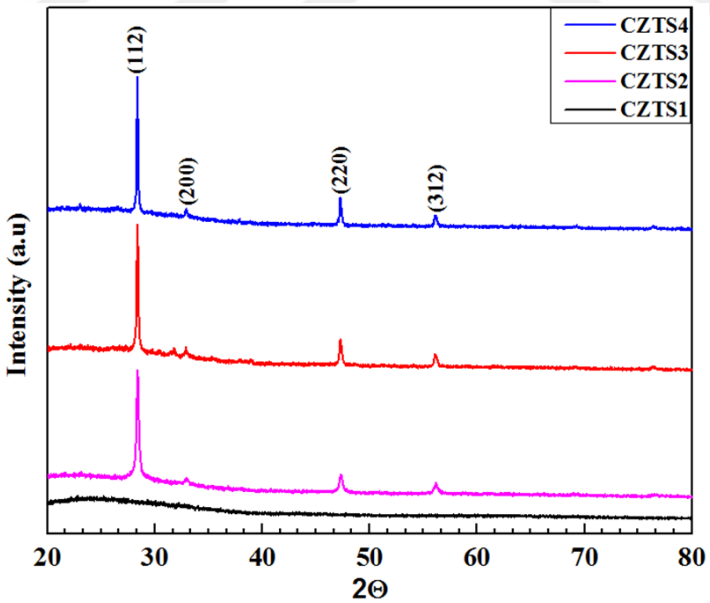
Şekil 4. 15. a) PLD sisteminin görüntüsü ve PLD ile üretilmiş **b)** ITO/CZTS/CdS/Ag ve **c)** ITO/CdS/CZTS/Ag diyotlarının dizaynı

CZTS ince film oda sıcaklığındaki ITO kaplı cam üzerine (ve CdS ince film üzerine) PLD tekniği ile yukarıda ifade edilen parametrik süreç ile deposit edilmiştir. CZTS ince film 375ºC sülfürizasyonsülfürizasyon sıcaklığında tavlanmıştır. Ayrıca, CdS ince film oda sıcaklığındaki ITO kaplı cam üzerine (ve CZTS ince film üzerine) ön çalışmada ifade edildiği gibi 20 dk süre ile deposit edilmiştir. 0.02 cm^2 alana (aktif alan) sahip Ag grid kontaklar, ITO/CZTS/CdS ve ITO/CdS/CZTS yapılarının üzerine PVD tekniği ile deposit edilmiştir. Üretilen ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyotlarının yapıları Şekil 4.15b ve c ile verilmektedir.

PLD sistemi ile üretilmiş, CdS ve CZTS ince filmlerin kristal yapıları, optik özellikleri, morfolojik yapıları ve element oranları sırasıyla, XRD, UVvis, AFM, SEM ve SEM-EDX spektroskopi yardımı ile analiz edilmiştir. ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyotlarının karanlık ve aydınlık ortamlardaki elektriksel parametreleri ve J-V karakteristikleri belirlenmiş ve hesaplanmıştır.

4.1.2.2. XRD Analizi

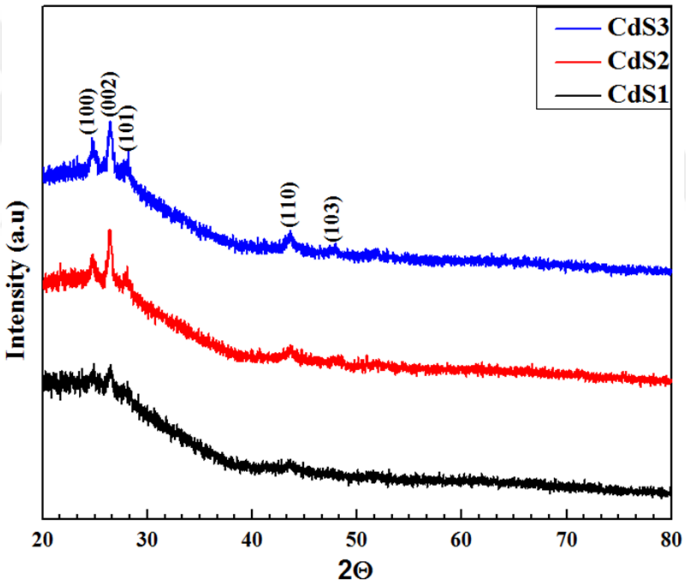
Oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine üretilmiş ve tavlanmış (as-deposited) CZTS1 ince film ile, sırasıyla 325°C, 350°C, 375°C sıcaklıklarıında tavlanan CZTS2, CZTS3 ve CZTS4 ince filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.16 ile verilmektedir. CZTS1 ince film amorf yapıya sahipken, CZTS2, CZTS3 ve CZTS4 ince filmler polikristal yapıdadırlar ve (112) (2θ=28°), (200) (2θ=33°), (220) (2θ=47°) ve (312) (2θ=56°) yönelimlerinde kırınım piklerine sahiptirler (Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019). Yüksek sıcaklıkta tavlanmış olan CZTS4 ince film en yüksek yoğunluğa sahip (112) yönelimindeki ana piki gösterirken, en düşük sıcaklıkta tavlanmış CZTS2 ince film en düşük yoğunluktaki ana kristal pike sahiptir.



Şekil 4. 16. Oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine büyütülmüş CZTS1 ince film ile, sırasıyla 325°C, 350°C, 375°C sıcaklığında tavlanan CZTS2, CZTS3 ve CZTS4 ince filmlerin XRD spektrumu

Schrerrer formülü (Khandelwal ve ark., 2008; Jamal ve ark., 2014) kullanılarak, CZTS2, CZTS3 ve CZTS4 ince filmlerin ortalama tanecik boyutları sırasıyla 21.05 nm, 27.19 nm ve 50.11 nm olarak hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı artarken, ince filmin tanecik boyutu büyümektedir, CZTS4 ince film en büyük tanecik boyutuna ve en

yüksek yoğunluktaki kristal pike sahiptir (Khalate ve ark., 2017; Kim ve Hong, 2017). Diğer bir deyişle, tavlama sıcaklığının artması ile kinetik yapı kazanan tanecikler birbirileri ile uyumlu bir birleşme yaparak tanecik boyutlarını büyütür ve tanecik sınır sayıları azalır. Böylece, tanecik sınırları içerisinde yer alan tuzak ve kusurlar yok olarak ince film daha iyi bir kristal yapıya dönüşür. Ayrıca, elektron-deşik çiftleri için yeniden birleşme merkezi gibi davranan tuzakların pasifleştirilmesi ile CZTS ince film içerisindeki azınlık yük taşıyıcıların yaşam süresi artış gösterir (Tang ve ark., 2013; Li ve Clemens, 2014; Muhunthan ve ark., 2015; Gaury ve Haney, 2016). Azınlık yük taşıyıcıların SCR bölgesine iletimleri daha olası hale gelir ve SCR bölgesinin sınırlarında daha fazla yük toplanır (Gupta ve Tyagi, 2004; Gaury ve Haney, 2016). Bu bakış açısı ile, PLD ile üretilmiş dört CZTS ince film arasında CZTS4 ince filmi en yüksek yoğunluktaki kristal pik yoğunluğuna sahiptir ve dolayısıyla p-n heteroeklem diyot yapısında kullanılmak üzere ideal bir kristal yapı oluşturduğu düşünülmektedir.



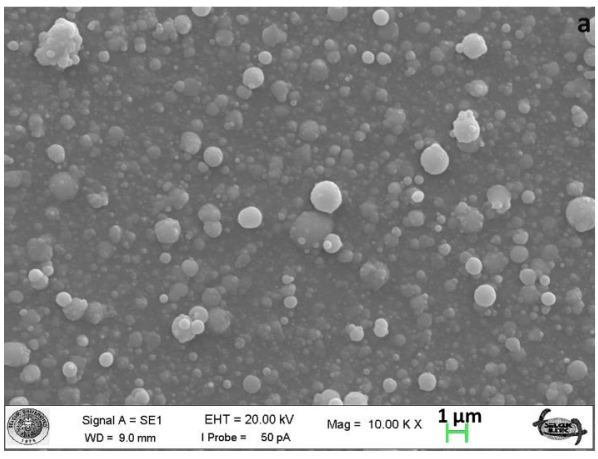
Şekil 4. 17. 15, 20 ve 25 dk süre ile deposit edilmiş CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerin XRD spektrumu

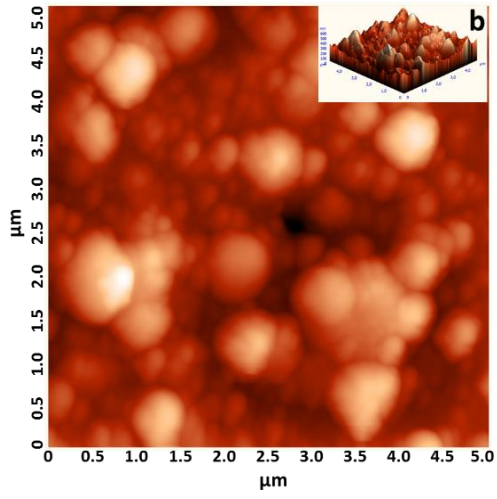
Şekil 4.17 ile oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine 15, 20 ve 25 dk süre ile deposit edilmiş CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerin XRD spekturumlarını vermektedir. CdS ince filmler, (100) (2θ=24°), (002) (2θ=26°), (101) (2θ=28°) ve (110) (2θ=43°) yönelimlerinde kırınım piklerine sahiptir ve poli-kristal yapıdadırlar. CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerin kalınlıkları sırası ile, 50 nm, 70 nm ve 150 nm olarak belirlenmiştir. 50 nm kalınlığındaki CdS1 ince film, güneş hücrelerinde fotonları soğurucu tabakaya iletmek için ideal bir tampon tabaka kalınlığına sahiptir (Dalapati ve ark., 2017; Yan ve ark., 2018), fakat kristal yapısı çok zayıftır. 15 dk süre ile deposit edilmiş CdS1 ince

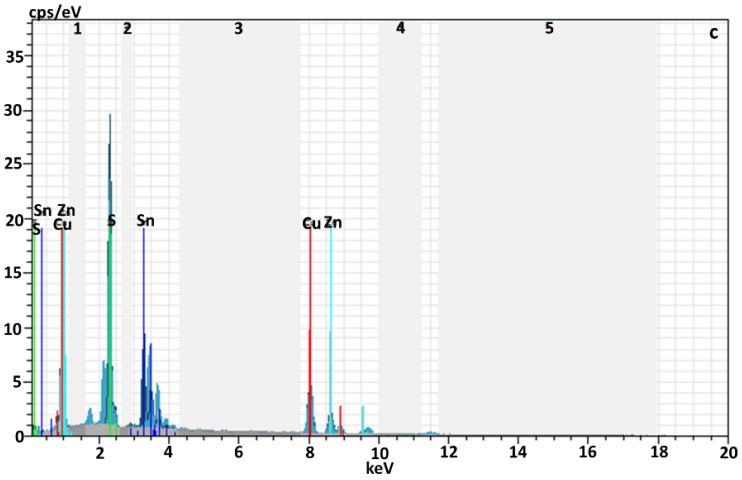
filmin zayıf bir kristal yapıya sahip olması, nispeten küçük boyuttaki taneciklerden oluşması ve tam olarak kompakt bir ince film oluşturamamasına dayandırılmaktadır (Tanushevski ve Osmani, 2018). Küçük tanecik boyutları, CdS1 ince filmin elektriksel iletkenliğini ve ince film içindeki yük taşıyıcıların hareketini sınırlar ve diyotların performansını düşürür. CdS2 ve CdS3 ince filmlerin kristal yapısı birbirine çok benzerdir ve (002) yöneliminde ve yüksek yoğunlukta ana pike sahiptirler. Scherrer denklemi kullanılarak, CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerinin ortalama tanecik boyutları sırası ile, 8.55 nm, 10.85 nm ve 11.92 nm olarak hesaplanmıştır. İnce filmlerin kalınlıkları artarken, filmleri oluşturan tanecik boyutları da artmıştır (Tsai ve ark., 1996). Bu durum, CdS ince film içerisindeki yük taşıyıcıların hareketini ve deplasyon bölgesine iletimlerini kolaylaştıracak yönde morfolojik bir gelişimdir (Ikhmayies ve Ahmad-Bitar, 2008; Zahra, 2013).

4.1.2.3. Morfolojik Analiz

Şekil 4.18a ve b'deki SEM ve AFM görüntülerine göre, CZTS4 ince filmi oluşturan ortalama parçacık boyutu, 300 nm ile 500 nm arasındadır. Bu parçacık boyutu, CZTS ince filmler için çok büyük değildir fakat azınlık yük taşıyıcıların deplasyon bölgesinin sınırına iletimi için yeterli büyüklükte kabul edilmektedir (Riha, 2011). Ayrıca, CZTS4 ince film, heterojen boyut dağılımlı ve sayıca yoğun parçacıklardan oluşmaktadır. CZTS4 ince filmin kalınlığı ~700 nm ve yüzey pürüzlülük değeri ~60 nm civarındadır. CZTS4 ince filmin tavlanmış olmasından dolayı bu pürüzlülük değeri nispeten yüksektir ve CdS/CZTS4 heteroeklem diyot yapısında sızıntı akımına yol açabilmektedir (Sun ve ark., 2017).





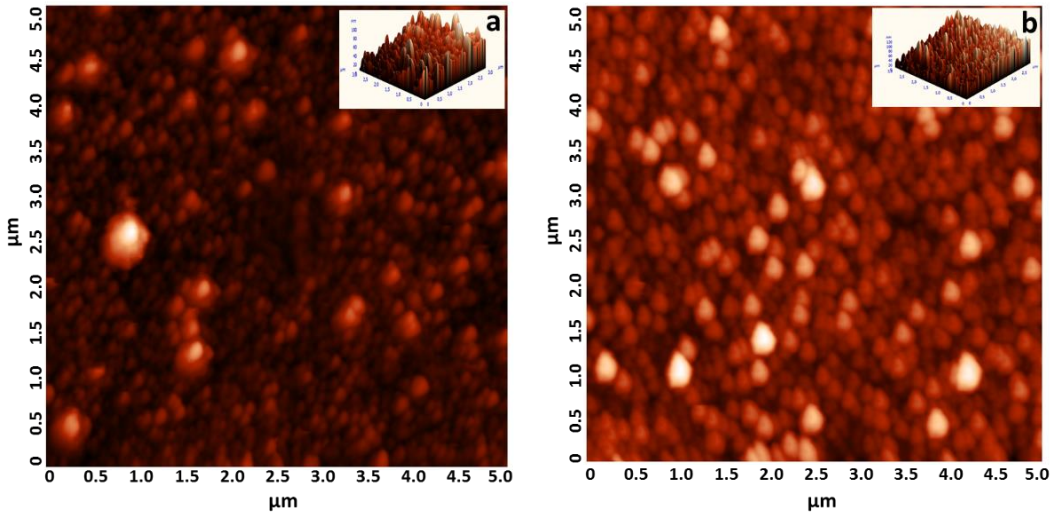


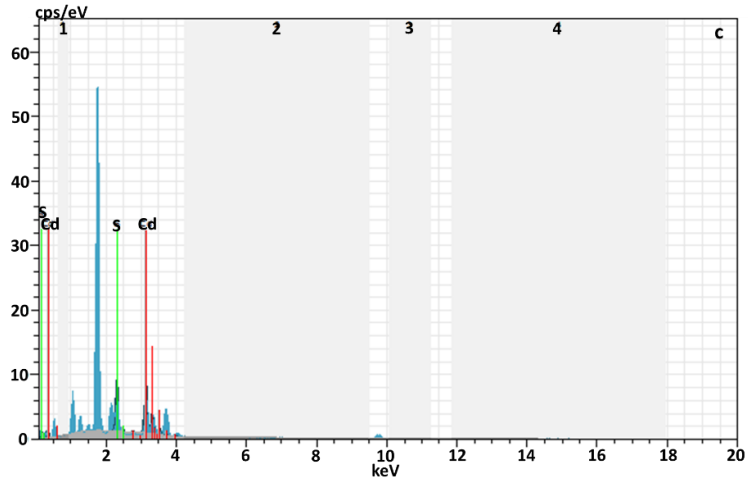
Şekil 4. 18. CZTS4 ince filmin **a)** SEM ve **b)** AFM görüntüleri**, c)** SEM-EDX Spektrumu

Tablo 4. 5. CZTS4 ince film içindeki elementlerin atomik oranları

Cu(%)	Zn(%)	Sn(%)	S(%)	Cu/(Zn+Sn)	S/metal
27.85	12.93	13.29	45.93	1.06	0.84

Şekil 4.18c ile verilen SEM-EDX spektrumunda ve Tablo 4.5'de CZTS4 ince film içindeki elementlerin atomik oranları verilmektedir. CZTS4, kısmen Cu-zengini ve Zn-fakiri bir ince filmdir. CZTS4 ince film içerisinde Cu_{Zn} antisite, Cu_{Sn} antisite ve Sn_{Zn} antisite kusurlarının oluşma olasılığı yüksektir (Yin ve ark., 2015; Yeh ve ark., 2016). Bu kusurlar, CZTS4 ince film içerisinde yeniden birleşme merkezleri gibi davranırlar ve azınlık taşıyıcıların yaşam süresini kısaltırlar (Gezgin ve ark., 2017). Bu durum, diyotların performanslarını olumsuz yönde etkiler. CZTS4 ince film her ne kadar Cu-zengini olsa da, stokiyometrik yapısında önemli bir sapma meydana gelmemiştir.





Şekil 4. 19. a) CdS1 ile **b)** CdS2 ince filmlerin AFM görüntüleri ve **c)** CdS2 ince filmin SEM-EDX spektrumu

Şekil 4.19a ile verilen AFM görüntüsüne göre, CdS1 ince film küçük boyutlu ve heterojen boyut dağılımlı parçacıklardan oluşmaktadır. CdS1 ince film kısa sürede deposit edildiği için, deposizasyon sırasında alt tabakaya ulaşan parçacık sayısı oldukça düşüktür. Dolayısıyla CdS1 ince film az sayıda ve küçük boyutta parçacıklardan oluşur (Gezgin ve ark., 2017). Bu morfolojik oluşum, ince film içerisinde pinhollerin oluşmasına ve güneş hücrelerinin shunt direncinin düşmesi ile sızıntı akımının oluşmasına yol açar (Tashkandi ve Sampath, 2011). Şekil 4.19b ile verilen AFM görüntüsüne göre, CdS2 ince film ise daha büyük boyutlu ve daha homojen dağılımlı parçacıklardan oluşmaktadır. CdS2 ince film daha uzun sürede deposit edilmiştir. Bu deposizasyon sürecinde ablate edilen CdS2 parçacıkları, alt tabaka üzerinde biriktikçe ve üst üste yığıldıkça büyük boyutta parçacıkların oluşmasını sağlarlar (Tashkandi ve Sampath, 2011). İnce filmlerin deposizayon süresine bağlı olarak, CdS2 ince film, CdS1 ince filme kıyasla daha büyük boyutta parçacıklardan oluşmaktadır.

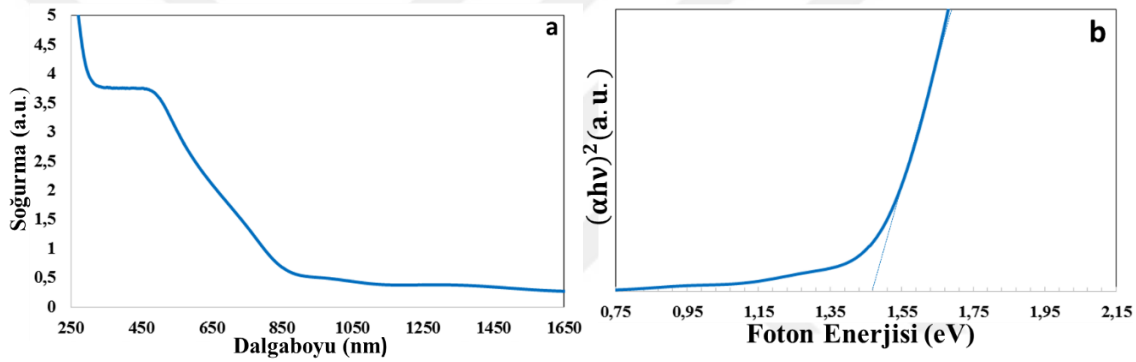
Tablo 4. 6. CdS2 ince film içindeki elementlerin atomik oranları

Cd(%)	S(%)	Cd/S
49.99	50.01	0.99

Şekil 4.19c ile verilen SEM-EDX grafiğine bağlı olarak CdS2 ince film içindeki elementlerin atomik oranları Tablo 4.6 ile listelenmektedir. Cd ve S elementlerin atomik oranı, [Cd]/[S]=0.99 (Islam ve ark., 2013; Manikandan ve ark., 2015); PLD ile ablate edilen CdS hedef malzemenin ince film yapıya stokiyometrik transferinin en ideal bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir.

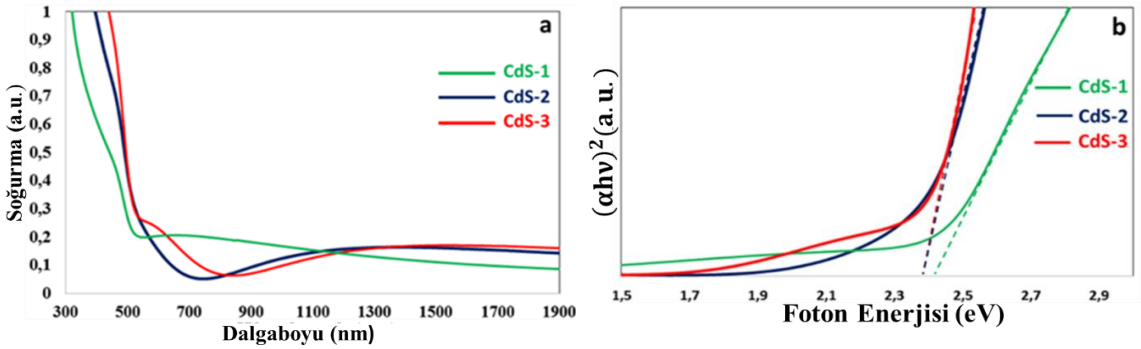
4.1.2.4. CZTS ve CdS İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 4.20a ile verilen soğurma spektrumuna göre, CZTS4 ince film oldukça yüksek soğurma oranına sahiptir. Tauc yasası (Bedia ve ark., 2013; Keskenler ve ark., 2013) kullanılarak çizdirilen Şekil 4.20b'deki Tauc grafiğinden, CZTS4 ince filmin band aralığı, ~1.47 eV olarak bulunmuştur (Xinkun ve ark., 2012). CZTS ince filmin ideal bant aralığı 1.5 eV 'tur (Malerba ve ark., 2014; Vanalakar ve ark., 2014) ve CZTS4 ince filmin bant aralığı literatürde verilen aralığa göre bir miktar düşüktür. [Cu]/[Zn]+[Sn]=1.06 'lık element oranı CZTS4 ince filmin Cu zengini olduğunu göstermektedir ve bu orana bağlı olarak CZTS4 ince film içinde donor dip seviyeleri oluşmaktadır ve bu bant aralığının düşmesine sebep olmaktadır (Aizawa ve ark., 2013; Yeh ve ark., 2016).



Şekil 4. 20. CZTS4 ince filmin **a)** Soğurma Spektrumu ve **b)** Tauc grafiği

Şekil 4.20a ile verilen soğurma spektrumuna göre, CZTS4 ince film oldukça yüksek soğurma oranına sahiptir. Tauc yasası (Bedia ve ark., 2013; Keskenler ve ark., 2013) kullanılarak çizdirilen Şekil 4.20b'deki Tauc grafiğinden, CZTS4 ince filmin band aralığı, ~1.47 eV olarak bulunmuştur (Xinkun ve ark., 2012). CZTS ince filmin ideal bant aralığı 1.5 eV 'tur (Malerba ve ark., 2014; Vanalakar ve ark., 2014) ve CZTS4 ince filmin bant aralığı literatürde verilen aralığa göre bir miktar düşüktür. [Cu]/[Zn]+[Sn]=1.06 'lık element oranı CZTS4 ince filmin Cu zengini olduğunu göstermektedir ve bu orana bağlı olarak CZTS4 ince film içinde donor dip seviyeleri oluşmaktadır ve bu bant aralığının düşmesine sebep olmaktadır (Aizawa ve ark., 2013; Yeh ve ark., 2016).

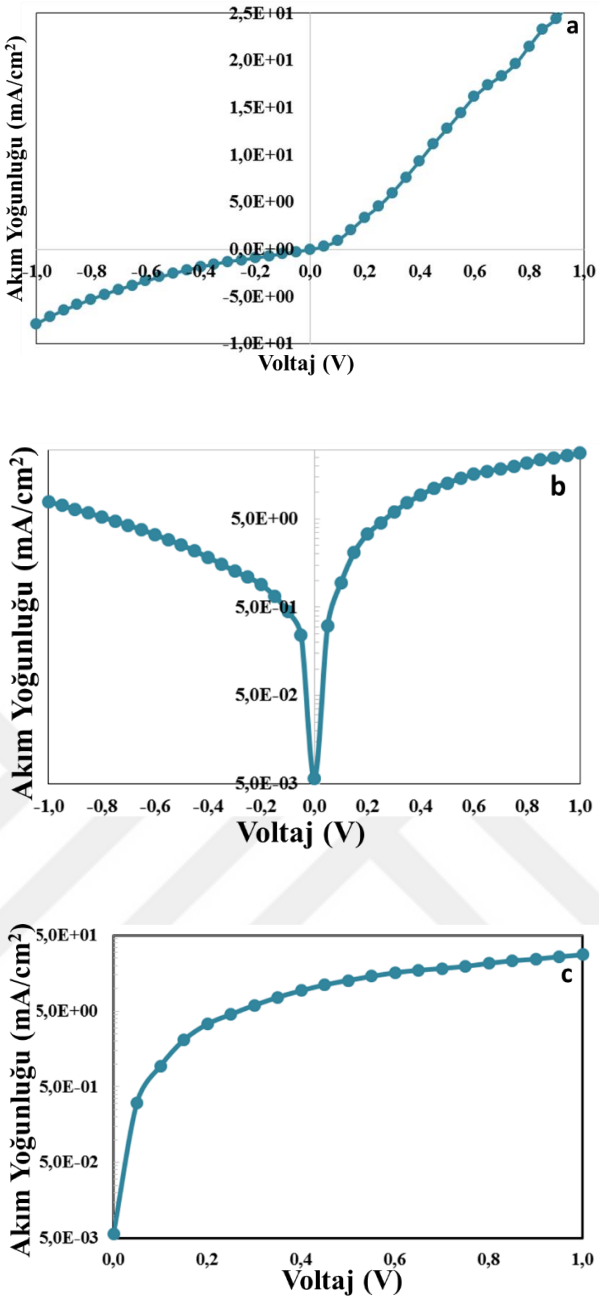


Şekil 4. 21. CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerin **a)** soğurma spektrumu ve **b)** Tauc grafiği

Şekil 4.21a'daki soğurma spektrumuna göre, CdS (1,2,3) ince filmler arasında CdS2 ince film, n-tipi bir tampon tabaka olarak ideal bir soğurma spektrumuna sahiptir. CdS2 ince film, görünür bölgede yüksek oranda foton iletirken, kızılötesi bölgede ise düşük miktarda foton soğurma eğilimdedir (Ortuño-López ve ark., 2013). Özelikle, görünür bölgede CdS2 ince filmin foton iletmesi ve CZTS4 ince filmin bu bölgede foton soğuruyor olması, soğurucu tabaka içinde daha fazla foto uyarımlı yük taşıyıcıların oluşmasını sağlar. Şekil 4.21b'deki Tauc grafiğinden, CdS1, CdS2 ve CdS3 ince filmlerin bant aralıkları, sırası ile 2.4, 2.38 ve 2.38 eV olarak hesaplanmıştır. Bu üç ince filmin bant aralıkları, literatür ile uyumluluk göstermektedir (Oliva ve ark., 2001; Rupali ve ark., 2018).

4.1.2.5. ITO/CZTS/CdS/Ag Diyot Yapısının Elektriksel Özellikleri

Şekil 4.22'de gösterilen J-V karakteristik eğrilerine göre, ITO/CZTS/CdS/Ag diyot yapısı karanlık ortamda doğrultma davranış sergilemektedir. CZTS4 ve CdS2 ince filmlerin stokiyometrik yapıya yakın ve polikristal yapıda olmaları, bu ince filmlerin p ve n tipi yarı iletkenler gibi davranmalarını ve dolayısıyla oluşturdukları diyotun doğrultma davranışını destekler niteliktedir (Boutebakh ve ark., 2017b; Saha ve ark., 2017). Aynı zamanda, 2.38 eV bant aralıklı CdS2 ince film ile 1.47 eV bant aralıklı CZTS4 ince film, n ve p tipi yarı-iletkenler arasında nispeten uyumlu bir bant hizalanmasını (Crovetto ve Hansen, 2017) ve deplasyon bölgesinde voltaj kurulumunu sağlamaktadır. Bu durum, iki yarı-iletken arasında uyumlu bir yük transferin gerçekleşmesine ve bariyer oluşumuna bağlı olarak diyotun doğrultma davranışı göstermesine sebep olmaktadır (Htay ve ark., 2011).

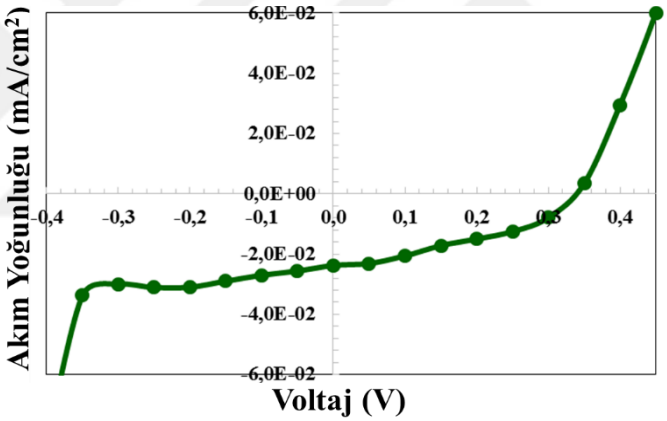


Şekil 4. 22. ITO/CZTS/CdS/Ag diyotunun karanlık ortamdaki **a)** J-V karakterizasyonu, **b)** J-V logaritmik karakterizasyonu ve **c)** yarılogaritmik J-V karakterizasyonun ileri bias bölgesi

Şekil 4.22c'deki yarı-logaritmik J-V karakteristiği ileri bias bölgesinden eğim, *m*, 1.9 olarak belirlenmiştir. Bu eğime bağlı olarak denklem 4.4 ifadesi kullanılarak, idealite faktörü, n, 2.43 olarak hesaplanmıştır. İdeal bir diyot yapısına (1<n<2) (Patel ve ark., 2013) kıyasla ITO/CZTS/CdS/Ag diyotunun idealite faktörü yüksektir (Boutebakh ve ark., 2017b). İdealite faktörünün yüksek olması, birkaç etkene dayandırılmaktadır: CZTS4 ve CdS2 ince filmlerin içerisinde pinhol ve çatlakların oluşma ihtimali, cihazın shunt direncinin düşmesine ve sızıntı akımının artmasına neden olur. Böylece, ideality faktöründe artış gerçekleşir. (Mkawi ve ark., 2014; Feng ve ark.,

2017)(Servaites ve ark., 2011; Liao ve ark., 2018)(Gopal ve ark., 2015; Liao ve ark., 2018).

Bölüm 4.1'de ifade edildiği gibi, ITO kontağın (5.25 eV) iş fonksiyonunun CZTS malzemesinin iş fonksiyonundan küçük olması, ITO tabakasının CZTS ince film için ohmik olmayan davranışın oluşmasına yol açar (Rhoderick, 1982; Kurhade, 2015; Gupta ve Krishna, 2018). ITO ve CZTS tabakaları arasında oluşacak bariyer yüksekliği, CZTS ince filmdeki deşiklerin ITO tabakasına geçişini engeller ve ITO üzerindeki yük toplanmasını sınırlar (Patel ve ark., 2013; Vigil-Galán ve ark., 2013; Tao ve ark., 2014; Saha ve Alam, 2018). Ayrıca, CZTS ince filmin 375ºC sulfuirzasyon sıcaklığında tavlanması, ITO tabakasının elektriksel iletkenliğini azaltır ve tabakalar arasında elementlerin doping etkisine sebep olur. Tüm bu faktörler, diyotun seri direncin ve idealite faktörünün artmasına yol açar (Vigil-Galán ve ark., 2013; Ge ve ark., 2014).



Şekil 4. 23. ITO/CZTS/CdS/Ag diyot yapısının aydınlık ortamdaki (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) J-V grafiği

Şekil 4.23 ile verilen J-V karakteristik davranışına göre, ITO/CZTS/CdS/Ag diyot ışık altında fotovoltaik özellik göstermektedir. Bu diyotun soğurucu tabakasına yani CZTS4 ince film içerisine ışığın difus etmesi ile, foto-uyarımlı elektronlar oluşarak deplasyon bölgesinde voltaj kurulumu ve sınırlarda yük toplanması meydan gelir. Böylece, diyot foto-akım oluşturmuş ve fotovoltaik davranış sergilemiş olur. ITO/CZTS/CdS/Ag diyotun elektriksel parametreleri Tablo 4.7 ile verilmektedir.

Tablo 4. 7. ITO/CZTS/CdS/Ag diyotu için aydınlık ortamda belirlenmiş elektriksel parametreler

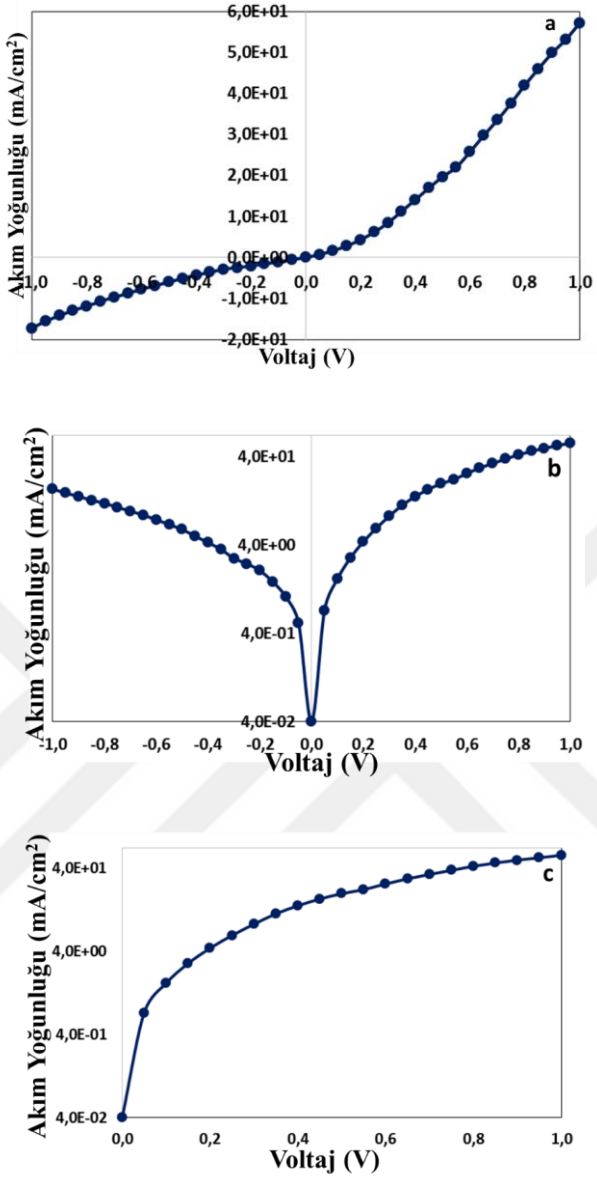
J_{sc}	V_{oc}	FF	η
0.024 mA/cm^2	350 mV	0.30	%0.003

ITO/CZTS/CdS/Ag diyotunun J_{sc} değeri 0.024 mA/cm^2; V_{oc} değeri 350 mV; FF değeri 0.30 ve η değeri % 0.003 olarak belirlenmiştir. Diyotun J_{sc} değeri oldukça düşük bulunmuştur ve ışığın doğrudan üzerine geldiği tabakanın rolü bu noktada önemlidir. Işık doğrudan CZTS ince filmin içine difus ettiği için (ITO dan CZTS içerisine), fotonların çoğu ITO tabakasına yakın bir bölgede ya da CZTS ince filmin orta bölgelerinde soğurulurlar. Soğurulan fotonlar, bu noktalarda elektron-deşik çiftleri oluştururlar. Ancak CZTS ince film içindeki azınlık yük taşıyıcıları deplasyon bölgesine ulaşamadan, deşikler ile birlikte ya da ITO tabakası üzerinde yeniden birleşmeye uğrarlar. Bu olay, diyotun foto-akımını ve J_{sc} değerini düşürmektedir (Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017).

CdS ince film CZTS ince film üzerine düşük laser enerjisi ile deposit edilmiş olsa bile, CdS hedef malzemeden ablate edilen parçacıklar CZTS ince film içerisine difus edebilmektedir. Bu istenmeyen giriş ile CZTS ince film ve deplasyon bölgesinin içerisinde kusur ve tuzak yapılar oluşturabilmektedirler (Tanaka ve ark., 2009). Aynı zamanda, tavlama sıcaklığından dolayı CZTS yüzeyinde oluşan pürüzlülük, deplasyon bölgesinde tuzakların oluşmasına ve deplasyon bölgesinin bozulmasına sebep olur. Bu tuzaklar içerisinde yük taşıyıcıları yeniden birleşmeye uğrayarak, deplasyon bölgesinin sınırlarında yük toplanması engellenir ve J_{sc} değeri azalır (https://www.pveducation.org/index.php; Tanaka ve ark., 2009).

V_{oc} değeri ise, J_{sc} değeri kadar düşük olmasa da yüksek de kabul edilemez. V_{oc} değerinnin bir miktar düşük olması, bölüm 4.1 de ifade edildiği gibi CZTS4 ince filmin düşük band aralığına (1.47 eV) (Qi ve Wang, 2012; Polizzotti ve ark., 2013; Tayagaki ve ark., 2013; Yan ve ark., 2015; Bourdais ve ark., 2016), tavlanmış CZTS4 ince film içerisinde pinhollerin ve çatlakların oluşma olasılığına (shunt direncinin düşmesi) (https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/impact-of-both-series-and-shunt-resistance; Breitenstein ve ark., 2010; Nath ve ark., 2011), ITO tabakasının CZTS ince film için ohmik davranışı sergileyememesine (Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017) dayandırılmaktadır. Sonuç olarak, ITO/CZTS/CdS/Ag diyotunun düşük J_{sc} ve V_{oc} değerine bağlı olarak güç dönüşüm verimi de (η) oldukça düşük kalmıştır.

4.1.2.6. ITO/CdS/CZTS/Ag Diyotun Elektriksel Özellikleri

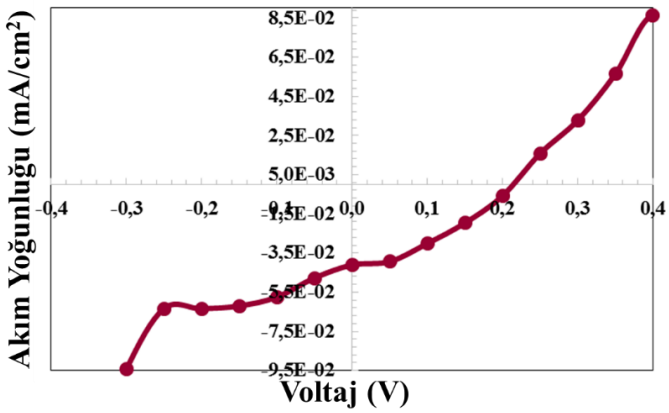


Şekil 4. 24. ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısının karanlık ortamdaki J-V karakterizasyonu, logaritmik J-V karakterizasyonu ve yarı-logaritik J-V karakterizasyonun ileri bias bölgesi

Şekil 4.24a ve b'deki J-V karakteristik eğrilerine göre, ITO/CdS/CZTS/Ag diyotu karanlık ortamda doğrultma davranışı sergilemektedir. Diyotun doğrultma hareketi yapmasının sebepleri, ITO/CZTS/CdS/Ag diyot yapısında ifade edilen sebeplere dayandırılmaktadır. Şekil 4.24c' ile verilen yarı logaritmik J-V karakteristik eğrisinden eğim 1.7 olarak belirlenmiş olup, bu eğime bağlı olarak idaelity faktörü *n,* 3.86 olarak hesaplanmıştır. Bu idealite faktörü, diğer diyot yapısında olduğu gibi bir miktar yüksek değerdedir. Ag metalin iş fonksiyonu (4.6 eV) (https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/silver-work-function-473-ev-find-cutoff-wavelength-photoelectric-effect-nm-find-cutoff-fre-q3905539), p-

tipi CZTS yarı-iletken iş fonksiyonundan (5.5 eV) daha düşüktür ve Ag metal kontak CZTS ince film için düzgün bir ohmik davranış gösteremez ve kontak direnci oluşturur (Boutebakh ve ark., 2017b; Long ve ark., 2018). Buna ilaveten, ITO tabakasının iş fonksiyonu (5.25 eV), n-tipi CdS yarı-iletkenin iş fonksiyonundan (4.7 eV) daha büyük olduğu için ITO tabakasının kontak direnci yüksektir (Chen ve ark., 2018). Metal kontakların ohmik olmayan davranışları; yüksek seri dirence, bariyer yüksekliklerine ve böylece yüksek idealite faktörüne sebep olur (Boutebakh ve ark., 2017b).

CdS2 ince film, oda sıcaklığındaki ITO alt tabaka üzerine deposit edildikten sonra herhangi bir tavlama işlemine maruz kalmamıştır. Dolayısıyla, CdS2 ince film kristal yapıya sahip olsa bile istenilen sertlikte ve yüzey geriliminde olmama olasılığı yüksektir. CdS2 ince film üzerine üretilen CZTS4 ince film 375ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanma sürecinde, CdS2 ince filmin (CdS2 ince film istenilen yüzey sertliğinde olamayacağı için) içerisine difüz edeceği ve gömüleceği düşünülmektedir. İki yarı-iletken tabakanın birbiri içine gömülme ihtimali, deplasyon bölgesinin oluşumunu olumsuz yönde etkiler ve deplasyon bölgesinde kusurların oluşmasına yol açar. Sonuç olarak, ITO/CdS/CZTS/Ag diyotu kısmen daha yüksek idealite faktörünü gösterir (Tanaka ve ark., 2009; Yan, 2016).



Şekil 4. 25. ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısının aydınlık ortamdaki (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) J-V grafiği

Şekil 4.25 ile gösterilen J-V karakteristik grafiğine göre, ITO/CdS/CZTS/Ag diyotu, ışık altında (80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında) foto-akım oluşturmasının sonucunda fotovoltaik özellik göstermiştir. ITO/CdS/CZTS/Ag diyotunun J-V karakteristiğinden belirlenen elektriksel parametreleri, Tablo 4.8 'de verilmektedir.

Tablo 4. 8. ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısının aydınlık ortamda belirlenmiş elektriksel parametreleri

J_{sc}	V_{oc}	FF	η
0.041 mA/cm^2	230 mV	0.37	%0.0038

ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapısının elektriksel parametreleri, J_{sc}=0.041 mA/cm^2, V_{oc}=230mV, FF=0.37 ve η=%0.0038 olarak belirlenmiştir. CZTS4 ince film içerisinde oluşan kusur yapılar, CZTS4 ince filmin tavlanması sonucunda deplasyon bölgesinde oluşacak kusurlar, Ag ve ITO tabakaların kontak dirençleri, yüksek seri dirence ve düşük J_{sc} değerine yol açarlar. Ancak, ITO/CdS/CZTS/Ag diyotunun J_{sc} değeri, ITO/CZTS/CdS/Ag diyotunun J_{sc} değerinden daha yüksektir. Işık, ITO tabakası üzerinden doğrudan CdS2 ince film üzerine gelir ve CdS2 ince film içerisinde önemli oranda soğrulmadan CZTS içerisine difus eder. Böylece ışık, deplasyon bölgesinin içerisinde ve deplasyon bölgesine yakın bölgelerde (CZTS ince film içerisinde) foto uyarım yolu ile elektron-deşik çiftleri oluşturur. ITO/CZTS/CdS/Ag diyot yapısının aksine, azınlık yük taşıyıcıları tuzaklara çok fazla maruz kalmadan ve arka kontakta yeniden birleşmeye uğramadan deplasyon bölgesinin sınırında toplanırlar (Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017). Sonuç olarak, ITO/CdS/CZTS/Ag diyot için J_{sc} parametresinin değeri bir miktar daha artış gösterir.

ITO/CdS/CZTS/Ag diyotunun V_{oc} değerinin, diğer diyotun V_{oc} değerine kıyasla azaldığı gözlemlenmiştir. Yukarıda ayrıntılı olarak ifade edildiği gibi, tavlama sıcaklığının etkisi ile deplasyon bölgesinde bozulmaların oluşması ve sızıntı akımının meydana gelmesi (Chakrabarti ve ark., 2006), V_{oc} değerinin azalmasında büyük bir etkendir (Bhattacharya ve ark., 1986; Nath ve ark., 2011).

Ag metalin iş fonksiyonu (4.6 eV), p-tipi CZTS ince filmin iş fonksiyonundan (5.5. eV) küçük olması ile ITO tabakasının iş fonksiyonun (5.25 eV) n-tipi CdS ince filmin (4.7 eV) iş fonksiyonundan büyük olması, iki kontağın da ideal bir ohmik davranış sergileyememelerine sebep olan faktörlerdir. İş fonksiyonlarındaki istenmeyen düzensizlik, kontaklar ile yarı-iletkenler arasında bir bariyerin oluşmasına yol açar ve çoğunluk yük taşıyıcıların kontak üzerine toplanmasını engeller. Bu oluşum, yüksek kontak ve seri dirence yol açarken V_{oc} değerini azaltır (Bhattacharya ve ark., 1986; Ge ve ark., 2014; Boutebakh ve ark., 2017b; Long ve ark., 2018).

4.2. Cu_2ZnSnS_4 Ultra İnce Film Güneş Hücreleri

Bu kesimde, üretimini gerçekleştirilen CZTS güneş pilinin üretimine ve analizine yönelik ön çalışamlar ve üretilen tabakaların optik, elektronik ve morfolojik özellikleri bir önceki kesimde detayları ile tartışılmış ve bir önceki kesim bu kesimdeki çalışmalara bir ön çalışma niteliğinde gerçekleştirilmiş ve sonuçları detayları ile ortaya konmuştur.

700 nm dalgaboyunun altındaki kalınlığa sahip aktif soğurucu tabakadan oluşan güneş hücreleri, ultra ince güneş hücresi olarak ifade edilmektedirler (Cazzaniga ve ark., 2017). CZTS soğurucu ince film, direk bant aralıklı ve yüksek soğurma katsayısına sahip bir yarı-iletken yapıdır. Bununla birlikte, yarı-iletkenin band aralığının hemen üstündeki kızıl ötesi ışınlar (850 nm dalga boyunda ya da 1.5 eV band aralığı) için, soğurma uzunluğu 1 μm daha uzunken, 600 nm dalga boylu ışınlar soğurma uzunluğu yaklaşık 700 nm civarındadır. Dolayısıyla, CZTS ince filmin soğurma uzunluğu, kendi film kalınlığı ile doğru orantılı olarak artmaktadır. Ancak, CZTS yapısı, ~25 ns kadar kısa azınlık taşıyıcı yaşam süresine sahiptir. CZTS içindeki tanecik sınır sayıları, kristal niteliği, kusurlar ve ikinci fazlar, azınlık taşıyıcıların yaşama süresinin kısa olmasına sebep olabilmektedir (Li ve ark., 2012; Walsh ve ark., 2012; Zhou ve ark., 2013; Vermang ve ark., 2014; Werner ve ark., 2015). Kısa yaşam süreli soğurucu yarı-iletkenlerde taşıyıcı difüsyon uzunluğu da kısadır (Liu ve ark., 2017). Dolayısıyla, CZTS kısa yaşam süreli ve kısa difüsyon uzunluğuna sahip soğurucu yarı-iletkenlerde, foto uyarım yolu ile verimli bir akım oluşması için azınlık taşıyıcıların ihtiyaç duyduğu mesafe azaltılmalıdır. Bu durum, aktif soğurucu tabakanın daha ince üretilmesi ile gerçekleştirilebilir. Diğer bir deyişle, film kalınlığı azaldıkça foto uyarımla oluşan azınlık yük taşıyıcıların eklem bölgesine doğru olan yolculuğu sırasında tuzak ya da yeniden birleşme merkezleri ile karşılaşma olasılığı azalacağı için yük toplanma miktarı artacaktır. Buna ilave olarak, soğurucu tabakanın incelmesi, üretim verimini arttırmak ve malzeme kullanımını azaltmak için oldukça avantajlıdır.

4.2.1. Cu_2ZnSnS_4 Ultra İnce Filmlere Bağlı olarak n-Si/p-Cu_2ZnSnS_4 Güneş Hücrelerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

CZTS soğurucu tabaka ile üretilen standart bir ince film güneş hücresi, Al/ITO/i-ZnO/CdS/CZTS/Mo/cam katmanlarından oluşmaktadır (Feitosa ve ark., 2004). CZTS ince film güneş hücresinin katmanları bazı olumsuz özellikler içermektedir: ***i-*** p-n eklemi oluşturmak için kullanılan CdS tampon tabaka, toksik yapıdaki Cd elementi içermektedir (Dalapati ve ark., 2017). ***ii-*** Yüksek sülfürizasyon sıcaklığında Mo ve CZTS tabakaları arasında oluşan MoS_2 tabakası (Yang ve ark., 2015) bir bariyer gibi davranır ve CZTS aktif tabakadan Mo arka kontağa deşik yük geçişini önler ve güneş hücresi içinde seri direnç oluşturur. ***iii-*** Güneş hücresi üretilirken, alt tabaka sıcaklığı ya da tavlama sıcaklığının kullanılması ince film tabakaların birbiri içine gömülmesine sebep olur ve dolayısıyla güneş hücresinin performansını olumsuz yönde etkiler (Tanaka ve ark., 2009; Yan, 2016). ***iv-*** CdS ince filmi deposit etmeden önce CZTS yüzeyinde oluşabilecek Cu_2S ve CuS gibi ikinci fazları kaldırmak için KCN çözeltisi kullanılmaktadır. Ancak, KCN çözeltisinin ince film yüzeyine zarar verme olasılığı çok yüksektir ve CZTS ince film içinde pinhollerin oluşmasına sebep olur. Bu problemleri aşabilmek için, CZTS ince film güneş hücresinde n-tipi CdS tampon tabaka yerine n-tipi Si wafer kullanılabileceği kanaati oluşmuştur. n-Si/p-CZTS heteroeklem güneş hücrelerinin oluşumunda tampon tabaka olarak kullanılmak üzere n-tipi Si wafer bazı avantajlara sahiptir: ***i-*** Si wafer toksik değildir ve doğada bol miktarda bulunur (Singh ve ark., 2017). ***ii-*** CZTS malzemesi, a=0.5427 nm ve c=1.0848 nm kafes sabitli tetragonal kristal yapıya sahiptir. Si malzemesi, 0.5430 nm kafes sabitli kübik kristal yapıya sahiptir (Song ve ark., 2015). Dolayısıyla, Si wafer, CZTS ince filmin epitaxial büyümesi için çok nitelikli bir alt tabakadır (Song, 2015). Aynı zamanda, Si wafer ve CZTS malzemesi arasında çok düşük kafes uyumsuzluğu vardır. Sonuç olarak, bu üç faktör, CZTS güneş hücrelerinde n-tipi Si waferın tampon tabaka olarak kullanılmasını avantajlı hale getirmektedir.

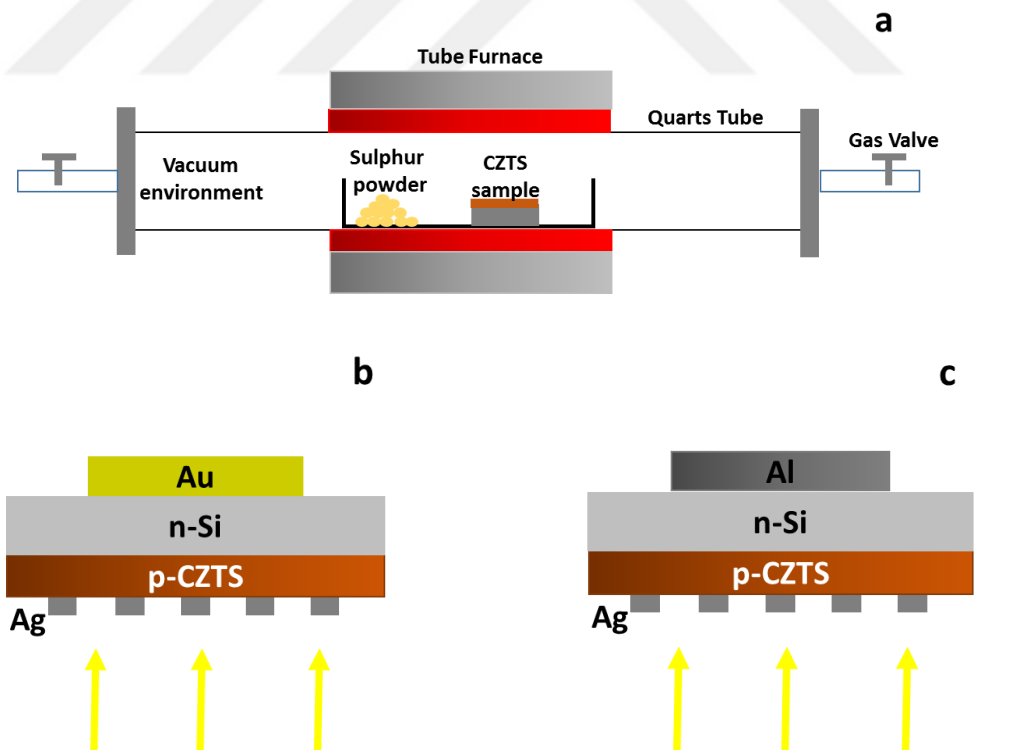
Bu çalışmada, PLD tekniği ile n-tipi Si waferın üzerine farklı kanlıklarda ve farklı sülfürüzasyon tavlama sıcaklıklarında ultra ince CZTS filmler üretilerek Au/n-Si/p-CZTS/Ag ve Au/n-Si/p-CZTS/Al güneş hücreleri dizayn edilmiştir. CZTS ince filmlerin, optik, morfolojik ve kristal özellikleri analiz edilmiş ve yorumlanmıştır.

Üretilen CZTS güneş hücrelerinin karanlık ve aydınlık ortamda J-V karakterizasyonları elde edilmiş ve elektriksel parametreleri belirlenmiştir.

4.2.1.1. Deney Süreci

Au/n-Si/p-CZTS/Ag ve Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerini üretmek için, 1064 nm dalgaboyunda Nd:YAG laser (10 Hz tekrarlama oranında ve 5 ns puls genişliğinde) kullanılmıştır. Hedef malzemenin zarar görmemesi ve alt tabakadaki numunenin homojen ve pürüzsüz olarak kaplanması için, hedef ve alt tabaka tutucuları sırasıyla 970 ve 960 rpm sabit hızları ile döndürülmüştür. Tüm deneylerin öncesinde, vakum çemberinin içi 1×10^{-6} mbar gaz basıncına kadar boşaltılmıştır.

Alt tabaka ve tampon tabaka olarak kullanılan n-tipi Si wafer, ~10 Ω.cm dirençte, (100) kristal yöneliminde ve 500 µm kalınlığın bir yarı-iletken malzemedir. Si waferın alanı $1cm^2$ dir. Si wafer önce sabunlu köpük ile yıkanmıştır. Daha sonra, waferın yüzeyindeki oksit tabakayı kaldırmak için, Hidro Florür ve arıtılmış su karışımının (1:24) içinde 2 dk bekletilmiş ve arıtılmış su ile durulanmıştır. Son olarak, azot gazı ile kurulanmıştır.



Şekil 4. 26. a) Tavlama için kullanılan tüp fırının görüntüsü ve PLD tekniğini kullanarak üretilmiş **b)** Au/n-Si/p-CZTS/Ag ile **c)** Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin şematik yapısı

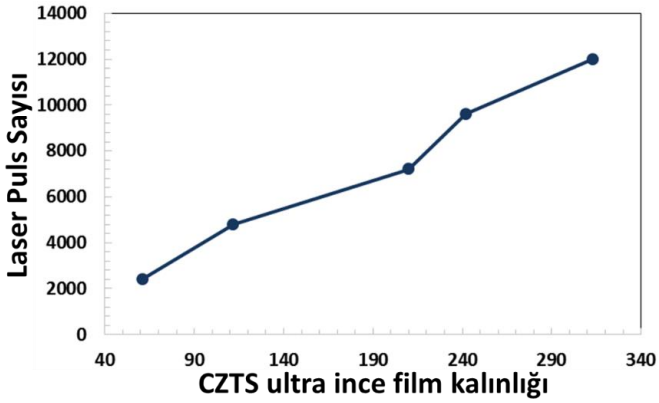
Au/n-Si/p-CZTS/Ag ile Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin üretim aşaması: ***i-*** Au ve Al ince film kontaklar n-Si waferın arka yüzeyine sırasıyla PLD ve PVD

teknikleri ile büyütülmüşlerdir. Al ve Au ince film kontakların kalınlıkları ~100 nm civarında tutulmuştur. ***ii-*** PLD tekniği ile ultra ince CZTS filmlerini üretmek için, hedef-alt tabaka arası uzaklık 45 cm olarak ayarlanmıştır. CZTS hedef malzeme, puls başına 15 mJ enerjideki (2.3×10^2 J/cm^2) laser demeti ile ablate edilmiş ve 2400, 4800, 7200, 9600 ve 12000 laser puls sayıları ile oda sıcaklığındaki n-Si waferın ön yüzüne deposit edilmiştir. 7200 laser puls sayısı ile büyütülen ultra ince CZTS filmin yanına 50 mg sülfür tozu yerleştirilmiştir ve daha sonra Au/Si/CZTS ve Al/Si/CZTS örnekleri Şekil 4.26a'da gösterildiği gibi quarts tüp içindeki vakum ortamında 350^{o}C, 375^{o}C, 400^{o}C ve 425^{o}C sıcaklıklarda tavlanmıştır. ***iii-*** 0.2 cm^2 alanındaki (aktif alan) Ag finger kontak, CZTS ultra ince filmin üzerine PVD tekniği ile deposit edilmiştir. Au/n-Si/p-CZTS/Ag ile Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin ışık altındaki görüntüleri Şekil 4.26b ve c ile verilmektedir.

CZTS ultra ince filmlerin morfolojik ve kristal özellikleri ile optik özellikleri, AFM, SEM-EDX, XRD ve UV-vis spektrometre ile analiz edilmiştir. CZTS ultra ince filmlerin kalınlıkları profilometre ile ölçülmüştür. Au/n-Si/p-CZTS/Ag ile Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin, kalınlığa ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak J-V karakteristikleri elde edilmiştir ve J_{sc}, V_{oc}, FF, η elektriksel parametreleri belirlenmiştir.

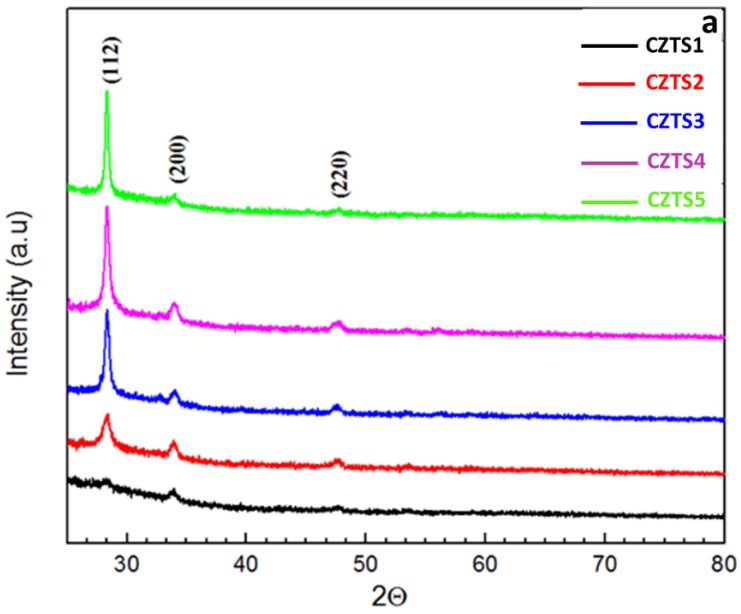
4.2.1.2. XRD Analizi

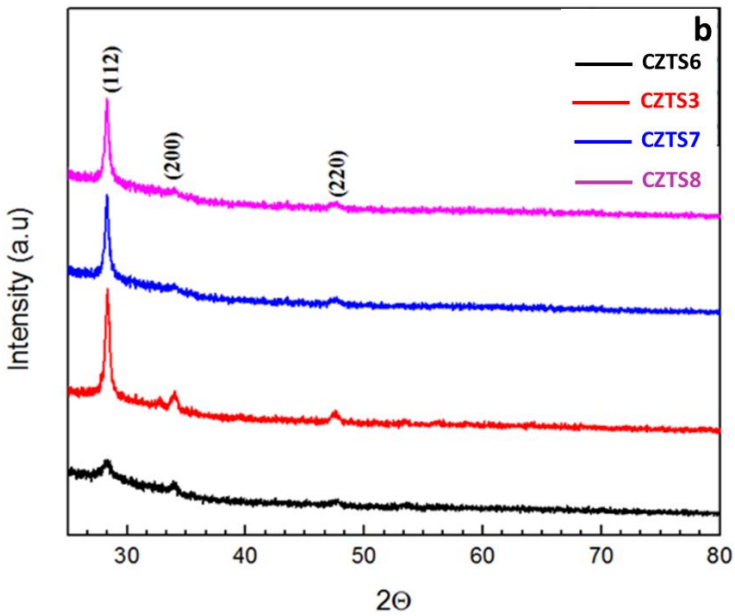
2400, 4800, 7200, 9600 ve 12000 laser puls sayıları ile üretilmiş CZTS1, CZTS2, CZTS3, CZTS4 ve CZTS5 ultra ince filmlerin kalınlıkları profilometre cihazı kullanarak sırasıyla 61nm, 112nm, 210 nm, 242 nm ve 313 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 4.27'de verilen grafik, laser puls sayısına bağlı CZTS ince film kalınlığını vermektedir. Grafikten de görüldüğü gibi, laser puls sayısı artarken CZTS ultraince filmin kalınlığı da artmıştır. Şöyle ki; laser puls sayısının artması ile alt tabaka üzerinde biriken parçacık sayısı artmaktadır. Parçacıkların alt tabaka üzerinde yan yana ve üst üste yığılması sonucunda birbirleri ile birleşmesi ile, parçacık boyutu ve ince film kalınlığı artış göstermektedir (Đekić ve ark., 2017; Vakulov ve ark., 2018).



Şekil 4. 27. CZTS ultra ince filmin laser puls sayısına göre grafiği

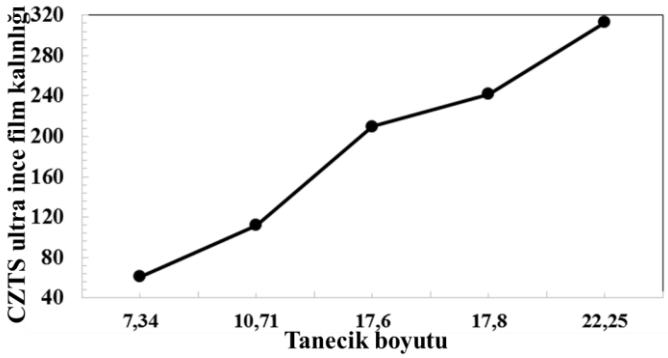
Şekil 4.28a, CZTS ultra ince filmin (375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış) kalınlığa bağlı XRD spektrumunu göstermektedir. CZTS ultra ince filmler polikristal yapıdadırlar ve sırasıyla 2Θ=28^{o}, 33^{o}, 47^{o} açıları üzerinde gözlemlenmiş (112), (200), (220) *hkl* düzlemsel yönelimlerde kristallenmiştir (Camara ve ark., 2013; Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019). CZTS ince filmin ana kırınım piki (112) yönelimindedir ve CZTS ultra ince film tetragonal yapıdadır (Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019). CZTS1 ultra ince filmin kalınlığı çok düşük olduğu için, kristal yapısı da oldukça zayıftır. İnce filmlerin kalınlığı artarken, kristal yapıları gelişmiş ve ana pikin yoğunluğu artmıştır (Tao ve ark., 2015).





Şekil 4. 28. a) Kalınlığa ve **b)** tavlama sıcaklığına bağlı olarak CZTS ultra ince filmin XRD spektrumu

Scherrer denklemini kullanılarak (Khandelwal ve ark., 2008; Jamal ve ark., 2014) , CZTS1, CZTS2, CZTS3, CZTS4 ve CZTS5 ultra ince filmlerin tanecik boyutları sırasıyla, 7.34 nm, 10.71 nm, 17.60 nm, 17.80 nm ve 22.25 nm olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.29'deki grafikte ifade edildiği gibi, laser puls sayısının yükselmesi ile CZTS ultra ince filmlerin kalınlığı ve tanecik boyutları da artmıştır (Đekić ve ark., 2017; Vakulov ve ark., 2018). CZTS1 ultra ince film küçük tanecik boyutuna sahiptir ve kristal yapısı oldukça zayıftır. Ancak, ince filmi oluşturan taneciklerin boyutları genişlerken, CZTS ultra ince filmlerin kristal yapısı gelişmiştir.



Şekil 4. 29. CZTS ultra ince filmin tanecik boyutuna bağlı grafiği

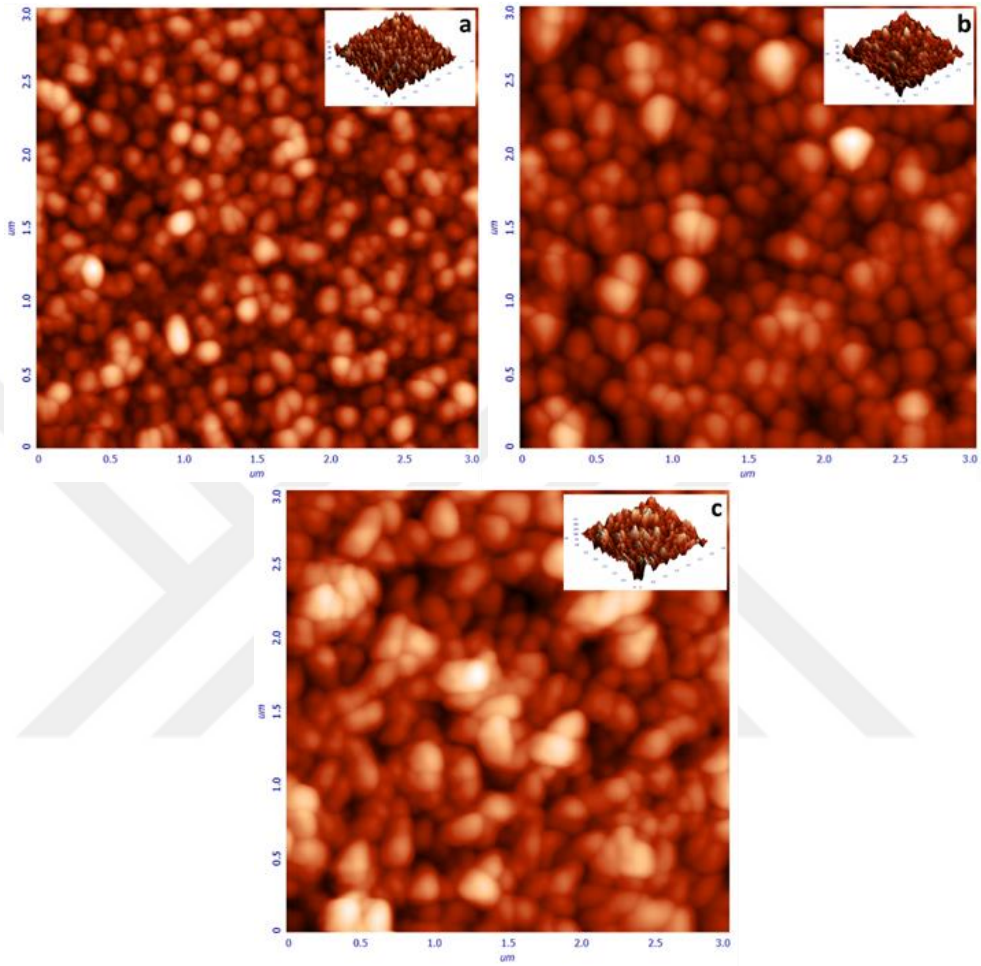
Şekil 4.28b sırasıyla 350ºC, 375ºC, 400ºC ve 425ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 (210 nm kalınlıkta) ultra ince filmlerin XRD spektrumunu göstermektedir. CZTS ultra ince filmler, sırasıyla 2Θ=28º, 33º, 47º

açıları üzerinde gözlemlenmiş ve (112), (200), (220) hkl düzlemleri üzerinde yönelmiş polikristal yapıya sahiptirler (Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019) . Tüm CZTS ultra ince filmler için (112) yönelimindeki ana pik dominanttır. Ancak, CZTS6 ultra ince filmin (112) yönelimindeki ana piki diğerlerinden zayıftır. CZTS içindeki kararlı bölgeleri doldurmak için atomların yüzey hareketliliği ve kinetik enerjileri düşük kaldığı için, CZTS içerisinde bazı kusur oluşumları meydana gelir ve CZTS ultra ince filmin kristal yapısı zayıf kalır (Pandey ve ark., 2014). Aynı zamanda, 350^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanan CZTS6 ultra ince filmi oluşturan tanecikler, iyi bir kristal yapıyı oluşturmak için iyi yönlenme yapamamışlardır. Tavlama sıcaklığı 375^{o}C sıcaklığa çıkarıldığında ise, CZTS içerisinde kararlı bölgeleri doldurmak için daha yüksek kinetik enerjiye ve yüzey hareketliliğine sahiptir (Pandey ve ark., 2014). Böylece, 375^{o}C sülfürzasyon sıcaklığında tavlanmış CZTS3 ultra ince filmi oluşturan tanecikler, daha iyi yönlenebilmişler ve CZTS3 ultra ince filmin kristal yapısı gelişmiştir. Aynı zamanda, CZTS3 ultra ince film için (112) pikin yoğunluğu diğerlerine kıyasla en yüksek yoğunluktadır ve bu durum ince filmi oluşturan tanecik boyutunun artışına dayanmaktadır (Nadi ve ark., 2014; Chen ve Park, 2017). CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmlerin ortalama tanecik boyutu sırasıyla, 9.48 nm, 17.61 nm, 10.80 nm ve 17.60 nm olarak hesaplanmıştır. CZTS6 ultra ince film en küçük ortalama tanecik boyutuna sahipken, CZTS3 ultra ince film en büyük ortalama tanecik boyutuna sahiptir. Sülfurizasyon sıcaklığı 375^{o}C sıcaklığın üstüne çıkarıldığında, ortalama tanecik boyutu ve ana pikin yoğunluğu azalmaktadır (Bora ve ark., 2012; A.El Kissani, 2016; Elhmaidi ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2017; Boutebakh ve ark., 2018). Tavlama sıcaklığı yükselirken, CZTS içerisinde bant kırılmaları meydana gelir ve atomlar kararlı bölgeleri dolduramazlar. CZTS içerisinde kusur oluşumları meydana gelir ve kristallenme zayıflar (Pandey ve ark., 2014).

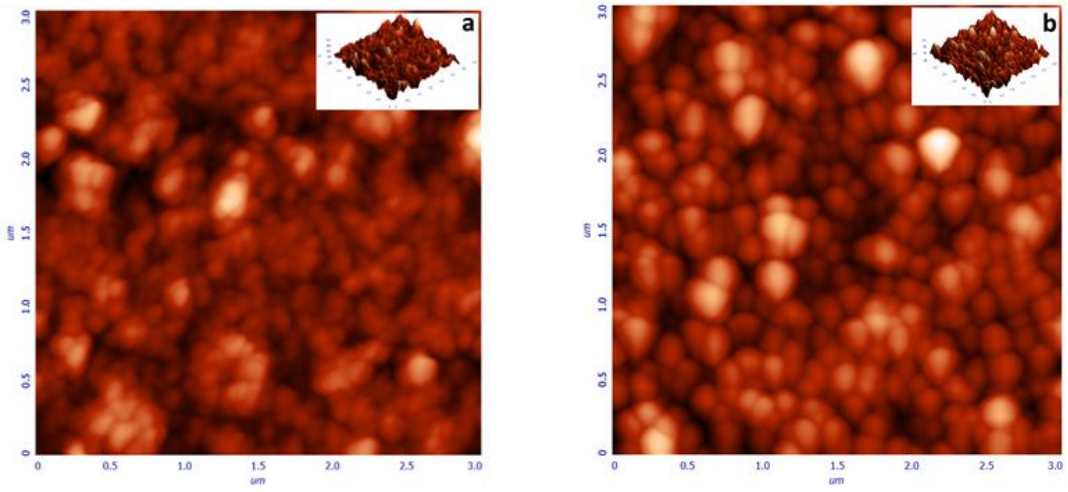
4.2.1.3. Morfolojik Analiz

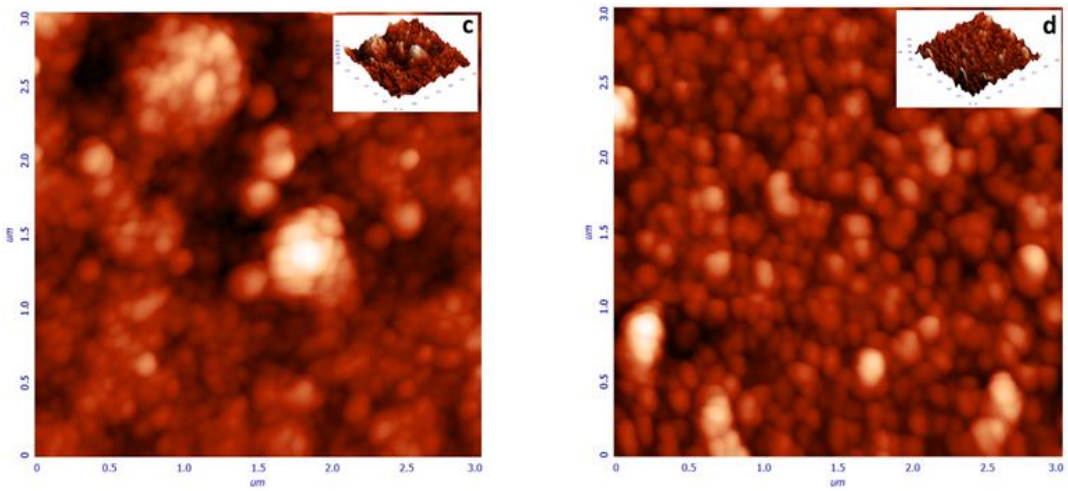
Şekil 4.30a‘daki AFM görüntüsüne göre, CZTS1 ultra ince film, en küçük parçacık boyutuna sahip ince filmdir. Ultra ince filmlerin kalınlığı artarken, parçacık boyutları da artış göstermektedir. Şöyle ki, laser puls sayısı artarken, ablate edilen parçacıkların sayısı da artmış ve alt tabaka üzerine ulaşan çok sayıda parçacık birbirleri ile birleşerek parçacık boyutu büyümüştür. Dolayısıyla, CZTS3 ultra ince filmin ortalama parçacık boyutu (Şekil 4.30b), CZTS1 ultra ince filmin ortalama parçacık boyutundan büyüktür. Bununla beraber, CZTS5 ultra ince film (Şekil 4.30c), diğer ultra

ince filmlere kıyasla en büyük parçacık boyutuna sahiptir (Đekić ve ark., 2017; Vakulov ve ark., 2018). CZTS1 ultra ince film daha homojen parçacık boyut dağılımı gösterirken, CZTS3 ve CZTS5 ultra ince filmler homojen olmayan parçacık boyut dağılımına daha yakındırlar.



Şekil 4. 30. a) CZTS1, **b)** CZTS3 ve **c)** CZTS5 ultra ince filmlerin AFM görüntüleri





Şekil 4. 31. 350ºC, 375ºC, 400ºC ve 425ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış **a)** CZTS6, **b)** CZTS3, **c)** CZTS7 ve **d)** CZTS8 ultra ince filmlerin AFM görüntüleri

Şekil 4.31a'da gösterilen AFM görüntüsüne göre, 350ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış CZT6 ultra ince film küçük boyutta ve heterojen dağılımlı parçacıklardan oluşmaktadır. Sıcaklık 375º C ye arttırıldığında CZTS3 ultra ince film için parçacık boyutu büyümüştür (Nadi ve ark., 2014; Chen ve Park, 2017). Ancak, sülfürizasyon sıcaklığı 400ºC ve 425ºC seviyesine çıkarıldığında, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmleri oluşturan parçacıkların boyutu bir miktar küçülmüştür (Bora ve ark., 2012; A.El kissani*1, 2016; Elhmaidi ve ark., 2016; Zhang ve ark., 2017; Boutebakh ve ark., 2018).

Tablo 4. 9. CZTS1, CZTS3, CZTS5,CZTS6, CZTS7, CZTS8 ultra ince filmlerin içindeki elementlerin atomik oranları

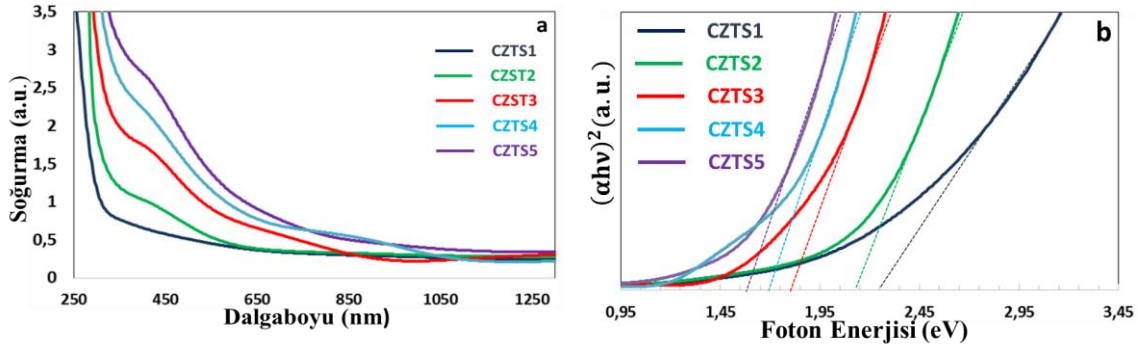
Ultra ince film	Cu(%)	Zn(%)	Sn(%)	S(%)	S/metal
CZTS1	11.20	17.34	32.60	38.78	0.63
CZTS3	21.08	15.24	21.58	42.10	0.72
CZST5	19.54	15.78	18.23	46.45	0.86
CZTS6	17.90	16.01	21.91	44.17	0.79
CZST7	16.05	14.18	27.42	42.35	0.73
CZTS8	16.15	17.32	18.37	48.16	0.92

Tablo 4.9 ile verilen elementlerin atomik oranlarına göre, CZTS1, CZTS3 ve CZTS5 ultra ince filmler, Cu fakiri ve Zn, Sn zenginidir (Cazzaniga ve ark., 2017; Kim ve Hong, 2017). CZTS hedef malzemenin düşük enerjili laser demeti ile ablate edilmesi, CZTS ultra ince filmin Cu-fakiri olmasına yol açmıştır (Cazzaniga ve ark., 2017). V_{Cu} (Cu boşlukları) ve Zn_{Cu} akseptor kusurları ile Sn_{Zn} donor kusur hücre

hasarının CZTS ultra ince film içerisinde oluşma olasılıkları oldukça yüksektir. V_{Cu} ve Zn_{Cu} kusur yapıları, CZTS ultra ince filmin p-tipi özelliğini arttırmaktadır. Ancak, Sn_{Zn} donor kusur, CZTS ultra ince filmin p-tipi iletkenliğini azaltır ve CZTS güneş hücrelerinin performansını olumsuz yönde etkiler (Chen ve ark., 2011; Han ve ark., 2013; Yin ve ark., 2015).

4.2.1.4. CZTS Ultra İnce Filmlerin Optik Özellikleri

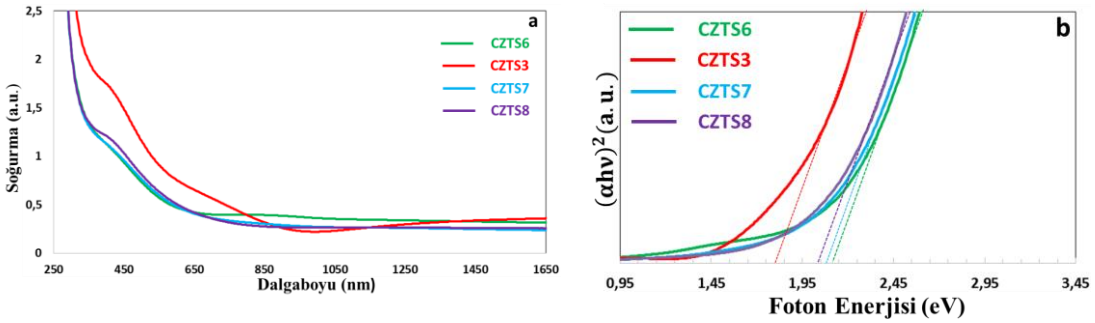
Şekil 4.32a da görüldüğü gibi, CZTS ultra ince filmlerin kalınlığı artarken soğurma yoğunlukları da artmıştır. CZTS ultra ince filmlerin kalınlıklarının artması ile birlikte parçacık boyutları da artmış ve ince filmlerin şeffaflığı azalmıştır. Böylece, CZTS ultra ince filmler daha fazla foton soğurma eğilimine girmiştir. Tauc denklemi kullanılarak çizdirilen Şekil 4.32b. deki Tauc grafiğinden; CZTS1, CZTS2, CZTS3, CZTS4 ve CZTS5 ultra ince filmlerin bant aralıkları (E_g) sırasıyla, 2.25 eV, 2.15 eV, 1.81 eV, 1.70 eV ve 1.58 eV olarak belirlenmiştir (Dai ve ark., 2010). CZTS ultra ince filmlerin kalınlıklarının çok ince ve tanecik boyutlarının küçük olmasından ötürü, bant aralıklarının bir miktar büyük olduğu gözlemlenmiştir (Dai ve ark., 2010; Yeh ve ark., 2016). Ek olarak, CZTS ultra ince filmlerin kalınlıklarının artması ile, soğurma oranlarının artmış ve bant aralıkları azalmıştır.



Şekil 4. 32. CZTS1, CZTS2, CZTS3, CZTS4 ve CZTS5 ultra ince filmlerin **a)** soğurma spektrumu ve **b)** Tauc grafiği

Şekil 4.33a'da verilen soğurma spektrumunda, 375°C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanan CZTS3 ultra ince film en yüksek soğurma oranına sahiptir. CZTS8, CZTS7, CZTS6 ultra ince filmlerin soğurma yoğunlukları düşük ve birbirine çok yakındır. Bu ince filmlerin soğurma yoğunluklarındaki azalma, küçük tanecik boyutlarından oluşmasına ve bileşiklerinde düşük atomik oranda Cu elementinin bulunmasına dayandırılabilir. Şekil 4.33b'de verilen Tauc grafiğinden CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmlerin bant aralıkları, sırasıyla 2.11 eV, 1.81 eV, 2.13 eV ve 2.03

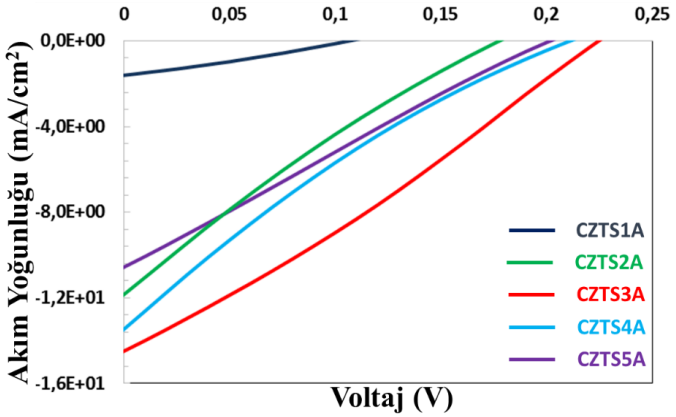
eV olarak belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak yapılan çalışmada, CZTS3 ultra ince film en düşük bant aralığına sahiptir ve ideal bant aralığına daha yakındır (Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019).



Şekil 4. 33. 350ºC, 375ºC, 400ºC ve 425ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmlerin **a)** Soğurma Spektrumu ve **b)** Tauc grafiği

4.2.1.5. Au/n-Si/p-CZTS/Ag Güneş Hücresinin Fotovoltaik Özelliği

Şekil 4.34 CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı olarak üretilen Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristiğini göstermektedir. Tüm CZTS güneş hücreleri, 80 mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında fotovoltaik özellik göstermiştir. CZTS1, CZTS2, CZTS3, CZTS4, CZTS5 ultra ince filmler ile üretilen Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücreleri sırasıyla CZTS1A, CZTS2A, CZTS3A, CZTS4A ve CZTS5A olarak ifade edilmektedirler ve bu güneş hücrelerinin fotovoltaik parametreleri Tablo 4.10 ile verilmektedir.



Şekil 4. 34. Aydınlık şartlar altında Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı J-V karakteristiği

Tablo 4. 10. Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı fotovoltaik parametreleri

Örnek	CZTS Ultra ince filmin kalınlıkları	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
CZTS1A	61 nm	1.60 mA/cm^2	100 mV	0.30	0.06%
CZTS2A	112 nm	11.85 mA/cm^2	180 mV	0.18	0.53%
CZTS3A	210 nm	14.50 mA/cm^2	240 mV	0.26	1.15%
CZTS4A	242 nm	13.49 mA/cm^2	210 mV	0.21	0.71%
CZTS5A	313 nm	10.57 mA/cm^2	200 mV	0.24	0.63%

Şekil 4.34'deki J-V karakteristiğine göre, CZTS1A güneş hücresi 1.6 mA/cm^2 değerinde en düşük J_{sc} değerini gösterirken, CZTS3A güneş hücresi ise 14.50 mA/cm^2 değerinde en yüksek J_{sc} değerine sahiptir. CZTS1 ultra ince film, 61 nm değerinde çok ince bir kalınlığa sahip olduğu için üzerine gelen fotonları yeterli oranda soğuramaz (Mollica, 2016). Aynı zamanda, CZTS1 ultra ince filmin oldukça zayıf bir kristal pike sahip olması, ince film içerisinde birçok kusur yapıların mevcut olduğunu göstermektedir. Bu kusurlar, azınlık yük taşıyıcıları için yeniden birleşme noktası gibi davranır ve azınlık yük taşıyıcıların yaşam süresini kısıtlar. Güneş hücresinin seri direnci artarken J_{sc} değeri azalır (Sheng ve ark., 2013). CZTS ultra ince filmlerin kalınlığı artarken tanecik boyutları büyüdüğü için kristal yapıları da gelişmiştir. Böylece, foto uyarımlı yük taşıyıcıları için yeniden birleşme merkezi gibi davranan kusur yapılar pasifleştirilir, yük taşıyıcıların yaşam süresi ve J_{sc} değeri artar. CZTS2A ve CZTS3A güneş hücreleri, 112 nm ve 210 nm kalınlığında soğurucu tabakalara sahiptir ve J_{sc} değerleri giderek artmıştır (Hartiti ve ark.; Heriche ve ark., 2014; Tao ve ark., 2015). Foto uyarımlı yük taşıyıcıların difusyon uzunluğu, CZTS ultra ince filmlerin kalınlığından daha uzun olabileceği için yük taşıyıcıların yaşam süresi de uzundur. Azınlık yük taşıyıcıları, yeniden birleşmeye uğramadan deplasyon bölgesinin sınırına difus eder (Li ve ark., 2016). Ancak, CZTS4A ve CZTS5A güneş hücrelerindeki soğurucu tabakaların kalınlığı ve kristal boyutu artmasına rağmen, CZTS4A ve CZTS5A güneş hücrelerinin J_{sc} değerleri sırasıyla 13.49 mA/cm^2 ve 10.57 mA/cm^2 seviyelerine düşmüştür (Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017). Gerçek anlamda, soğurucu tabakanın kalınlığının artması ve kristal yapısının gelişmesi ile güneş hücrelerinin J_{sc} değerlerinin artması beklenir, fakat CZTS4A ve CZTS5A güneş hücrelerinin kısa devre akım yoğunlukları CZTS3 güneş hücresine kıyasla azalmıştır. Işık, doğrudan CZTS ultra ince filmin üzerine geldiği için,

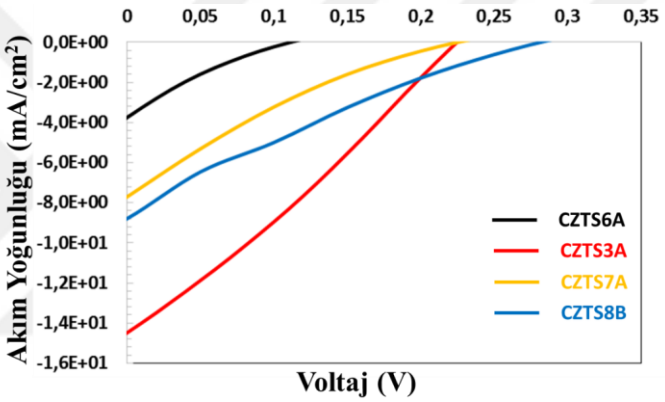
foto uyarımlı yük taşıyıcılarının büyük kısmı Ag kontak bölgesine yakın yerde oluşur ve azınlık yük taşıyıcıları bu kontak üzerinde yeniden birleşme eğilimine girerler. Aynı zamanda, CZTS ultra ince film içerisinde oluşan elektronların (azınlık yük taşıyıcısı) difusyon uzunluğu, ($L = Dx\tau$) CZTS ince filmin difusyon katsayısı ile elektronların yaşam süresinin çarpımına eşittir. Literatür araştımasına göre, 600 nm klaınlığındaki CZTS ince film için elektonların difusyon uzunluğu 350 nm olarak hesaplanmıştır. Dolayısıyla, bu tez çalışmasındaki 210 nm sınır kalınlıktan sonraki 242 nm ve 313 nm kalınlıüındaki CZTS ince filmler içerisinde elektronların difusyon uzunluğunun düşük kaldığı gözlemlenmiştir (Li ve ark., 2016). Bu durum, azınlık yük taşıyıcıların deplasyon bölgesine ulaşmasını engellemektedir. Diğer bir değişle, azınlık yük taşıyıcıların bir kısmı deplasyon bölgesine ulaşmadan önce yeniden birleşmeye uğrarlar ve böylece J_{sc} ve V_{oc} değerleri azalır (Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017).

CZTS güneş hücrelerinin genel olarak düşük V_{oc} değerlerine sahip olması birkaç sebebe dayandırılmaktadır: Ag kontağın iş fonksiyonu (4.6 eV) (Cui, 2016)(Akpa ve ark., 2010) CZTS ince filmin iş fonksiyonundan (5.5 eV) küçük olduğu için (Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Boutebakh ve ark., 2017b; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017; Long ve ark., 2018), Ag kontak CZTS tabakası için iyi bir ohmik davranış sergileyemez. Ek olarak, Au metalin iş fonksiyonu (5.1 eV) (Akpa ve ark., 2010) n-tipi Si waferın iş fonksiyonundan (4.6 eV) (Akpa ve ark., 2010) daha da büyük olduğu için, Au metali, yüksek kontak ve seri dirence sebep olur (Ayyildiz ve ark., 2002; Cui, 2016; Chen ve ark., 2018). Dolayısıyla, yüksek kontak direnç, V_{oc} değerinin azalmasına sebep olur (Bhattacharya ve ark., 1986; Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017; Long ve ark., 2018).

Si waferın üzerinde ince bir oksit tabakanın oluşma olasılığı çok yüksektir. Bu oksit tabaka, Si ve CZTS tabakaları arasında ara yüzey durumlarının, kusur ve tuzakların oluşmasına sebep olur (Afify ve ark., 2005; Mohamed, 2010). Deplasyon bölgesindeki bu tuzak ve kusurlar, yük taşıyıcıları için yeniden birleşme merkezleri gibi davranırlar ve deplasyon bölgesinde sızıntı akımı meydana getirerek bu bölgenin sınırlarında yük toplanmasını sınırlarlar. Bu durum V_{oc} değerinin düşük kalmasına

neden olmaktadır (Elhmaidi ve ark., 2016). Ayrıca, p-tipi CZTS (1.58 -2.35 eV) ve n-tipi Si yarı-iletkenleri (1.1 eV) arasındaki bant hizalanması, CZTS filminden Si wafera deşik geçişini olumsuz yönde etkiler. Bantlar arası yük geçişini sınırlayan bu durum V_{oc} değerini düşürmektedir (Elhmaidi ve ark., 2016; Singh ve ark., 2017).

CZTS ultraince filmlerin sülfürizasyon sıcaklığında tavlanması sonucunda, Si wafer yüzeyini tam olarak kaplayamamaları ve ultraince filmler içerisinde pinhollerin oluşma ihtimali, shunt direncinin ve V_{oc} değerinin düşmesine sebep olur. Ayrıca düşük shunt direnci ve yüksek seri direnç, tüm CZTS güneş hücreleri için FF değerinin azalmasına yol açar (https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/impact-of-both-series-and-shunt-resistance; Breitenstein ve ark., 2010; Nath ve ark., 2011; Elhmaidi ve ark., 2016).



Şekil 4. 35. Aydınlık şartlar altında, Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücreerinin CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı J-V karakteristiği

Sonuç olarak, 210 nm kalınlığında aktif tabakaya sahip CZTS3A güneş hücresi en yüksek verimi sağlarken, 61 nm kalınlığındaki aktif tabakadan oluşan CZTS1A güneş hücresi en düşük verimi göstermektedir. CZTS ultra ince filmin kalınlığı 210 nm yi aştığında, J_{sc}, V_{oc} ve dolayısıyla η değerleri azalır. Tüm güneş hücrelerinin elektriksel parametreleri değerlendirildiği, J_{sc} parametresinin CZTS güneş hücrelerinin verimleri üzerinde büyük bir etkiye sahip olduğu gözlemlenmiştir.

Tablo 4. 11. Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin, CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına dayalı fotovoltaik parametreleri

Örnek	Sülfürizasyon Tavlama Sıcaklığı	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
CZTS6A	350°C	3.80 mA/cm^2	120 mV	0.17	0.10%
CZTS3A	375°C	14.50mA/cm^2	240 mV	0.26	1.15%

CZTS7A	400ºC	7.71 mA/cm^2	250 mV	0.16	0.40%
CZTS8A	425ºC	9.62 mA/cm^2	300 mV	0.18	0.69%

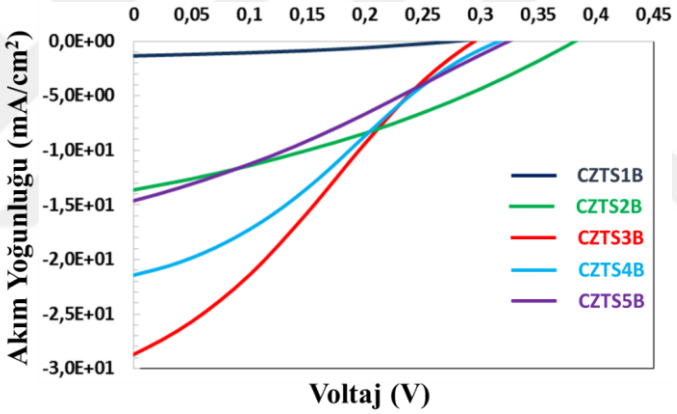
Şekil 4.35., aydınlık ortamda, CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına dayalı olarak Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristiklerini göstermektedir. CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmler ile üretilmiş Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücreleri, sırasıyla CZTS6A, CZTS3A, CZTS7A ve CZTS8A olarak ifade edilmiştir. Tüm CZTS güneş hücreleri, 80 mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında fotovoltaik özellik göstermiştir ve fotovoltaik parametreleri Tablo 4.11'de ifade edilmektedir.

Tablo 4.11 ile verilen CZTS güneş hücrelerinin elektriksel parametrelerine göre, 350ºC sülfürizasyon sıcaklığında tavlanan CZTS6 ultra ince film ile üretilen CZTS6A güneş hücresi, 3.80 mA/cm^2 'lik en düşük J_{sc} değerini göstermektedir. CZTS6 ultra ince filmin küçük taneciklerden oluştuğu ve zayıf kristal yapısına sahip olduğu için, bu ince film içinde var olan birçok kusur yapılar rekambinasyon merkezi olarak rol oynar. Ayrıca, bu sıcaklıkta CZTS6 ultra ince film içerisinde meydana gelebilecek pinholler ve çatlaklar sızıntı akımına ve yüksek seri dirence yol açar. Bu şartlar, CZTS6A güneş hücresinin J_{sc} ve V_{oc} değerlerinin düşük olmasına sebep olmaktadır (Elhmaidi ve ark., 2016; Xu ve ark., 2016). CZTS3A güneş hücresinin (375ºC sülfürizasyon sıcaklığı için) fotovoltaik parametreleri yukarıda ifade edilmiştir. Tavlama sıcaklığı 400ºC ve 425ºC seviyesine çıkarılması ile elde edilen CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmlerin tanecik boyutları artmış ve içerisindeki kusur yapılar azalmıştır. Bu ince filmlerin kristal yapılarının gelişmesi ve yüksek sıcaklıkta Au kontağın daha ohmik davranış sergilemesi ile, CZTS6A güneş hücresine karşılık CZTS7A ve CZTS8A güneş hücrelerinin J_{sc} ve V_{oc} değerleri artmıştır. CZTS3 ultra ince filmin tanecik boyutu ve kristal yapısı ise, diğer CZTS ultra ince filmlere kıyasla büyümüş ve gelişmiştir. Ayrıca, CZTS3 ultra ince film, en yüksek soğurma oranına sahiptir. Dolayısıyla, CZTS3A güneş hücresinin J_{sc} ve η değerleri, CZTS6A, CZTS7A ve CZTS8A güneş hücrelerine göre yüksektir (A.El kissani*1, 2016; Xu ve ark., 2016; Boutebakh ve ark., 2017a; Zhang ve ark., 2017). Sonuç olarak, CZTS ultra ince filmlerin kalınlığına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilen Au/n-Si/p-CZTS/Ag heteroeklem güneş hücreleri arasında, CZTS1A en düşük verimi gösterirken, CZTS3A güneş hücresi ise en yüksek verime ulaşmıştır.

Böylece, 210 nm kalınlığındaki CZTS ultra ince filmlerin 375°C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanması ile üretilen Si/CZTS heteroeklem güneş hücrelerinin, yüksek kısa devre akım yoğunluğunu ve güç dönüşüm verimini göstermiş olduğu kanıtlanmıştır.

4.2.1.6. Al/n-Si/p-CZTS/Ag Güneş Hücresinin Fotovoltaik Özelliği

Şekil 4.36'da, CZTS ultra ince filmlerin kalınlığına bağlı olarak üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristikleri gösterilmektedir. CZTS1, CZTS2, CZTS3, CZTS4 ve CZTS5 ultra ince filmler ile üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücreleri sırasıyla CZTS1B, CZTS2B, CZTS3B, CZTS4B ve CZTS5B güneş hücreleri olarak ifade edilmiştirler. Tüm CZTSB güneş hücreleri, 80 mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında fotovoltaik özellik göstermiştirler ve elektriksel parametreleri Tablo 4.12 ile ifade edilmektedir.



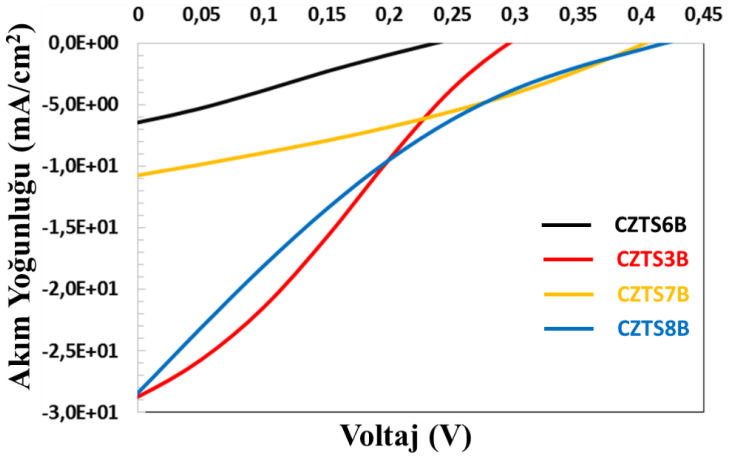
Şekil 4. 36. Aydınlık ortamda, CZTS ultra ince film kalınlığına bağlı olarak üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristiği

Tablo 4.12'de ifade edilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin elektriksel parametrelerine göre, 61 nm kalınlıktaki en ince CZTS1 ultra ince film ile üretilen CZTS1B güneş hücresi en düşük J_{sc} değerini göstermektedir. CZTS ultra ince filmlerin kalınlığının 112 nm ve 210 nm 'ye çıkması ile, CZTS2B ve CZTS3B güneş hücrelerinin J_{sc} değerleri sırasıyla 13.62 mA/cm^2 ve 28.75 mA/cm^2 'ye yükselmiştir. Ancak, CZTS ultra ince filmlerin kalınlıklarının daha da artması ile CZTS4B ve CZTS5B güneş hücrelerinin J_{sc} değerleri sırasıyla 21.43 mA/cm^2 ve 14.62 mA/cm^2 'ye düşmüştür. Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin sergiledikleri bu elektriksel davranış, Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin elektriksel özelliğine benzemektedir ve J_{sc} değerinde meydana gelen değişimlerin sebepleri Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinde ifade edilmiştir.

Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücreleri, Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerine göre genel olarak daha yüksek J_{sc} ve V_{oc} değerlerine sahiptir. Bu parametredeki yükselme, Al metalinin iş fonksiyonundaki azalmaya dayanmaktadır. Daha önce de ifade edildiği gibi, bir metalin n-tipi yarı-iletken için ohmik davranış sergilemesi ve kontak direncinin düşük olması için, metalin iş fonksiyonun yarı-iletkenin iş fonksiyonundan küçük olması gerekir $(\Phi_M < \Phi_S)$. Al metal kontağın iş fonksiyonu (4.06 eV), n-tipi Si waferın iş fonksiyonundan (4.64 eV) küçüktür. Böylece, Al metal ile n-Si yarı-iletken arasında oluşan bariyer yüksekliği küçüktür ve Al metali n-Si yarı-iletken için düşük kontak direnci oluşturur (Northrop ve Puddy, 1971; Boulder, 2004). Au metal kontağa kıyasla, Al metalin üzerinde daha fazla negatif yükler toplanır ve dolayısıyla CZTS güneş hücrelerinin J_{sc} ve V_{oc} değerleri artış gösterir. Sonuç olarak, CZTS3A güneş hücresinde olduğu gibi, 210 nm kalınlığındaki CZTS3 ultra ince film ile üretilen CZTS3B güneş hücresi en yüksek verime ulaşmıştır. CZTS3B güneş hücresinin gösterdiği güç dönüşüm verimi (η=%2.95), CZTS3A güneş hücresinin güç dönüşüm veriminin (η=%1.15) yaklaşık 2.56 katına ulaşmıştır.

Tablo 4. 12. Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmin kalınlığına bağlı fotovoltaik parametreleri

Örnek	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
CZTS1B	1.34 mA/cm^2	300 mV	0.32	0.16%
CZTS2B	13.62 mA/cm^2	400 mV	0.30	2.10%
CZTS3B	28.75 mA/cm^2	300 mV	0.27	2.95%
CZTS4B	21.43 mA/cm^2	320 mV	0.29	2.52%
CZTS5B	14.62 mA/cm^2	320 mV	0.29	1.73%



Şekil 4. 37. Aydınlık şartlar altında, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı J-V karakteristiği

CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmlerden oluşmuş CZTS6B, CZTS3B, CZTS7B ve CZTS8B (Al/n-Si/p-CZTS/Ag heteroeklem güneş hücreleri) güneş hücrelerinin J-V karakteristiği Şekil 4.37 ile verilmektedir. Sülfürizasyon tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilen tüm CZTS güneş hücresi yapıları fotovoltaik özellik göstermiş olup elektriksel parametreleri Tablo 4.13 de ifade edilmektedir.

Tablo 4. 13. Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin, CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına dayalı fotovoltaik parametreleri

Örnek	J_{sc}	V_{oc}	FF	η
CZTS6B	6.41 mA/cm^2	250 mV	0.23	0.48%
CZTS3B	28.75 mA/cm^2	300 mV	0.27	2.95%
CZTS7B	10.71 mA/cm^2	400 mV	0.32	1.72%
CZTS8B	28.36 mA/cm^2	400 mV	0.17	2.50%

CZTS ultra ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinde, Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinde olduğu gibi 350^{o}C sıcaklıkta tavlanan CZTS6B güneş hücresi en düşük J_{sc}, V_{oc} ve η değerini göstermiştir. Tavlama sıcaklığı 375^{o}C yükselince J_{sc} değeri artmış ve sıcaklığın daha da yükselmesi ile J_{sc} değeri azalma göstermiştir. Bu elektriksel özellik, CZTS6, CZTS3, CZTS7 ve CZTS8 ultra ince filmlerin, morfolojik oluşumlarına ve kristal yapılarına dayalı olarak Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücresi kısmında ayrıntılı olarak ifade edilmiştir. Sülfürizasyon tavlama sıcaklığının artması ile CZTS güneş hücreleri daha yüksek V_{oc} değeri göstermiştir. V_{oc} değerindeki bu artış, Al metalinin sıcaklık artışı ile daha iyi ohmik davranış sergiliyor olmasına ve metal üzerinde daha fazla yük toplanmasına dayandırılabilir. Tavlama sıcaklığına dayalı olarak üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinde en düşük güç dönüşüm verimi CZTS6B güneş hücresi ile elde edilirken, CZTS3B güneş hücresi tarafından da en yüksek güç dönüşüm verimine ulaşılmıştır. Ayrıca, Al metalin Au metaline kıyasla daha iyi ohmik davranış sergiliyor olması, tavlama sıcaklığına dayalı olarak yapılan çalışmada Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin Au/n-Si/p-CZTS/Al güneş hücrelerine göre daha yüksek J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerine sahip olmasını sağlamıştır.

Sonuç olarak, bu çalışmada, PLD tekniği ile Au/n-Si/p-CZTS/Ag ve Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücreleri başarılı bir şekilde oluşturulmuştur. CZTS ultra ince filmler, kalınlığa ve sülfürizasyon tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilmişlerdir. CZTS ultra

ince filmlerin kalınlığı artarken, filmleri oluşturan taneciklerin boyutu büyümüş ve kristal yapıları gelişmiştir. Ayrıca, kalınlık artışı ile birlikte CZTS ultra ince filmlerin soğurma oranları artmış ve bant aralıkları azalmıştır. Au/n-Si/p-CZTS/Al güneş hücrelerinde, 210 nm kalınlığındaki aktif tabaka ile üretilmiş CZTS3A güneş hücresi, en yüksek J_{sc} ve η değerlerini göstermiştir. Film kalınlığı 210 nm 'nin üzerine çıkınca CZTS ultra ince film içerisinde üretilen foto uyarımlı yük taşıyıcıların difusyon uzunluğu film kalınlığına kıyasla daha kısa kalır. Böylece, yük taşıyıcıların deplasyon bölgesinin sınırlarında ve kontak bölgeleri üzerinde toplanma miktarı azalır. 242 nm ve 313 nm kalınlığındaki CZTS ultra ince filmler ile üretilmiş CZTS4A ve CZTS5A güneş hücreleri için, J_{sc} ve η değerleri azalmıştır. Tavlama sıcaklığı 350^{o}C den 375^{o}C değerlerine çıktığında, tanecik boyutu artmış ve kristal yapısı gelişmiştir. Tavlama sıcaklığı 375^{o}C değerini aştığında ise, tanecik boyutu küçülmüş ve kristal yapısı bir miktar azalmıştır. Bu morfolojik değişime göre, 375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış CZTS güneş hücresi, yüksek J_{sc} ve η değerleri göstermektedir. Ayrıca, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücresinin J_{sc}, V_{oc} ve η değerleri, Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücresi yapısından daha yüksek değerdedirler. Al metalin iş fonksiyonu (4.06 eV), Au metalin iş fonksiyonunkinden (5.1 eV) daha küçüktür. Al metalinin n-tipi Si yarı-iletkeni için oluşturduğu kontak direnci ve bariyer yüksekliği, Au metalininkinden daha düşüktür. Böylece, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücresinin seri direnci azalmış, CTZS ultra ince filmin kalınlığına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilmiş Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J_{sc}, V_{oc} ve η değerleri artmıştır. Ayrıca, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinin elektriksel parametrelerinin ince film kalınlığına ve sıcaklığa bağlı değişimleri Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücrelerinkine benzer bir şekilde meydana gelmiştir. Bu çalışmada, üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş hücresi ile ulaşılan en yüksek %2.95 güç dönüşüm verimi, literatürde PLD ile üretilmiş n-Si/p-CZTS heteroeklem güneş hücresinin verimini üzerinde bir değer olarak elde edilmiştir.

4.3. Plasmonik Nanoparçacıklar

Nanobilim ve nanoteknoloji, hızla gelişen bilim ve mühendislik dünyasının yeni devrimsel gelişimi olarak tanımlanmaktadır. Fizik, kimya ve biyoloji bilimleri, sağlık bilimleri ve diğer disiplinler arası, bilim ve mühendislik alanlarının hemen hemen tüm alanlarını etkileyebilecek yeni ve gelişmiş özelliklere sahip malzemeler üretme arzusuyla hareket etmektedirler. Bu alanda istenilen düzeyde araştırma bulguları elde

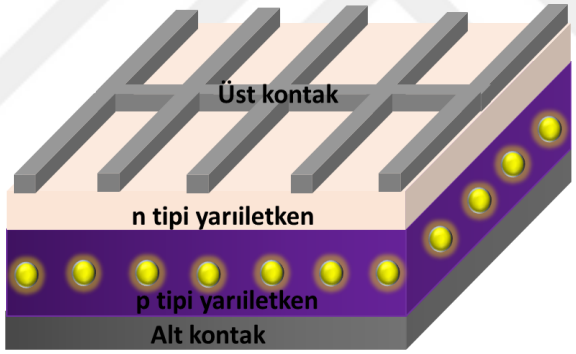
edebilmek için nanoparçacık yapılar üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Katı, sıvı ve gaz ortamlarında dağılan 1-100 nm boyutundaki parçacıklar, nanoparçacık olarak ifade edilirler (Ghosh ve Pal, 2007; Noguez, 2007). Metalik nanoparçacıklar, kendi bulk yapılarının yanı sıra bireysel atomlarınkinden çok daha farklı-benzersiz optik, elektronik, kimyasal ve manyetik özelliklere sahiptirler. Nanoparçacıkların elektronik ve optik özellikleri, boyutları, şekilleri ve yoğunlukları ile belirlenmektedir (Keskenler ve ark., 2013; Martinsson, 2014).

Altın ve gümüş gibi plasmonik soy metal nanoparçacıklar, yerelleşmiş yüzey plasmon rezonanslarından (LSPR) dolayı kendi bulk yapılarına kıyasla çok benzersiz optik özellikleri ve teknolojik uygulamalarından dolayı son zamanlarda büyük ilgi görmüştürler (Link ve El-Sayed, 1999). LSPR olayı, metal bir nanoparçacık ışığa maruz kaldığında, metal nanoparçacık içerisindeki serbest elektronların elektromanyetik dalga ile rezonans halinde kollektif tutarlı salınım yapmaları halidir. Plazmon salınım, esasen nano boyuttaki bir metal parçacığın içine bir fotonun ($R<\lambda$) güçlü bir şekilde hapsedilmesi olarak kabul edilmektedir. Metalik nanoparçacıkların içerisinde meydana gelen elektron salınımları, nanoparçacıkların etrafında, gelen ışığınkinden çok daha büyük olacak bir elektrik alan oluşturur. Plazmon rezonans, nanoparçacık çevresinde elektromanyetik alanın geniş bir şekilde artmasına neden olur. Böylece, plazmon rezonans frekansında, nanoparçacık tarafından kuvvetli bir ışık emilimi ve saçılması gerçekleşmektedir (Noguez, 2007; Huang ve El-Sayed, 2010; García, 2011; Martinsson, 2014).

Metal nanoyapılar üzerinde LSPR etkisinin kontrolü, kimyasal ve biyolojik algılama, görüntüleme, plazmonla geliştirilmiş algılama, fotoğraf algılama, foto termal kanser tedavisi, fotovoltaik, optoelektronik ve tıp gibi bazı gelişmiş özel uygulamalar için çok önemli bir süreçtir (Noguez, 2007; Huang ve El-Sayed, 2010; García, 2011; Martinsson, 2014). LSPR, alt tabaka ve çevre ortamın yanı sıra nano parçacıkların şekline, boyutuna, yüksekliğine, yoğunluğuna, parçacıklar arası mesafeye, boyut dağılımına, dielektrik özelliklerine bağlıdır. Bu parametreler, nanoparçacıkların LSPR dalga boyu bölgesinin ayarlanmasına yol açan nanoparçacıklar içindeki iletim elektronlarının hareketini etkiler. Özellikle, Au soy metal nanoparçacıklar için, LSPR bandı çok güçlüdür ve UV, görünür, yakın kızıl ötesi, kızılötesi bölgelerde soğurma piki

gösterir (Jain, 2008; García, 2011; Martinsson, 2014). Yaklaşık ~50 nm boyutundaki Au nanoparçacıklar, 530 nm civarında güçlü LSPR piki sergilemektedirler (Noguez, 2007).

Son zamanlarda, metal nanoparçacıklar, ince film güneş hücrelerinin performansını arttırmanın olası bir yolu olarak araştırılmaktadır. Bu amaca ulaşmak için üç farklı konfigürasyon önerilmektedir. (***i***) bir güneş hücresinin ön yüzeyine yerleştirilmiş nanoparçacıklar, (***ii***) güneş hücrelerinin arka kontağı ile entegre olmuş nanoparçacıklar, (***iii***) ***bir güneş hücresinin aktif tabakasına gömülmüş metal nanoparçacıklar (Şekil 4.38)***. İlk konfigürasyonda, hem teorik hem de deneysel olarak geniş bir şekilde çalışılmıştır ve plazmonik nanoparçacıkların güçlü bir şekilde ileri saçılması nedeniyle ışığın yüksek kırılma indisli bir alt tabakaya iletimi gerçekleştirilmektedir. Ayrıca, bu geometri, ince film cihazlarda ışık tuzaklanmasını arttırmaktadır. İkinci konfigürasyon, detaylı olarak çalışılmış olup, ince tabaka içinde saçılmış ışığın dalga kılavuzu modlarına bağlanması nedeniyle, ince film güneş hücrelerinde güçlü soğurma artışı gösterdiği ortaya konmuştur (Spinelli ve Polman, 2012; Stratakis ve Kymakis, 2013; Liang ve ark., 2014).

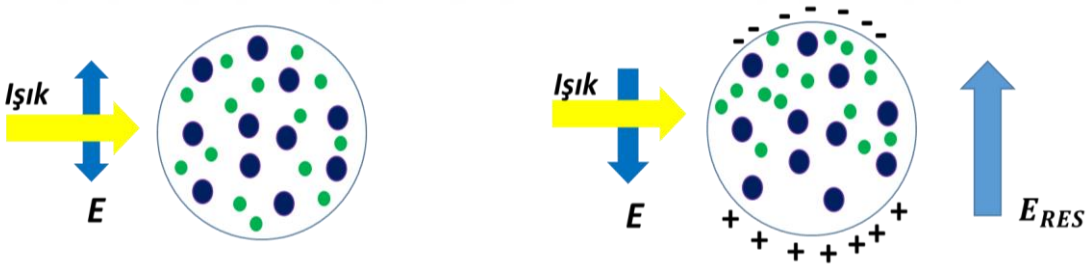


Şekil 4. 38. Güneş hücresinin soğurucu tabakasını içerisine gömülmüş plasmonik nanoparçacıkların görüntüsü

Üçüncü konfigürasyonda, yarı iletken bir malzemeye gömülü metal nanoparçacıklar, gelen ışık için anten görevi görür ve LSPR rolü ile enerji depolar. Bu enerji, ohmik dağılım ile metal nanoparçacık içinde soğurulmasının yanında, güçlü plasmonik yakın alandan dolayı, yarı-iletken içinde soğurulur. Dolayısıyla, bu plasmonik nanoparçacıklar, özellikle güneş hücrelerinde kullanılan yarı-iletken malzemelerin içerisine gömülerek, üzerlerine düşen ışığı soğurulması ya da saçılması olayı ile yarı-iletken içerisinde daha fazla foton oluşumunu ve soğurulumunu sağlarlar. Bu yol ile, güneş hücresi tarafından oluşturulan foto akım arttırılarak güç dönüşüm verimine katkıda bulunulur (Spinelli ve Polman, 2012; Stratakis ve Kymakis, 2013; Liang ve ark., 2014; Martinsson, 2014).

4.3.1. Lokalized Yüzey Plasmonlar

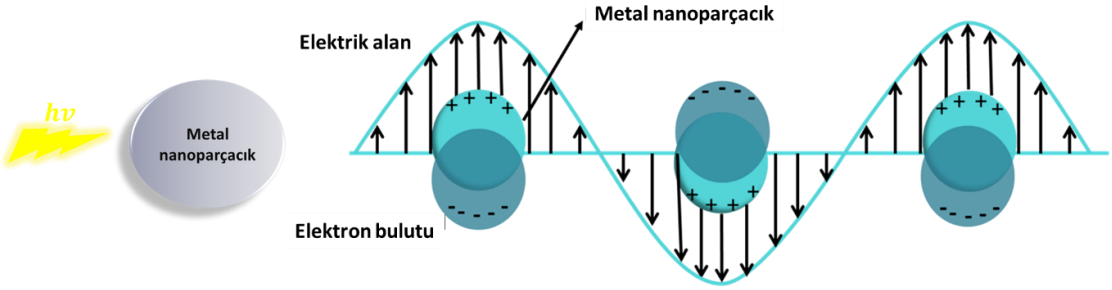
Bir metal nanoparçacık ışığa maruz kaldığında, ışığın salınan elektromanyetik alanı metal nanoyapı içerisindeki serbest elektronları uyarır ve nanoparçacıkların yüzeyine doğru hareket etmeleri için bir kuvvet uygular. Bu elektronlar nanoyapının geometrik sınırları ile sınırlanan kolektif bir salınım oluştururlar ve bu salınımlar, *lokalise yüzey plasmonları* "Localised Surface Plasmons (LSP)" olarak adlandırılır. Bir nanoparçacık içerisinde plasmon rezonans meydana geldiğinde, iletim (serbest) elektronları çekirdeğe (pozitif yük) göre yer değiştirerek denge konumlarından uzaklaşırlar (Şekil 4.39). Parçacık yüzeyinin etrafındaki bu elektron salınımı, iyonik kafes ile bir yük ayrımına sebep olur. Bu elektronlar nanoparçacık içine sınırlandığından, bir tarafta negatif yük ve diğer tarafta pozitif yük birikerek elektrik dipolü oluşur (García, 2011). Bu dipol, nanoparçacık içerisinde ışığınkine karşı olacak şekilde bir elektriksel alan oluşturur ve elektronları denge konumuna döndürmek için zorlar. Yer değiştiren elektronlar ile atom çekirdeği arasındaki coulombic çekimi, serbest elektronlar üzerinde bir geri yükleme kuvveti (restoring kuvveti) görevi görerek belirli bir frekansta salınım yapan elektron hareketine yol açar.



Şekil 4. 39. Metalik nanoparçacık ile etkileşen ışığın görüntüsü. Işığın elektrik alanı, iletim elektronlarının hareketini uyarır ve bu elektronlar nanoparçacık yüzeyinde toplanarak elektrik dipolü oluştururlar. Bu yük toplanması, ışığın elektrik alanının tersi yönünde nanoparçacık etrafında elektrik alan meydana getirir.

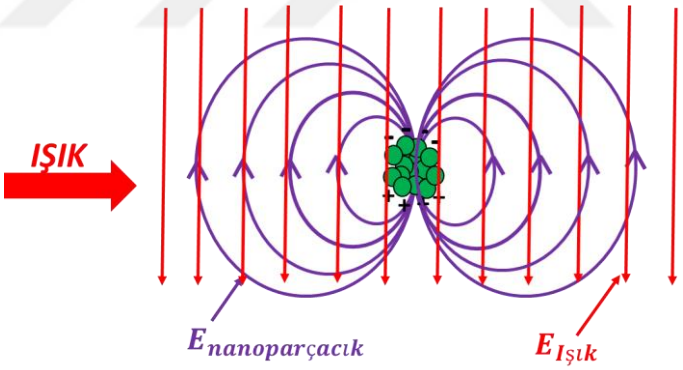
Pozitif ve negatif yükler arasındaki Coulomb çekimi, elektron bulutunun, gelen ışığın elektromanyetik dalganınkinden farklı olan pozitif arka plana göre salınım frekansları ile karakterize edilen güçlerin geri kazanılmasına neden olur. Salınımın genliği, Localised Surface Plasmon Resonance (LSPR) olarak adlandırılır, belirli bir frekansta maksimuma ulaşır. Elektronların yer değiştirmesi büyüdükçe, elektrik dipolü ve dolayısıyla geri yükleme kuvvetide (restoring kuvvet) büyür (Martinsson, 2014). Elektronlar denge konumundan uzaklaşırsa ve daha sonra alan kaldırılırsa, elektronlar rezonans frekansı olarak adlandırılan (yüzey plasmonlarda plasmonik frekans olarak

adlandırılır) belirli bir frekans ile salınır. Bu salınım tipik olarak birkaç femtosaniye (fs) içinde bozulur, ancak alternatif bir elektrik alanı eklendiğinde sürekli durumda tutarlı plazmon salınım korunmaktadır (Şekil 4.40) (Noguez, 2007; García, 2011; Spinelli ve Polman, 2012; Martinsson, 2014) .



Şekil 4. 40. Metal nanoparçacığın üzerine gelen ışığın etkisi ile nanoparçacık içerisinde salınım yapan elektronların şematik görüntüsü

Şekil 4.41 ile gösterildiği gibi, plazmon uyarma tarafından, nanoparçacıkların yakın çevresinde kuvvetli bir şekilde arttırılmış bir elektrik alanı meydana gelir (Noguez, 2007; García, 2011; Spinelli ve Polman, 2012; Martinsson, 2014). Nanoparçacık içinde dipoller tarafından oluşturulan elektriksel alanın yönü, ışığın elektriksel alanının yönüne ters olup ışığı sönümleme eğilimine girer.



Şekil 4. 41. Gelen ışığın ve nanoparçacık yakınındaki elektron salınımlarının oluşturduğu elektrik alanlarının gösterimi.

Elektron salınımları büyüdükçe, ışık sönümlenmesi artar ve bu durum nanoparçacığın LSPR etkisi ile gerçekleştirdiği optik soğurmayı belirler. Yani, LSPR, gelen ışığın güçlü soğurulumunu sağlar ve bu soğurma miktarı bir UV-Vis soğurma spektrometresi kullanılarak ölçülür. LSPR bandı, plazmonik nanoparçacıklar (soy metal, özellikle Au ve Ag) için diğer metallerden daha güçlüdür. LSPR bant yoğunluğu ve dalga boyu; metalin tipi, parçacık boyutu, şekli, yapısı, bileşimi ve çevre ortamın dielektrik sabiti gibi parçacık yüzeyindeki elektron yük yoğunluğunu etkileyen faktörlere bağlıdır.

4.3.1.1. Nanoparçacıkların LSPR üzerindeki Boyut Etkisi

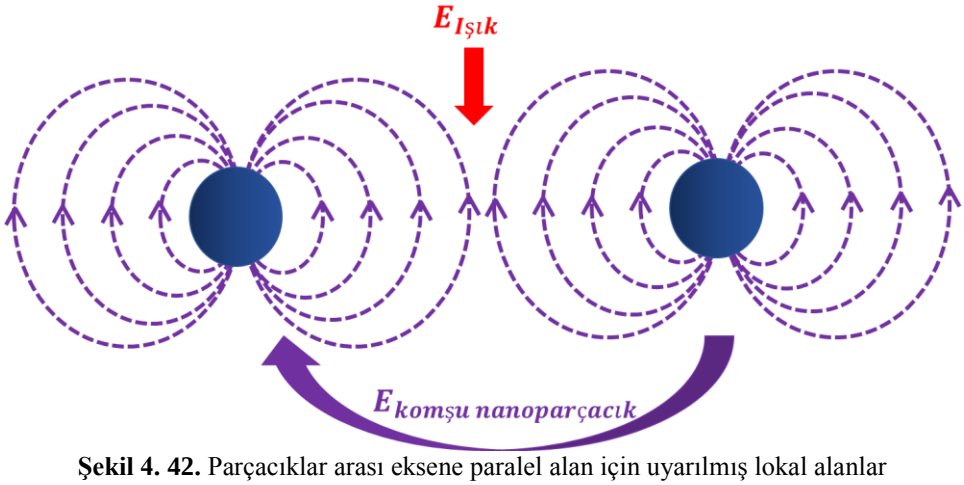
Bir nanoparçacığın boyutu, fotonların soğurma ve saçılma işlemi üzerinde büyük etkiye sahiptir. 10 nm' den daha küçük boyutta olan nanoparçacıkların LSPR bantları, daha büyük parçacıklara kıyasla, elektron-yüzey çarpışma oranından kaynaklanan faz değişiklikleri nedeniyle büyük ölçüde sönümlenir. Parçacık boyutunun arttırılması LSPR dalga boyunu uzun dalga boyu bölgesine kaydırır ve ayrıca yoğunluğu arttırır.

Bir maddenin içinden geçen elektromanyetik dalganın enerji (ışık sönümü) kaybı, soğurma ve saçılma süreçleri olarak iki durumda gerçekleşmektedir. *Işık soğurulması,* elastik olmayan işlemlerden dolayı fotonun enerjisi azaldığında tükendiğinde meydana gelir. Foton enerjisi parçacık içerisinden geçen ışıkla aynı frekansta foton yayınımı yapan elektron salınımına sebep olduğunda *ışık saçılması* meydana gelir. Diğer bir değişle, plasmonik nanoparçacıklar içerisindeki serbest elektronlar elektromagnetik alan ile salınım hareketi yaptıklarında enerji kaybederek foton yayınlarlar. Bu üretilen fotonlar, plasmonik nanoparçacıklar tarafından ışık saçılmasına yol açarlar. 20 nm boyutundaki bir parçacık tarafından sadece foton soğurması süreci gerçekleşmektedir. Boyut 40 nm boyuta yükseldiğinde, parçacık tarafından sadece saçılma olayı gerçekleştirilir. Parçacık boyut 80 nm civarına yükseldiğinde, parçacık tarafından aynı derecede hem foton soğurulması hem de foton saçılması gerçekleştirilir (Huang ve El-Sayed, 2010). Saçılmanın soğurmaya oranı, parçacıkların daha büyük boyutu için çarpıcı bir şekilde artar. Parçacık büyüklüğü arttığında ise, radyasyon etkileri (Jain, 2008) giderek daha önemli hale gelir. Elektron bulutunun yer değiştirmesi, küresel parçacıklar için bile homojen değildir ve bir kez daha, yüksek çok kutuplu yük dağılımları uyarılır. Hızlandırılmış elektronlar, gelen ışığın dalgaboyu ve parçacık boyutu arasındaki orana bağlı olarak ek bir polarizasyon alanı üretirler. Bu ikincil radyasyon nedeniyle, elektronlar, geniş LSPR bandını oluşturan ve sönümleme etkisine neden olan enerji kaybına uğrarlar. Bu alan, quasistatik polarizasyon alanına karşı reaksiyon gösterir ve modların konumunu daha büyük dalga boylarına kaydırır. Böylece, radyasyon sönümlemesi yoğunluğu azaltır ve daha uzun dalga boyuna kaymış olan LSPR pik noktalarını daha geniş ve asimetrik hale getirir. Ayrıca, nanoparçacıkların karşılıklı iki kenarına konumlanmış yükler arasındaki uzaklık, hemen hemen nanoparçacığın çapına eşittir. Nanoparçacık boyutu 50 nm değerinden daha büyük olduğunda, iletim elektronlarının sayısı ve dolayısıyla salınan elektronların sayısı da artar. Ancak, parçacık boyutu artarken, yükler (kutuplar)

arasındaki uzaklık artar ve iki kutup arasındaki etkileşim, faz gecikmesi ile azalır. Bu faz gecikmesinden dolayı, geri çağırma (restoring) kuvveti ve rezonans enerjisi azalır ve böylece, LSPR piki, daha uzun dalgaboyu bölgesine (daha küçük rezonans frekansı) doğru kayar. Aynı zamanda büyük parçacık üzerindeki yüksek yük yoğunluğundan dolayı, LSPR pikinin yoğunluğu da artar (Jain, 2008; Huang ve El-Sayed, 2010).

4.3.1.2. Parçacıklar Arası Yakın Alan Etkileşimin LSPR üzerindeki Etkisi

Bir nanoparçacığın üzerine ışık ulaştığında, iletim elektronlarının hareket edip nanoparçacıkların yüzeyinde bir yük birikimine neden olduğu daha önce belirtilmiştir. Bu yük toplanması nanoparçacıkların içinde bir kutuplanma/dipol/alan (restoring alan) oluştururken, aynı zamanda nanoparçacıkların dışında da elektriksel alan meydana getirir. Metalik nanoparçacıklar içindeki büyük elektron yoğunluğu ve hareketliliği, nanoparçacık yüzeyinde büyük yük yoğunluğu oluşturur ve sonuç olarak nanoparçacık boyutundan daha büyük bölgede yoğun alanlar meydana gelir. Şekil 4.42 ile verildiği gibi, ışığın elektriksel alanına zıt yönde, bir nanoparçacık tarafından nanoparçacık çevresinde bir elektrik alan meydana getirilir ve dolayısıyla iki alan tarafından girişim bir birini yok edici yapıdadır ve nanoparçacık hacminin ötesinde ışığın sönümlenmesine yol açmaktadır. Bu bölgeler için, her iki elektrik alanı arasındaki girişimin sonucunda, diğer yayılma yönlerine sahip net bir alan oluşur ve bu nedenle de ışık saçılması meydana gelir (Noguez, 2007; García, 2011).



Şekil 4. 42. Parçacıklar arası eksene paralel alan için uyarılmış lokal alanlar

İki nanoparçacık, parçacık çapının 2.5 katına eşit veya daha küçük bir mesafeden birbirine yakın bir yere yerleştirildiğinde, parçacıklar arası yakın alan etkileşimi meydana gelir. Bir nanoparçacık tarafından oluşturulan alan hızla mesafeyle azalır ve bu nedenle, ana etki bitişik nanoparçacıklardan kaynaklanırken, çok uzakta olanlar çok

zayıf bir etkiye sahiptir (Dipol için elektrik alan $1/r^2$ olarak azalır). Bu hızlı bozulma nedeniyle, nanoparçacık konumuna çok yakın olan diğer nanoparçacıklar tarafından oluşturulan elektriksel alan tek düze olmaz, fakat nanoparçacık hacmi içinde önemli genlik değişimleri sergilenir. Yüzey plasmon rezonans uyarılması bir rezonans işlemi olduğu için, tüm elektronların aynı elektrik alanına maruz kalması gerekir. Aksi takdirde, elektronların hareketi, elektriksel kuvvetleri artıran nanoparçacık hacmi içinde yük toplanmasına yol açan heterojenlikte olur ve salınımların ekstra sönümlenmesine yol açar (Jain, 2008; Huang ve El-Sayed, 2010; García, 2011).

Küresel nanoparçacıklar belirli bir yönde hizalandığında, sistemin simetrisi bozulur ve nanoparçacıkların hizalanmasına dik ya da paralel kutuplanmış ışık için farklı uygun modlar bulunur. Gelen ışığın alanı nanoparçacık hizalanmasına paralel olduğunda, bu alan parçacıkları kutuplar. Böylece, Şekil 4.42 ile ifade edildiği gibi uyarılan lokal alan, uygulanan alanla aynı yönde olur ve restoring kuvvete karşıdır. Sonuç olarak, LSPR pikinin frekansı azalır ve LSPR dalgaboyu artar. Işığın elektrik alanı parçacıklar arası eksene dik olduğunda, uygulanan alana karşı uyarılan alanı restoring kuvvet ile aynı yönde kutuplar ve böylece LSPR pikinin frekansı artar, LSPR dalga boyu kısa dalgaboylarına doğru kayar (Noguez, 2007; García, 2011).

Parçacık üzerine gelen ışığın polarizasyon yönü, nanoparçacıklar arasındaki yakın alan etkileşiminin üzerinde de önemli bir rol oynar. Böylece, nanoparçacıklar üzerinde oluşan dipolün yönü, gelen ışığın yönü ile belirlenebilir. Gelen ışığın parçacıklar eksenine paralel bir polarizasyon yönüne sahip olması durumunda, uyarılan dipoller, Şekil 4.42 'de görüldüğü gibi nanoparçacık etrafında lokal elektrik alanları üretir. Nanoparçacık üzerine uygulanan alan, uyarılan lokal elektrik alanlarıyla aynı yönde olduğunda, bir nanoparçacık üzerine uygulanan toplam elektrik alan, gelen ışığın alanı (E_o) ve komşu nanoparçacıkların yakın alanının (E_{nf}) toplamı kadardır ve

$$E = E_o + E_{nf} \tag{4.5}$$

şeklinde ifade edilir. Toplam elektrik alan, her bir nanoparçacık içerisindeki restoring kuvvetlerine karşıdır ve bu kuvveti zayıflatır. Böylece, kolektif olarak birlikte salınan elektronların hareketi bozunuma uğrar ve LSPR frekansı azalır. Dolayısıyla, LSPR pikinin gerçekleştiği dalga boyu, kırmızı bölgeye doğru kayar. Eğer, nanoparçacıkların çapı parçacıklar arasındaki mesafeden daha küçük ya da eşitse, parçacıklar arası yakın

alan etkileşimi zayıftır ve soğurma spektrumu tek bir parçacığın dipol modu tarafından kontrol edilir (Noguez, 2007; Jain, 2008; Huang ve El-Sayed, 2010; García, 2011; Spinelli ve Polman, 2012; Stratakis ve Kymakis, 2013; Liang ve ark., 2014; Martinsson, 2014)

4.3.2. Ar Gaz Basıncına Bağlı Olarak PLD ile Üretilen Au nanoparçacık ince filmlerin LSPR Özelliği

Bu çalışmada, Ar (arka plan) gaz basıncına bağlı olarak PLD sistemi ile Au ince film nanoparçacıklar üretilmiştir. Au nanoparçacıklar, solar spektrumun uzun dalga boyu bölgesinde LSPR piki göstermiştir. Ar gaz basıncının artması ile Au nanoparçacıkların boyutundaki değişime bağlı olarak LSPR pikleri daha kısa dalgaboyu bölgesine doğru kaydırılmıştır. Böylece, PLD sisteminin gaz basıncı parametresinin ayarlanması ile LSPR pikinin kontrolü sağlanmıştır. Üretilen Au nanoparçacıklarının, soğurucu bir yarı-iletken içerisine gömülmesi sonucunda, Au nanoparçacıkların LSPR etkisi ile bu yarı-iletkenin belli bir dalgaboyu aralığı/bölgesinde çok daha yüksek oranlarda foton soğurması sağlanabilmektedir ve bu etki amaçlanmaktadır.

4.3.2.1. Deney Süreci

Altın ince film nanoparçacıklar, (216 nm dalga boyunda, 10 Hz tekrarlama oranında 5 ns puls genişliğinde laser demeti üreten) Nd:YAG laser sisteminin dışardan adapte edildiği bir PLD sistemi ile oda sıcaklığındaki mikroskobik slide cam ve Si wafer alt tabakalar üzerine deposit edilmiştir.

Si waferın oksit tabakasını kaldırmak için, H_2O_5, HCl ve arıtılmış suyun sırasıyla (1:1:6) oranında karıştırıldığı bir çözelti içine Si wafer daldırılmış ve 10 dk içinde bekletilmiştir. Daha sonra 5 dk arıtılmış suyun içinde daldırılmış ve Azot gazı ile kurulanmıştır. Mikroskopik slide cam ise, önce sabunlu köpük ile temizlenmiştir. Ardından sırasıyla aseton ve izoprobil alkol içinde 15 dk süre ile ultrasonik cihaz ile yıkanmış ve Azot gazı ile kurutulmuştur.

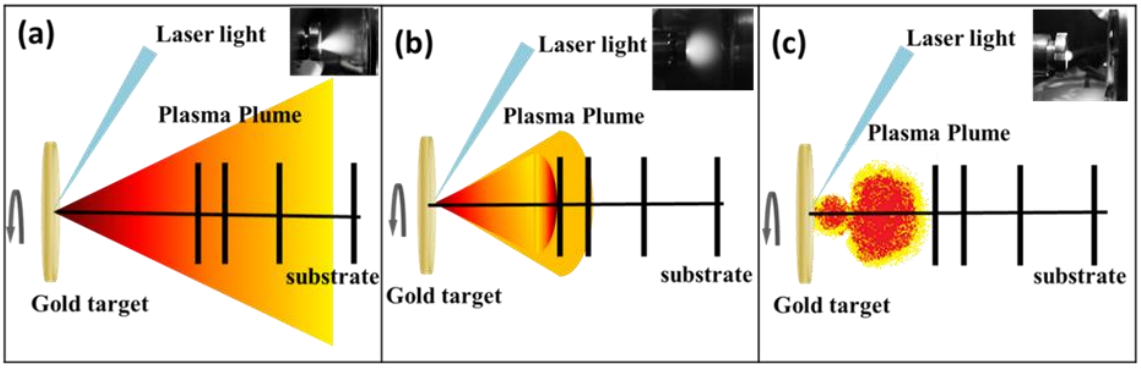
Altın ince film nanoparçacıklar üretmek için, %99.95 saflığında Au sputtering target kullanılmıştır. Sputtering target ile alt tabaka arası uzaklık 50 mm ve laser enerjisi 3 mJ (1.1×10^3 laser akısı) olarak ayarlanmıştır. Deney başlamadan önce vakum çemberi 3×10^{-7} mbar basınca kadar boşaltılmıştır. Daha sonra, Au ince filmler, 2×10^{-3} mbar, 1×10^{-2} mbar and 2×10^{-2} mbar arkaplan gaz basıncındaki Ar gaz ortamı içinde büyütülmüştürler.

Au ince film nanoparçacıkların morfolojik yapıları AFM mikroskobi tekniği ile analiz edilmiş olup, optik özellikleri UV-vis spektrum ile incelenmiş ve yorumlanmıştır.

4.3.2.2. Au nanoparçacıkların oluşturduğu Plazma Demeti ve Morfolojik Analiz

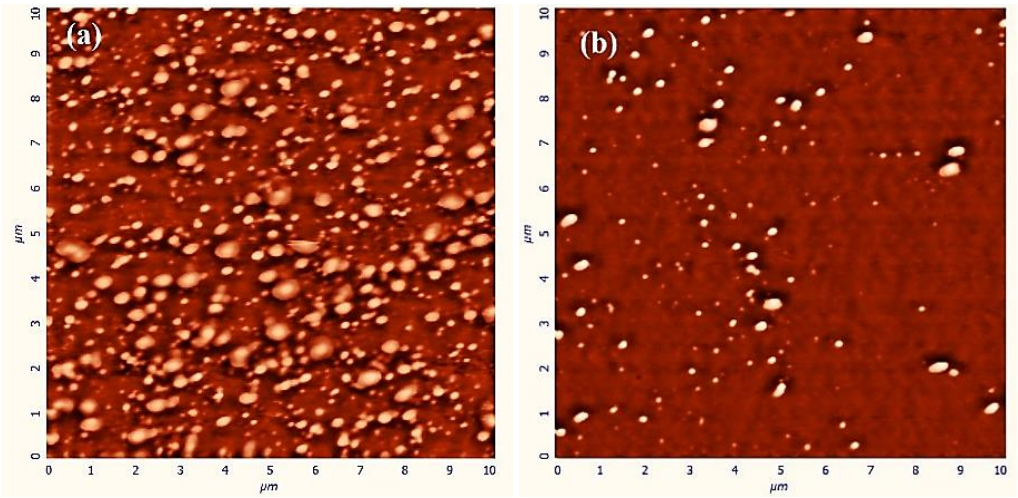
PLD sisteminde, daha önce de ifade edildiği gibi laser demeti hedef malzemeyi ablate ederken, aynı laser pulsu içerisinde bir plazma bulutu üretir ve bu plazma bulutu vakum şartlarında ya da seyreltik gaz basıncı (inert gaz) içinde serbest olarak genişler (Şekil 4.43). Vakum çemberi çok düşük gaz basıncı ile doldurulduğunda ($P \leq 0.66$ mbar), ablate edilmiş parçacıklar ve çevredeki gaz atomları arasında elastik çarpışmalar oldukça düşüktür (Itina ve ark., 1997) ve böylece plazma bulut üzerindeki ambiyans gazın etkisi önemsenmeyecek kadar azdır.

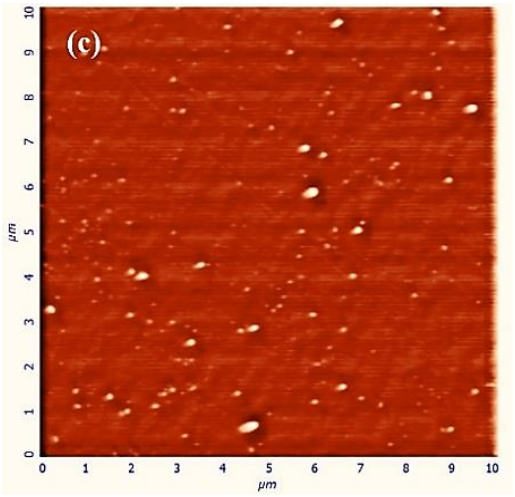
Vakum içindeki 2×10^{-3} mbar basıncındaki Ar gazı, vakum şartlarına yakın bir ortamın oluşmasını sağlamaktadır (Şekil 4.43a). Laser ablasyon işlemi vakum şartlarına yakın bir ortam (ya da düşük gaz basıncı) içinde gerçekleşirse, plazma yoğunluğu arka plan gaz basıncından daha yüksek basınca sahip olur (Mahmood ve ark., 2012). Plazma demeti içindeki ablate edilmiş parçacıklar, ileri yönlü yüksek bir hızla hareket ederler. Plazma demeti içindeki ablate edilmiş parçacıklar birbirleri ve çevredeki gaz atomları ile çarpışmaya maruz kalmalarına rağmen, ablate edilmiş parçacıklar hala yüksek kinetik enerjiye ve yoğunluğa sahip olabilirle, bu yüksek kinetik enerji ve parçacık yoğunluğu nedeniyle parçacık deposizasyon oranı yüksektir (Sturm ve ark., 2000). Ar gaz basıncı 1×10^{-2} mbar seviyesine arttırıldığında, arka plan gaz yoğunluğu plazma yoğunluğuna göre önemli oranda artış gösterir. Ablate edilmiş Au nanoparçacıklar, Ar gaz atomları ile etkileşime girerler ve bu nedenle plazma bulutunun yayılımı ve genişlemesi azalır (Şekil 4.43b). Au nanoparçacıkların birbirleri ve Ar gaz atomları ile yüksek sayıda çarpışma gerçekleştirmesi nedeni ile, ablate edilmiş Au nanoparçacıkların kinetik enerjisi ve ortalama serbest yolu azalır (Pan ve ark., 2010). Ar gaz basıncı 2×10^{-2} mbar a yükseltildiğinde, ablate edilmiş Au nanoparçacıklar arasında ve Au nanoparçacık ile Ar gaz atomları arasında daha fazla çarpışma meydana gelir (Itina ve ark., 1997; Bouhtiyya ve Roué, 2008). Plazma bulutu daha yüksek basınçtaki Ar gazından dolayı daha fazla sıkıştırıldığı için (Şekil 4.43c), ablate edilmiş parçacıklar plazma bulutu içinde daha fazla çarpışmaya uğrar. Dolayısıyla, Au parçacıkların bir kısmı etrafa ve geriye saçılır (Itina ve ark., 1997; Pan ve ark., 2010). Bu şartlar altında, deposizasyon oranı ve alt tabaka üzerine ulaşan parçacıkların sayısı azalır (Ryu ve ark., 1998).



Şekil 4. 43. Ablate edilmiş Au parçacıkların **(a)** 2×10^{-3}, **(b)** 1×10^{-2} and **(c)** 2×10^{-2} mbar Ar gaz basıncı içindeki Plazma Demet görüntüleri (ve Sağ üst köşede plazma demetlerin fotoğrafları)

Şekil 4.44a ile verilen AFM görüntüsünde görüldüğü gibi, Ar gazı, Au ince filmin morfolojisi üzerinde önemli rol oynamaktadır. 2×10^{-3} mbar Ar gaz basıncı altında ablate edilmiş Au parçacıklar ne önemli bir kinetik enerji kaybına ne de saçılmaya uğrar. Dolayısıyla, alt tabaka üzerine gelen Au parçacıklar yüksek enerji ve difüzyon uzunluğuna sahiptirler (Ryu ve ark., 1998) ve birbirleri ile birleşme eğilimine girerek büyük parçacıklar (Fazio ve ark., 2009) oluştururlar (Şekil 4.44a). Alt tabaka üzerinde biriken Au nanoparçacıklar rastgele boyut dağılımına sahiptirler ve parçacık yoğunlukları yüksektir. Parçacıkların ortalama çapı ve yüksekliği sırasıyla 115 nm ve 5 nm olarak hesaplanmıştır. Au nanoparçacıklar yatay doğrultuda büyüme gerçekleştirmiştirler (Verma ve ark., 2015) ve ideal bir küresel görüntüye sahip değildirler. Yani Au nanoparçacıklar geometrik olarak küreselden ziyade disk biçiminde ortaya çıkmaktadırlar.





Şekil 4. 44. (a) 2×10^{-3}, **(b)** 1×10^{-2}, **(c)** 2×10^{-2} mbar Ar gaz basıncı içinde büyütülmüş Au ince filmlerin AFM görüntüleri

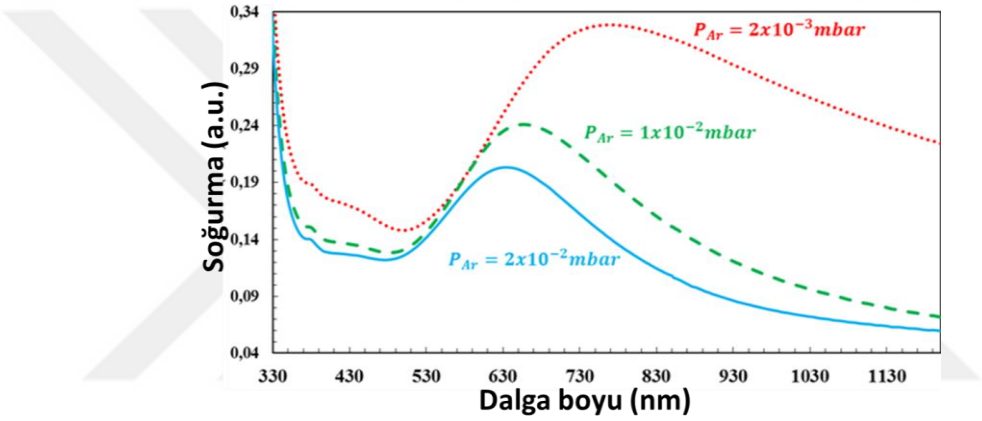
1×10^{-2} mbar Ar gaz basıncında ablate edilmiş Au nanoparçacıkların bir kısmı saçılmaya uğradığı (çevreye ve geriye) için, alt tabaka üzerine ulaşan Au nanoparçacıkların sayısı ve dolayısıyla deposizasyon oranı azalır (Itina ve ark., 1997; Ryu ve ark., 1998). Ayrıca, plazma bulutu içinde meydana gelen çarpışmalardan dolayı, ablate edilen Au nanoparçacıklar enerji kaybettikleri için, ortamdaki düşük gaz basıncına (2×10^{-3} mbar) kıyasla alt tabaka üzerine ulaşan Au nanoparçacıkların kinetik enerjisi daha düşüktür (Bouhtiyya ve Roué, 2008; D'Andrea ve ark., 2011). Düşük kinetik enerji ile alt tabaka üzerine gelen parçacıkların difusyon hareketi, düşük alt tabaka sıcaklığı şartlarında deposit edilmiş parçacıkların hareketine çok benzerdir (Bouhtiyya ve Roué, 2008). Şekil 4.44b ile verilen AFM görüntüsüne göre, alt tabaka üzerine ulaşan parçacıkların kinetik enerjisi çok düşük olduğu için, nanoparçacıklar arası birleşmeler sınırlı kalmıştır (Mohanty ve ark., 2006). Dolayısıyla, nanoparçacıklar büyük boyutlarda büyüyemezler ve alt tabaka üzerine düşük sayıda parçacık ulaştığı için parçacık yoğunluğu düşüktür (Şekil 4.44b). Bu şartlar altında, nanoparçacıkların ortalama çapı ve yüksekliği sırasıyla 75 nm ve 13 nm olarak belirlenmiştir.

Ar gaz basıncı 2×10^{-2} mbar a arttırıldığında, plazma bulutu daha da daralır ve plazma içinde sıkışmış Au parçacıkları arasındaki çarpışma daha etkili bir hal alır. 1×10^{-2} mbar Ar gaz basıncı şartlarına kıyasla, Au nanoparçacıkların hızı daha da azalır ve bu parçacıkların büyük bir oranı geriye ve çevreye doğru saçılır (GUOXIN, 2005). Alt tabaka üzerine ulaşan Au parçacıkların hızı ve yoğunluğu azaldığı için, artık iyi bir nitelikte parçacıklar arası birleşme sağlanamaz ve büyüyen Au parçacıkların boyutu daha küçüktür (Şekil 4.44c). Şekilde görüldüğü gibi Au nanoparçacıklar alt tabaka

üzerinde oldukça bir birinden uzak bir şekilde dağılmıştırlar. Au nanoparaçacıkların ortalama çapı ve yüksekliği sırasıyla, 60 ve 11 nm olarak belirlenmiştir.

4.3.2.3. Au Nanoparçacıkların Optik Özelliği

Şekil 4.45 'de, farklı Ar gaz basınçları altında deposit edilmiş Au nanoparçacıkların soğurma spectraları verilmektedir. Au naoparçacıklar için soğurma pikleri (LSPR); 770 nm (kırmızı çizgi), 658 nm (yeşil çizgi) ve 634 nm (turkuaz rengi çizgi) olarak ortaya çıkmıştır. LSPR pikleri, uzun dalga boyu bölgelerinde konumlanmıştır. LSPR piklerinin spektrumdaki konumları, Au nanoparçacıkların boyutlarının büyüklüğüne, parçacıklar arası yakın alan etkileşimine ve Au nanoparçacıkların biçimine dayandırılmaktadır.



Şekil 4. 45. 2×10^{-3}, 1×10^{-2} ve 2×10^{-2} mbar lık Ar gaz basıncı içinde deposit edilmiş Au ince filmlerin UV-Vis soğurma spektrası

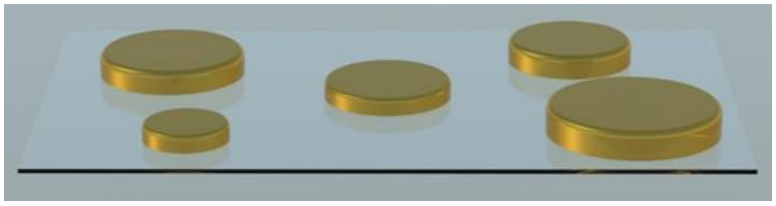
Ortalama parçacık boyutlarının 115 nm, 75 nm ve 60 nm büyüklüğünde olması (50 nm büyüklüğündeki tipik bir nanoparçacıktan büyük olması) ile, parçacık sınırlarında toplanan yükler arası mesafe artar ve iki kutup arasındaki etkileşim zayıflar, yani parçacık içinde salınan plasmonlar arasında faz gecikmesi meydana gelir (Boulais ve ark., 2013). Bu faz gecikmesinden dolayı plasmonlar arasındaki rezonans salınım bozulmaya başlar (Nehru ve ark., 2014). Böylece, plasmonlar arası restoring kuvvet ve salınım frekansı azalır (Boulais ve ark., 2013; Nehru ve ark., 2014), LSPR pikinin gerçekleştiği dalga boyu uzun dalgaboylarına kayar (Sönnichsen, 2001; Su ve ark., 2003; Hu ve ark., 2010; Hu ve ark., 2013; Tong, 2013; Martinsson, 2014; Veenkamp, 2014). Ayrıca, büyük nanoparçacık içerisinde büyük yoğunlukta yük oluştuğu için, LSPR pikinin yoğunluğu artış göstermektedir.

2×10^{-3}, 1×10^{-2} ve 2×10^{-2} mbar arkaplan Ar gaz basınçlarında deposit edilmiş Au nanaparçacıklar arası ortalama uzaklıklar sırasıyla, 40, 80 ve 200 nm dir. Şekil 4.44a ile

verilen Au nanoparçacıklar (2×10^{-3} mbar gaz basıncında büyümüş Au parçacıklar) , birbirlerine çok yakın olduğu için parçacıklar arası yakın alan etkileşimi oldukça güçlüdür (Beck ve ark., 2011). Bu şartlarda, her bir Au nanoparçacık, bir diğer komşu Au nanoparçacık tarafından uygulanan yakın alan etkileşimine maruz kalır ve daha güçlü elektromanyetik alan artırımı meydana gelir (Atay ve ark., 2004; Eustis ve El-Sayed, 2006; Stewart ve ark., 2008; Nobusada, 2013; Tong, 2013; Martinsson, 2014). Aynı zamanda, ortalama 115 nm boyutundaki Au nanoparçacıklar içindeki yük yoğunluğu oldukça yüksektir. Böylece, LSPR pikin yoğunluğu daha yüksektir ve LSPR piki daha uzun dalga boyu bölgesine konumlanmıştır (Jain, 2008; Ghoshal, 2010; Khunsin ve ark., 2011; Liu ve ark., 2011; Scholl ve ark., 2013).

Şekil 4.44c'de görüldüğü gibi, Ar gaz basıncı arttırıldığında, nanoparçacıkların boyutu küçülmüş ve nanoparçacıklar arası mesafe artmıştır. Nanoparçacıklar üzerindeki plasmonların yoğunluğu ve her bir nanoparçacık üzerindeki elektriksel alan artışı azalmıştır (Jain, 2008; Tanaka ve ark., 2012; Ang ve Yung, 2014). Dolayısıyla, LSPR pikin yoğunluğu azalmış ve LSPR piki daha kısa dalga boyu bölgesine doğru kaymıştır.

Au nanoparçacıkların plasmon rezonansların spektral konumu aynı zamanda parçacıkların geometrisine de bağlıdır. Daha önce de ifade edildiği gibi, 2×10^{-3} mbar, 1×10^{-2} mbar ve 2×10^{-2} mbar gaz basınçlarında deposit edilen Au nanoparçacıkların ortalama boyutları sırasıyla 115 nm, 75 nm ve 60 nm ve yükseklikleri ise sırasıyla 15 nm, 13 nm ve 11 nm olarak hesaplanmıştır. Nanoparçacıklar büyük yarıçapa ve düşük yüksekliğe sahip oldukları için şekilden de görülebileceği gibi disk biçimine yakın bir görüntü vermektedirler (Şekil 4.46) (Chu ve ark., 2005). Ar gaz basıncı arttırıldığında, disk biçimli nanoparçacıkların aspect oranı (r/h) azalır ve LSPR piki daha kısa dalga boyu bölgesine doğru kayış yapar (Sönnichsen, 2001).



Şekil 4. 46. Alt tabaka üzerine rastgele ve farklı boyutlarda dağılmış disk biçimli Au nanoparçacıkların görüntüsü

Farklı gaz basınçlarında alt tabaka üzerine büyütülen Au nanoparçacıklar, Şekil 4.46'da görüldüğü gibi rastgele boyut dağılımına sahiptirler. Şekil 4.45'deki UV-Vis

spektrumuna göre, ambient Ar gaz basıncı, 2×10^{-3}, 1×10^{-2}, 2×10^{-2} mbar, arttıkça deposit edilen Au nanoparçacıkların LSPR piklerinin spektral genişliği "Full Width at Half Maximumu (FWHM)"azalmaktadır. 2×10^{-3} mbar Ar gaz basıncında büyütülen Au nanoparçacıklar, geniş boyut dağılımına sahiptirler. Au nanoparçacıkların oluşturduğu LSPR bandlarının FWHM genişliği, farklı boyut dağılımına sahip nanoparçacıkların rezonans piklerinin toplamına eşittir ve bu durum LSPR bandın FWHM geniliğinin daha geniş olmasını sağlamaktadır (García, 2011; Nishijima ve ark., 2012). Diğer taraftan, arka plan Ar gaz basıncı artarken, Au nanoparçacıkların yoğunluğu ve boyutları küçülmekte ve LSPR bandının (FHWM) genişliği azalmaktadır.

4.3.3. PLD Tekniği ile Üretilen Ag nanoparçacıkların Argon Gaz Basıncına ve Laser Puls Enerjisine Bağlı olarak LSPR Piklerinin İncelenmesi

Bu çalışmada, PLD tekniği yardımıyla, laser enerjisine bağlı olarak Ag ince film nanoparçacıklar üretilmiştir. Ag nanoparçacıklar, LSPR etkisi göstermiş olup laser enerjisinin artışı ile LSPR pikinin gerçekleştiği dalga boyu bölgesi uzun dalga boyu bölgesine kaymıştır. Çoğu soğurucu p-tipi yarı-iletken, NIR ve IR bölgesinde zayıf soğurma oranına sahiptir. Ag nanoparçacıkların PLD ile bu yarı-iletkenlerin içerisine gömülmesi sonucunda, laser enerjisinin ayarlanması ile yarı-iletkenlerin soğurma bölgesi ve soğurma oranları hontrol edilebilecektir.

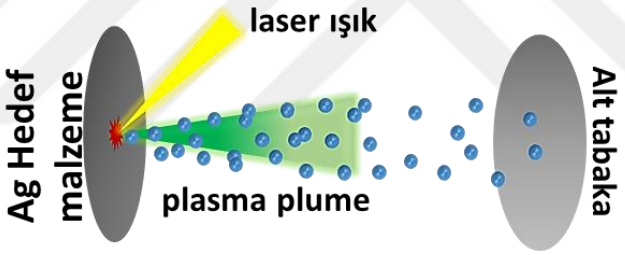
4.3.3.1. Deney Süreci-1

Ag ince film nanoparçacıklar, PLD tekniği ile 1064 nm dalga boyundaki puls laser demeti (10 Hz tekrarlama oranı ve 5ns puls genişliği) kullanılarak oda sıcaklığında mikroskop slide cam üzerine deposit edilebilmiştir. Hedef-alt tabaka arası uzaklık 5 cm olarak ayarlanmıştır. Deney öncesinde, vakum çemberi 9.0×10^{-7} mbar basınca kadar boşaltılmıştır. Ag target malzeme (%99.95 saflığında), 23 mJ, 25 mJ, 30 mJ ve 36 mJ enerjilerde (sırasıyla 3.5×10^{2}, 3.8×10^{2}, 4.6×10^{2}, 5.5×10^{2} laser akısı) sahip puls laser demeti ile 60 dk. süre ile ablate edilerek Ag ince film nanoparçacıklar üretilmiştir.

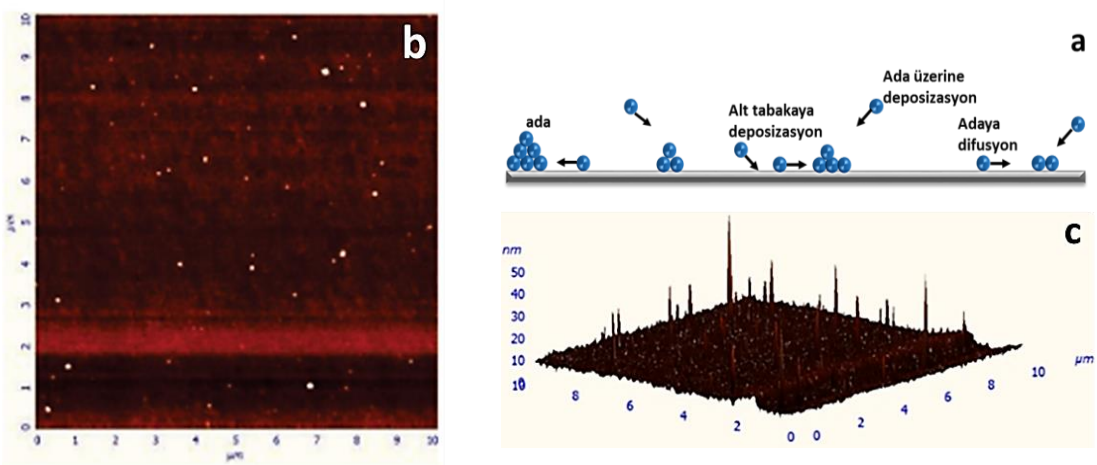
Ag ince film nanoparçacıkların morfolojik yapıları AFM mikroskobi tekniği ile analiz edilmiş olup, optik özellikleri UV-vis spektrum ile incelenmiş ve yorumlanmıştır.

4.3.3.2. Laser Enerjisine Bağlı olarak Ag Nanoparçacıkların Oluşturduğu Plasm Demeti ve Morfolojik Analiz

25 mJ pulslu laser enerjisi ile ablate edilmiş Ag nanoparçacıklar, Şekil 4.47 de görüldüğü gibi küçük hacimli dar bir genişliğe sahip plazma bulutu oluştururlar. Ablate edilen Ag nanoparçacıkların kinetic enerjisi ve sayıca yoğunluğu, laser enerjisine ve ablasyon eşik değerine bağlı olarak oldukça düşük kalmaktadır (Gonzalo ve ark., 2005; Gezgin ve ark., 2017). Ag nanoparçacıklar alt tabaka üzerine ulaştığında da düşük enerjide olacakları için, nanoparçacıkların birbirlerine ve adatomlara olan difuzyon uzunluğu kısa kalır (Diwakar ve ark., 2013). Bu duruma ek olarak, hedef yüzeyden düşük sayıda Ag nanoparçacıklar ablate edildiği için, alt tabaka üzerine az sayıda Ag nanoparçacık ulaşmaktadır. Böylece, Ag nanoparçacıklar arası birleşmeler sınırlı kalır ve küçük boyutta parçacıklar oluşur (Şekil 4.48 a) (Diwakar ve ark., 2013). 25 mJ laser enerjisi ile büyütülmüş Ag nanoparçacıkların AFM ve AFM pürüzlülük görüntüleri Şekil 4.48b ve c ile verilmektedir. Ag nanoparçacıkların ortalama boyutu 65 nm, parçacık yüksekliği 11 nm ve parçacık pürüzlülük değeri 1.15 nm olarak belirlenmiştir.

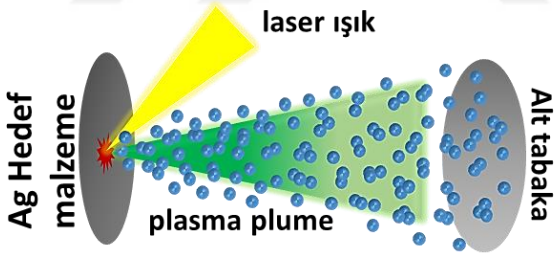


Şekil 4. 47. 25 mJ pulslu laser enerjisi ile ablate edilmiş Ag nanoparçacıkların Plazma Demet

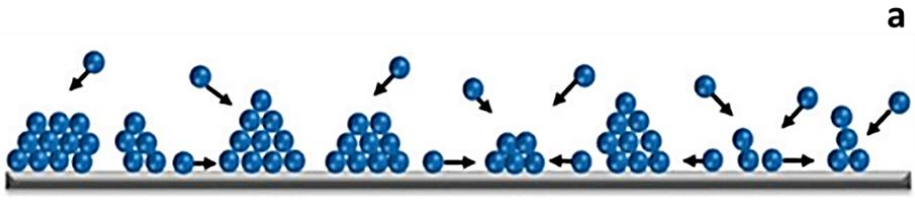


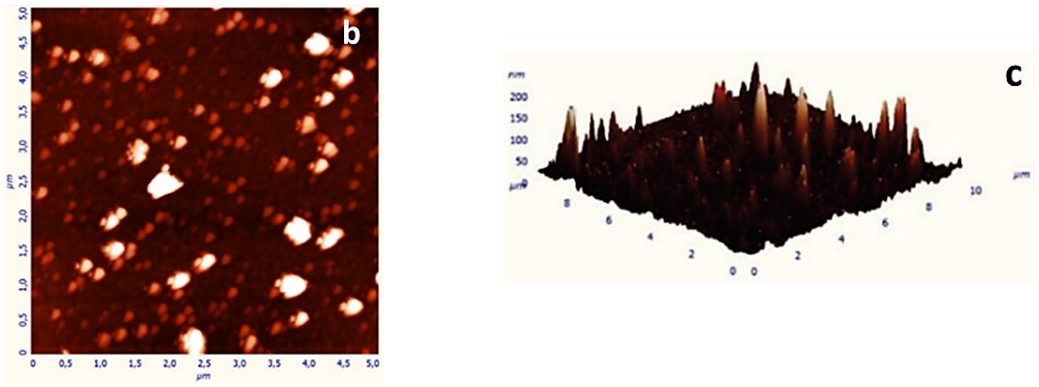
Şekil 4. 48. a) 25 mJ laser enerjisi ile alt tabaka üzerine deposit edilmiş Ag nanoparçacıkların oluşum süreci **b)** 10µm×10µm alandaki AFM ve **c)** pürüzlülük görüntüsü

Laser enerjisi 36 mJ değerine arttırıldığında ve laser puls enerjisi Ag malzemesinin ablasyon eşik değerinden çok daha yüksek olduğu için, Ag malzemenin ablate edilme derinliği, ablate edilmiş nanoparçacıkların sayısı ve kinetik enerjileri artmıştır (Yap ve ark., 2011; Mahmood ve ark., 2012; Diwakar ve ark., 2013). Laser puls enerjisinin artması ile plazma demet ileri doğru genişlemiştir (Şekil 4.49). Katı Ag hedef malzemeden ablate edilen yüksek kinetik enerjiye sahip yoğun sayıdaki Ag nanoparçacıklar, plazma bulutu içinde birbirleri ile şiddetli çarpışma sürecine girerler ve çarpışma anında birleşerek daha büyük boyutta parçacık oluşumunu sağlarlar (Rode, 1999; Perrière ve ark., 2007; Tan ve Venkatakrishnan, 2009; Piriyawong ve ark., 2012; Kong ve ark., 2015; Powell ve ark., 2016). Ayrıca, yüksek deposizasyon sonucunda alt tabaka üzerinde biriken Ag nanoparçacıklar arası mesafe azalır ve yüksek yoğunluktaki parçacıklar birbirleri ile uyumlu birleşmeler yaparak çekirdekleşirler ve daha büyük adacıklar (Şekil 4.50a) oluştururlar (Dolbec ve ark., 2004; Gonzalo ve ark., 2005; Piriyawong ve ark., 2012; Dorranian ve ark., 2014; Al-Kinany ve ark., 2015). Şekilde 4.50b ve c. de verilen AFM görüntülerine göre, Ag nanoparçacıkların ortalama boyutu 135 nm, parçacık yüksekliği 20 nm pürüzlülük değeri ise 12.41 nm olarak belirlenmiştir.



Şekil 4. 49. 36 mJ laser puls enerjisi ile ablate edilmiş Ag nanoparçacıkların oluşturduğu plazma demet

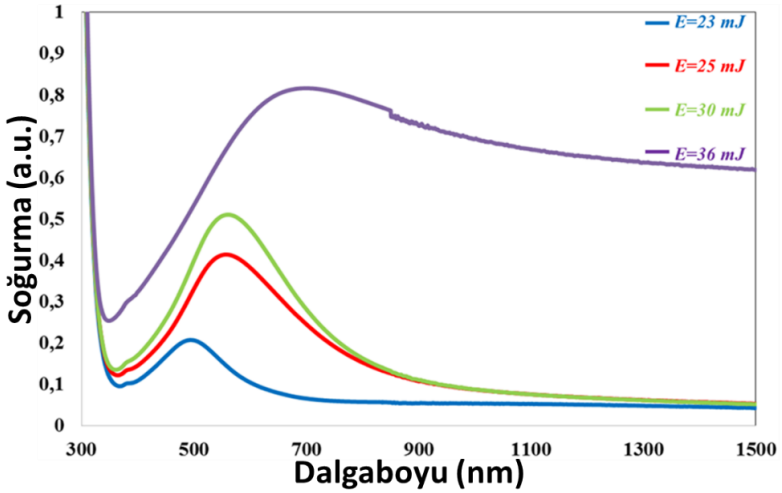




Şekil 4. 50. a) 36 mJ laser enerjisi ile alt tabaka üzerine deposit edilmiş Ag nanoparçacıkların oluşum süreci **b)**10µm×10µm alandaki AFM ve **c)** pürüzlülük görüntüsü

4.3.3.3. Ag Nanoparçacıkların Optik Özellikleri

50 nm lik parçacık boyutuna sahip olan bir Ag nanoparçacık için LSPR pik, 400 nm üzerinde gözlemlenmektedir. Ancak, Şekil 4.51 de verilen soğurma spektrumuna göre, 23mj, 25 mj, 30 mj ve 36 mJ laser enerjisi ile deposit edilmiş Ag nanoparçacıkların sergilemiş olduğu LSPR dalga boyları sırası ile, 490nm, 560 nm, 565 nm ve 685 nm dalga boyu bölgeleri üzerinde konumlanmıştır. Laser enerjisinin 23 mJ den 36 mJ e artması ile parçacıkların ortalama boyutunda ve parçacıkların yoğunluğunda (yakın alan etkileşim) artış gözlenmiştir. Ayrıca, PLD ile üretilen Ag nanoparçacıklar, Au nanoparçacıklar da olduğu gibi enine doğru büyüme (disk biçimi) gerçekleştirmiştir. Ag nanoparçacıkların büyük boyutta olmaları, parçacıklar arası yakın alan etkileşimleri ve disk biçiminde büyümelerinden dolayı, LSPR piki kırmızı bölgeye yani uzun dalga boyu bölgesine doğru kaymıştır. Bu morfolojik oluşumun LSPR pikinin üzerindeki etkileri, Bölüm 4.3.1. de ayrıntılı olarak ifade edilmiş ve tartışılmıştır.



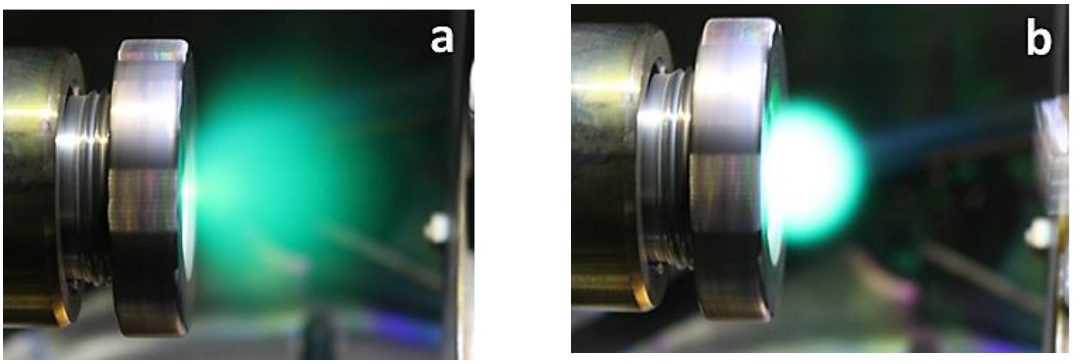
Şekil 4. 51. 23 mj, 25mj, 30 mj ve 36 mj laser enerjisi ile deposit edilmiş Ag ince film nanoparçacıkların UV-vis soğurma spektrumu

4.3.3.4. Deney Süreci-2

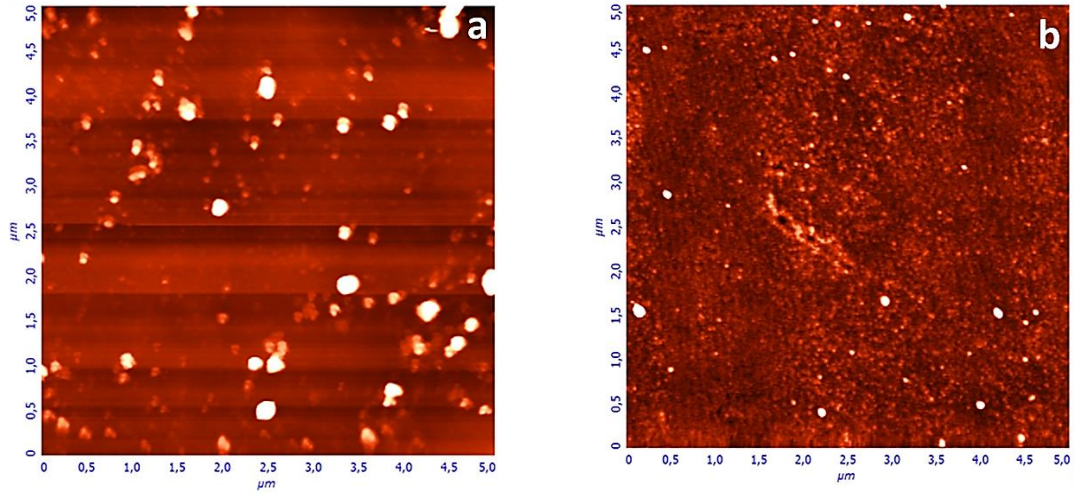
PLD tekniğini kullanarak, puls laser demeti ile ablate edilen Ag nanoparçacıklar, oda sıcaklığında mikroskop slide cam üzerine deposit edilmiştir. 1064 nm dalga boyundaki laser demet enerjisi 45 mJ (6.8×10^{2} laser akısı) olarak ayarlanmış, hedef malzeme-alt tabaka arası uzaklık ise 45 mm olarak ayarlanmıştır. Deney öncesi, vakum çemberi, 9×10^{-7} mbar basınca kadar boşaltılmıştır. Daha sonra, Ag nanoparçacıklar, sırasıyla 1×10^{-4} mbar, 2.5×10^{-1} mbar, 5×10^{-1} mbar ve 6×10^{-1} mbar Ar gaz basınç ortamında mikroskop camı üzerinde deposit edilerek büyütülmüştür. Ag ince film nanoparçacıkların morfolojik yapıları AFM mikroskobi tekniği ile analiz edilmiş olup, optik özellikleri UV-vis spektrum ile incelenmiş ve yorumlanmıştır.

4.3.3.5. Ar Gaz Basıncına Bağlı olarak Ag nanoparçacıkların Oluşturduğu Plazma Demeti ve Morfolojik Analiz

Şekil 4.52 de, $2.5\text{x}10^{-1}$ ve 6×10^{-1} mbar lık Ar gaz basıncı içinde, puls lu laser ile ablate edilen Ag nanoparçacıkların oluşturduğu plazmaların görüntüsü verilmektedir. 2.5×10^{-1} mbar basıncındaki Ar gazı, Ag plazmasını bir miktar sıkıştırmış olarak görülmektedir (4.52a). Ar gaz basıncı 6×10^{-1} mbar a çıkarıldığında, çevredeki Ar basıncı Ag plazmasının basıncına kıyasla daha fazla artarak plazmayı daha fazla sıkıştırır ve plazma hacmi küçülür (4.52b). Plazma içindeki Ag nanoparçacıkların hareketi, enerjisi, yoğunluğu ve alt tabakaya ulaşma süreci, Ar gaz basıncı içindeki Au nanoparçacıkların hareketine benzer şekilde gerçekleşmektedir ve bölüm 4.3.1. de ifade edilmiştir.

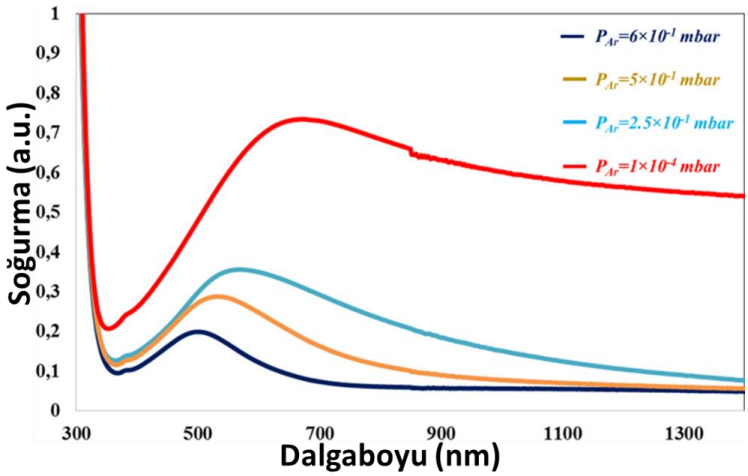


Şekil 4. 52. a) 2.5×10^{-1} mbar ve **b)** $6\text{x}10^{-1}$ lık Ar gaz basıncı içinde oluşmuş Ag nanoparçacıkların oluşturduğu plazma demet görüntüsü



Şekil 4. 53. a) 2.5×10^{-1} mbar ve **b)** 6×10^{-1} mbar lık Ar gaz basıncı içinde ablate edilen Ag nanoparçacıkların AFM görüntüleri (5 µm×5µm)

2.5×10^{-1} mbar Ar gaz basıncı ortamında ablate edilen Ag nanoparçacıklar, çevredeki Ar atomları tarafından kısmen etkilenmektedir. Ag nanoparçacıkların oluşturduğu plazma demeti, Ar gazı tarafından sıkıştırılmıştır ve plazma hacimsel olarak küçülerek içeri doğru çekilmiştir. Hacimsel olarak küçülen plazma içerisinde, ablate edilen Ag parçacıklar birbirleri ve etraftaki Ar gaz atomları ile çarpışmaları sonucunda çevreye ve geriye doğru sınırlı bir saçılmaya uğramaktadır. Fakat bu süreç, ablate edilen Ag parçacıkların alt tabakaya geçişini önemli oranda etkilememiş ve sonuç olarak Şekil 4.53a'daki AFM görüntüsünde verilen morfolojik oluşum gerçekleşmiştir. AFM görüntüsüne göre, Ag nanoparçacıklar yüksek yoğunlukta olmayıp heterojen parçacık dağılımına sahiptir. Ortalama parçacık boyutu ~150 nm olarak belirlenmiştir. Alt tabaka üzerinde büyüyen parçacıkların sayıca yoğun olmaması, Ar gazının ablate edilen Ag nanoparçacıklarının bir kısmının alt tabakaya geçişini engellemesi gerçeğine dayandırılmaktadır. Ar gaz basıncı 6×10^{-1} mbar a çıkarıldığında, Yoğun Ar gaz basıncı ile plazma bulutu daha çok sıkıştırılmaktadır. Şekil 4.53b ile verildiği gibi daha da küçük hacim içerisine sıkıştırılan Ag parçacıklar, birbirleri ve Ar atomları ile daha çok çarpışma haline geçerek saçılmaya uğrarlar. Böylece, hem Ag nanoparçacıkların hızı yavaşlar hem de alt tabakaya ulaşan parçacıklar sayısı azalır. Alt tabaka üzerinde, az sayıdaki Ag parçacıklar düşük enerjide oldukları için, birbirlerine ve adatomlara difusyonu sınırlı kalır. Dolayısıyla, Ag parçacıkların birbirleri ile birleşimleri kısmen engellenir ve parçacık boyutları düşük kalır. Şekil 4.53b'deki AFM görüntüsünden görüldüğü gibi, 6×10^{-1} mbar Ar gaz basıncı içinde alt tabaka üzerinde büyüyen Ag nanoparçacıklar düşük yoğunluğa sahiptir ve ortalama parçacık boyutu da ~70 nm olarak belirlemiştir.



Şekil 4. 54. 1×10^{-4} mbar, 2.5×10^{-1} mbar, 5×10^{-1} mbar ve 6×10^{-1} mbar A gaz basıncı içinde büyütülmüş Ag nanoparçacık ince filmlerin soğurma spektrumu

Şekil 4.54'de, 1×10^{-4} mbar, 2.5×10^{-1} mbar, 5×10^{-1} mbar ve 6×10^{-1} mbar Ar gaz basıncı içinde büyütülmüş Ag nanoparçacık ince filmlerin soğurma spektrumu verilmektedir. Ar gaz basıncı azalırken, LSPR piki uzun dalgaboyu bölgesine doğru kaymıştır. Şekil 4.53a'da görüldüğü gibi Ar gaz basıncının azalması ile parçacık yoğunluğu ve parçacık boyutu artmıştır. 6×10^{-1} mbar, 5×10^{-1} mbar, 2.5×10^{-1} mbar ve 1×10^{-4} mbar Ar gaz basınçları için, LSPR piki sırasıyla 495 nm, 520 nm, 540 nm ve 677 nm dalgaboyları üzerine konumlandırılmıştır. Dolayısıyla, LSPR pikinin uzun dalga boyu bölgesi üzerinde konumlanması, parçacık boyutunun büyüklüğü ve parçacık yoğunluğuna bağlı olarak parçacıklar arası yakın alan etkileşimdeki artışa dayandırılmaktadır.

Sonuç olarak, Bölüm 4.3'de PLD sistemi ile, Ar gaz basıncına bağlı olarak Au ve Ag nanoparçacık ince filmler ile laser enerjisine bağlı olarak Ag nanoparçacık ince film yapılar üretilmiştir. Ar gaz basıncının azalması ile plazma bulutu genişlemiş ve alt tabakaya ulaşan Au ve Ag nanoparçacıkların sayısı artmıştır. Düşük gaz basıncındaki Ar gazının yavaşlatıcı etkisi olmadığı için alt tabakaya ulaşan Au ve Ag nanoparçacıkların kinetik enerjileri de yüksek değerdedir. Enerjik ve sayıca yüksek yoğunluktaki nanoparçacıkların birbirleri ile uyumlu birleşmeleri sonucunda büyük boyutta ve birbirine çok yakın parçacık oluşumları sağlanmıştır. Dolayısıyla, Ar gaz basıncının azalması ile Au ve Ag nanoparçacıklarının büyük boyutta olmaları ve bu parçacıklar arası oluşan yakın alan etkileşimler sonucunda, plasmonik nanoparçacıkların LSPR piki uzun dalgaboyu bölgesine doğru kaymıştır. PLD sisteminin gaz basıncının kontrolü ile plasmonik nanoparçacıkların LSPR pikinin konumunun kontrolü sağlanmıştır.

PLD tekniğinin laser puls enerjisini artırarak, Ag hedef malzemeden daha fazla parçacık ablasyonu sağlanmış ve deposizasyon oranı arttırılmıştır. Artan laser enerjisi ile alt tabakaya ulaşan parçacıklar, yüksek alt tabaka sıcaklığında olduğu gibi yüksek enerjide olup çevredeki yakın adatomlara hızlı bir şekilde difus ederek birbirleri ile birleşmişler ve büyük boyutta parçacıklar oluşturmuşlardır. Deposizasyon oranının artması ile alt tabaka üzerinde biriken parçacıkların sayısı da artmış ve parçacıklar arası mesafe azalmıştır. Dolayısıyla, laser enerjisinin artması sonucunda, büyük parçacık boyutuna ve parçacıklar arası yakın alan etkileşime dayalı olarak plasmonik Ag nanoparçacık ince filmin LSPR piki uzun dalga boyu bölgesine kaydırılmıştır.

Yukarıda yapılan çalışmalar, PLD tekniğinin sahip olduğu arka plan gaz basıncı ve laser enerji parametrelerinin kontrolü ile plasmonik nanoparçacıkların LSPR piklerinin istenilen dalga boyu bölgesine doğru kaydırılabileceğini göstermiştir. Bu plasmonik nanoparçacıkların, p-tipi yarı-iletken ince filmin içine gömülmesi sonucunda nanoparçacıkların LSPR etkisi ile soğurucu yarı-iletken içerisinde daha fazla foton soğurulacak ve foton yolu arttırılabilecektir. Ayrıca, soğurucu yarı-iletkenin zayıf soğurduğu dalga boyu bölgesi üzerinde PLD parametrelerinin kontrolü ile LSPR piki elde edilebilecek ve yarı-iletken tarafından yüksek oranda foton soğurumu sağlanacaktır. Böylece, güneş hücrelerinin fotoakımı arttırılarak güç dönüşüm verimine katkı yapılacaktır.

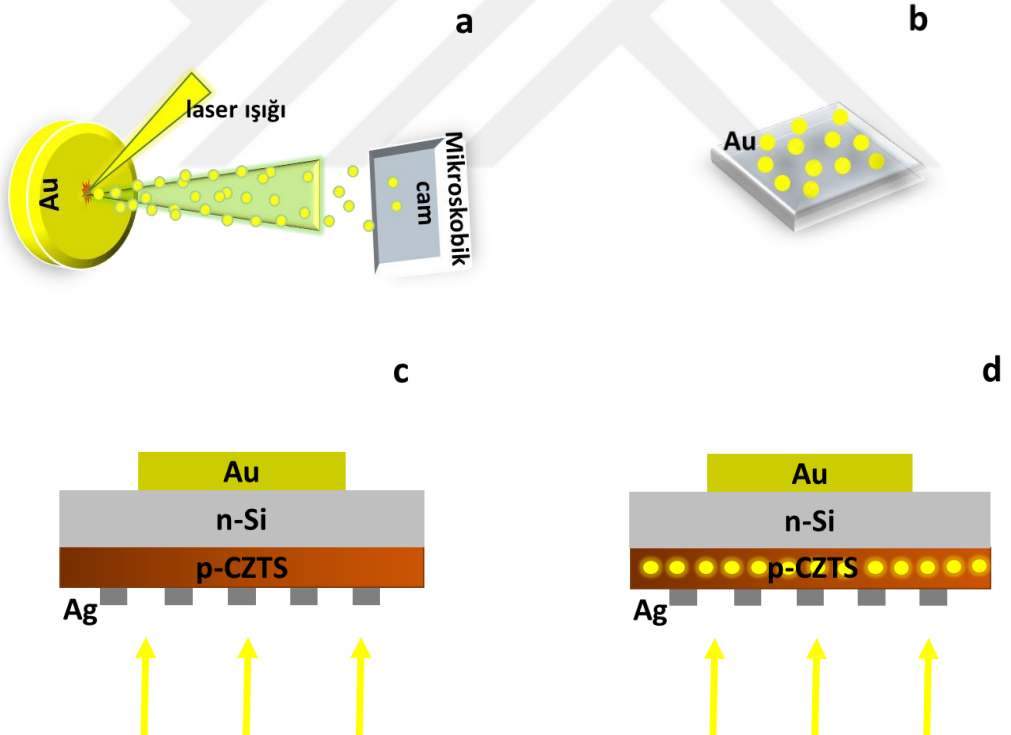
4.4. Au Plasmonik Nanoparçacıkların Si/CZTS Heteroeklem Güneş Hücrelerinin Verimi Üzerinde Etkisi

CZTS ultra ince filmlerin kalınlıkları çok düşük olduğu için, bu ultra ince filmler tamamlanmamış bir foton soğurumuna sahiptir. CZTS ultra ince filmlerin daha fazla foton soğurrmasını sağlamak için, ışık tuzaklama metotlarından biri olan plasmonik nanoparçacıkların ultra ince film içerisine gömülümü gerçekleştirilmelidir (Liang ve ark., 2014). Plasmonik nanoparçacıklar LSPR özelliklerinden dolayı, içerisine gömüldüğü yarı-iletken ince film içerisinde daha fazla foton saçılmasına ve foton soğurulumuna yol açarlar. Au plasmonik nanoparçacıklar, solar spektrumun 530 nm dalgaboyu civarında güçlü bir LSPR piki oluşturmaktadır (Peiris ve ark., 2016). Bu çalışmada, PLD ile üretilen Au nanoparçacıkların LSPR pikinin daha uzun dalga boyu bölgesi üzerinde konumlanmış olması sağlanmış, Au nanoparçacıkların CZTS ultra ince film içerisine gömülmesi sonucunda plasmonik-CZTS ultra ince filmler üretilmiş ve bu soğurucu yarı-iletken ultra ince filmlerin NIR bölgesinde foton soğurma oranının etkin

bir şekilde artması sağlanmıştır. Sonuç olarak, Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücreleri üretilmiş ve plasmonik CZTS güneş hücresinin yüksek oranda fotoakım oluşturması ile güç dönüşüm veriminin arttırılması sağlanmıştır. Bu tür çalışma, literatürde rapor edilen çalışmalara göre ilk defa yapılmış olup bu yönde diğer güneş hücrelerinin geliştirilmesi sürecine önderlik yapacak nitelikte sonuçlara ulaşıldığı kanaatine varılmıştır.

4.4.1. Deney Süreci

CZTS ultra ince filmler ve Au nanoparçacık ince filmler, 1064 nm dalga boyunda, 10 Hz tekrarlama oranında ve 5 ns puls genişliğine sahip laser demeti üreten Nd:YAG Minilite II pulslu laser sistemi kullanılarak üretilmiştir. Deney öncesinde hedef-alt tabaka arası uzaklık 45 mm olarak ayarlanmış ve vakum çemberi 1×10^{-6} mbar vakum değerine kadar boşaltılmıştır.



Şekil 4. 55. a) Au nanoparçacıkların oluşturduğu plazma, **b)** mikrokopik cam üzerine büyütülmüş Au nanoparçacıklar, **c)** Au/Si/CZTS/Ag ve **d)** Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücrelerinin görüntüsü

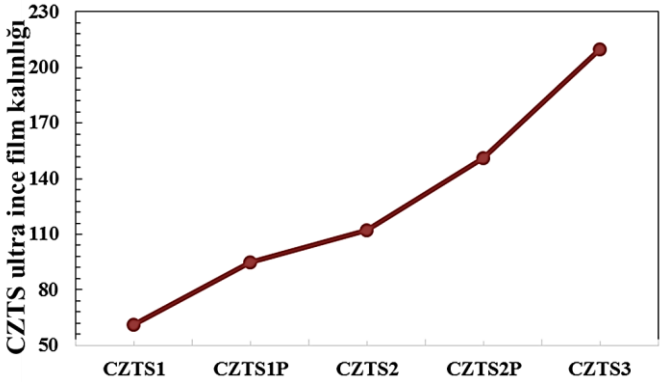
Plasmonik ultra ince CZTS film üretimine ön çalışma olarak, 26 mJ, 30 mJ, 32 mJ, 36 mJ enerjili (sırasıyla 4.0×10^2, 4.6×10^2, 4.9×10^2, 5.5×10^2 J/cm^2 akısına sahip) laser demeti kullanarak Au nanoparçacık ince filmler soda lime cam üzerine deposit edilmişler (Şekil 4.55a ve b) ve sonrasında CZTS ultra ince film içerisine bu plasmonik

nanoparçacıkları gömmek için kullanılacak ideal laser enerji parametresi belirlenmiştir. Au ince film kontak, oda sıcaklığındaki Si waferın arka yüzeyine PLD tekniği ile deposit edilmiştir. Daha sonra laser enerjisi 15 mJ değerine (2.3×10^2 J/cm^2 laser akısı) ayarlanarak, CZTS hedef malzeme 2400, 4800, 7200 laser puls sayısı ile ablate edilmiş ve oda sıcaklığındaki Si waferın ön yüzüne deposit edilmiştir. 2400 ve 4800 laser puls sayısı ile üretilmiş CZTS ultra ince filmin ortasına, Au nanoparçacıklar (32 mJ laser enerjisi ile) PLD tekniği ile gömülmüşlerdir. CZTS ve plasmonik CZTS ultra ince filmlerin yanına 50 mg sülfür tozu yerleştirilerek 375^{o}C sıcaklıkta 45 dk tüp fırın içerisinde tavlanmıştır. 0.2 cm^2 alanındaki (aktif alan) Ag finger kontaklar, PVD tekniği ile CZTS ultra ince filmlerin üzerine kaplanmışlardır. Üretilen Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücrelerinin görüntüsü Şekil 4.55a ve 4.55b ile verilmiştir.

CZTS ve plasmonik-CZTS ultra ince filmlerin morfolojik, kristal ve optik özellikleri, AFM, XRD ve UV-vis spektrometre ile analiz edilmiştir. CZTS ultra ince filmlerin kalınlıkları profilometre cihazı ile ölçülmüştür. 80 mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında, CZTS ve plasmonik-CZTS güneş hücrelerinin J-V karakteristik eğrileri elde edilmiştir. CZTS güneş hücrelerinin J-V karakteristik eğrisinden J_{sc}, V_{oc}, FF ve η değerleri belirlenmiştir.

4.4.2. XRD Analizi

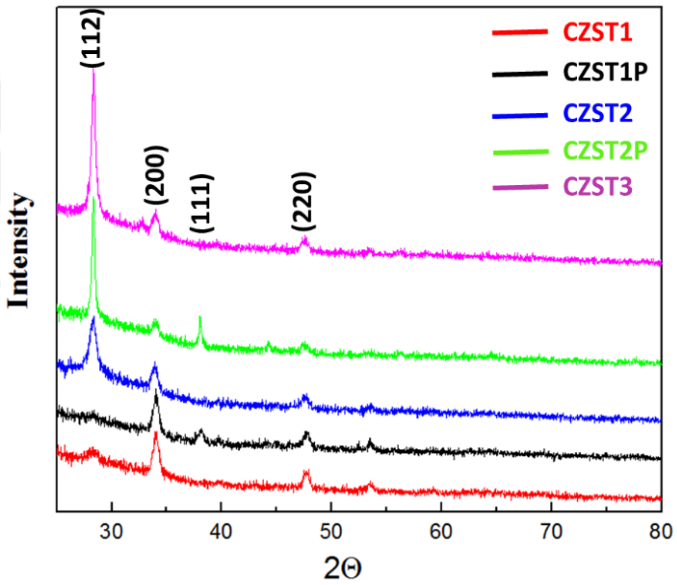
2400, 4800 ve 7200 laser puls sayısı ile deposit edilmiş CZTS1, CZTS2 ve CZTS3 ultra ince filmlerin kalınlıklar, sırasıyla, 61 nm, 112 nm ve 210 nm olarak üretilmiştir. CZTS1 ve CZTS2 ultra ince filmlerin içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile oluşturulmuş CZTS1P ve CZTS2P ultra ince filmlerin kalınlığı sırasıyla 95 nm ve 151 nm olarak ölçülmüştür. CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin kalınlıklarının grafiksel ifadesi Şekil 4.56'da verilmektedir. CZTS1 ultra ince film en düşük kalınlığa, CZTS3 ultra ince film ise en yüksek kalınlığa sahip olacak şekilde üretilmiştir. Ayrıca, burada CZTS2P ultra ince filmin, CZTS3 ultra ince filmden ~60 nm kadar düşük kalınlıkta olduğuna dikkat edilmelidir. Çünkü verim çalışmasında bu noktaya özellikle vurgulama yapılacaktır.



Şekil 4. 56. CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin kalınlıklarının grafiksel ifadesi

Şekil 4.57 ile verilen XRD spektrumuna göre, CZTS1, CZTS2 ve CZTS3 ultra ince filmler, 28º, 34º and 47º (2Θ) açıları üzerindeki (112), (200) ve (220) yönelimlerinde kırınım piklerine sahiptir (Camara ve ark., 2013; Yiğit Gezgin ve Kiliç, 2019). Bölüm 7'de bu CZTS ultra ince filmlerin XRD yapıları ayrıntılı olarak tartışılmıştır. CZTS1 ultra ince film çok ince olduğu için (112) yönelimindeki ana piki çok zayıftır fakat (200) yönelimindeki pik oldukça dominanttır. CZTS1 ultra ince filmin içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile oluşan CZTS1P ultra ince filmin kristal yapısında Au nanoparçacıklardan kaynaklı (111) yöneliminde (38º (2Θ) açısı üzerinde) ekstra pik oluşmuş (Ha ve ark., 2014; Katerski ve ark., 2014; Krishnamurthy ve ark., 2014) ve (112) yönelimindeki ana pik kaybolmuştur. Au nanaoparçacıklar, CZTS1 ultra ince filmin (112) kristal yönelimi olumsuz yönde etkilenirken (Katerski ve ark., 2014) hem (111) yöneliminde kristal pik ortaya çıkmış hem de (200) yönelimindeki pik daha dominant hale gelmiştir. CZTS2 ultra ince filmde ise, kalınlık arttığı için, (112) yöneliminde kristallenen pik daha baskın durumdadır. Au nanoparçacıkların CZTS2 ultra ince filmin içerisine gömülmesi ile üretilen CZTS2P ultra ince filmde, yine Au nanoparçacıklarından dolayı (111) yöneliminde pik oluşmuş olup, (200) yönelimindeki kristalizasyon zayıflamış ve (112) yönelimindeki pik daha dominant durumdadır (Park ve ark., 2013). CZTS3 ultra ince film, (112) yönelimindeki ana pik en yüksek yoğunluğa ve en iyi kristal yapıya sahiptir. Scherrer denklemini kullanarak, CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmleri oluşturan taneciklerin ortalama boyutu sırasıyla, 7.34nm, 12.1 nm, 10.71 nm, 18.64 nm ve 17.60 nm olarak hesaplanmıştır. CZTS ultra ince filmlerin kalınlıkları artarken, tanecik boyutları da giderek büyümüştür (Tao ve ark., 2015). CZTS1 ultra ince film küçük boyuttaki taneciklerden oluştuğu için, bu ultra ince film içerisindeki kusur sayısı yüksektir ve bu sebeple CZTS1 ultra ince filmin kristal yapısı oldukça zayıftır (Pandey

ve ark., 2014). İnce film kalınlığının artışı ile birlikte tanecik boyutundaki büyüme, tanecik sınır sayılarını azaltacak ve CZTS ultra ince film içerisindeki kusurları pasifleştirecektir. Böylece, kalınlık artarken CZTS ultra ince filmlerin kristal yapıları gelişmiştir. Ayrıca, Au nanoparçacıkların CZTS1 ultra ince filmin içerisine gömülmesi ile CZTS1P ultra ince filmin ana piki zayıflamasına rağmen ortalama tanecik boyutu artmıştır. Benzer şekilde, Au nanoparçacıklarının CZTS2 ultra ince film içerisine gömülmesi sonucunda, CZTS2P ultra ince filmin ortalama tanecik boyutu artmıştır. CZTS3 ultra ince film ise, CZTS1, CZTS1P, CZTS2 ultra ince filmlerinden daha büyük tanecik boyutuna sahipken, CZTS2P ultra ince filmi oluşturan ortalama tanecik boyutu tüm CZTS ultra ince filmler arasında en büyük değerdedir. Bu durum, Au taneciklerin CZTS tanecikleri ile uyumlu birleşmeler yaparak tanecik boyutunun büyümesine dayandırılmaktadır.



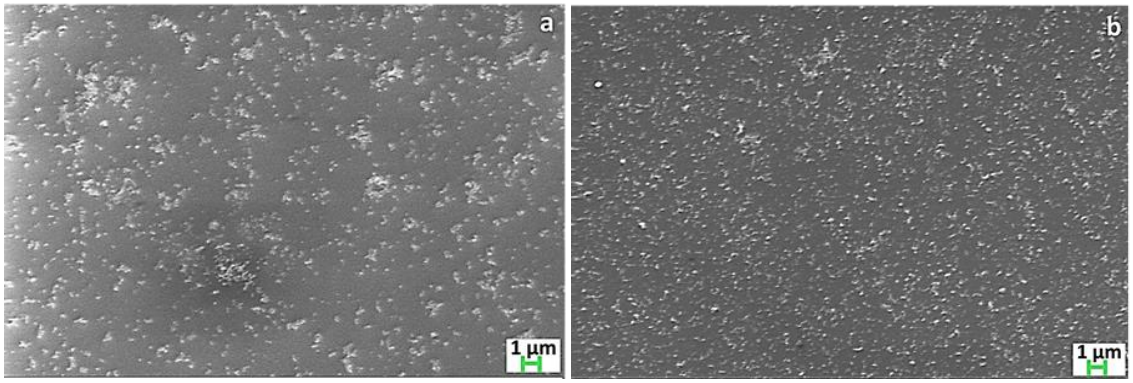
Şekil 4. 57. CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin karşılaştırmalı XRD spektrumları

4.4.3. Morfolojik Analiz

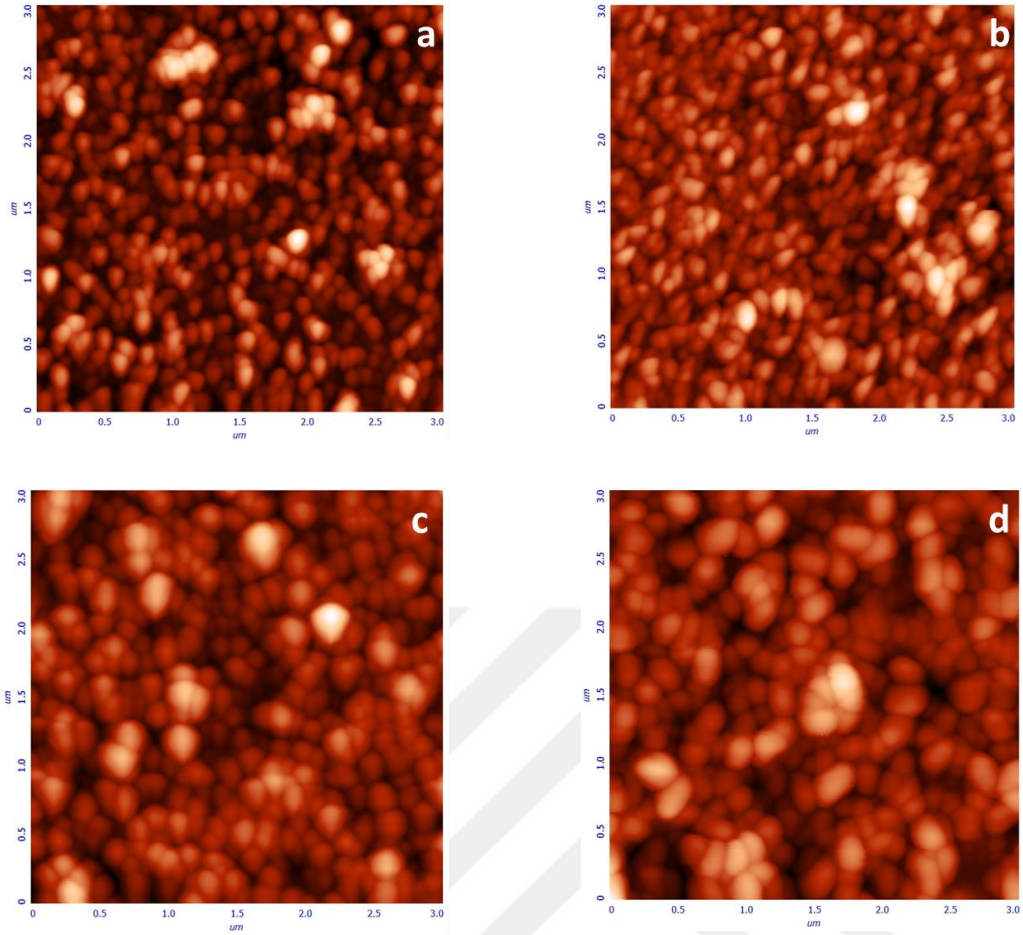
Şekil 4.58a, 26 mJ laser enerjisi ile soda lime cam alt tabaka üzerine büyütülmüş Au nanoparçacık ince filmlerin görüntüsünü vermektedir. Au nanoparçacıklar, sayıca yoğun ve düzensiz parçacık boyut dağılımına sahip olup yer yer yığılmalar meydana getirmiştir. Laser enerjisi 36 mJ değerine yükseltilince, Au hedef malzemeden daha fazla parçacık ablate edilmiş ve alt tabaka üzerine deposit edilen parçacıkların sayısı artmıştır ve dolayısıyla birbirine daha yakın mesafelerde konumlanmaktadırlar (Şekil

4.58b) (Yap ve ark., 2011; Mahmood ve ark., 2012; Diwakar ve ark., 2013; Gezgin ve ark., 2017). Buna ilaveten, 36 mJ laser enerjisi ile ablate edilmiş Au nanoparçacıkların ortalama parçacık boyutu 150 nm ile 200 nm aralığında belirlenmiştir.

Şekil 4.59a'da verilen AFM görüntüsüne göre, 2400 laser puls sayısı ile deposit edilmiş CZTS1 ultra ince film, küçük boyuttaki parçacıklardan oluşup, homojene yakın boyut dağılımına sahiptir. Şekil 4.59c, 4800 laser puls sayısı ile deposit edilmiş CZTS2 ultra ince filmin AFM görüntüsünü vermektedir. Laser puls sayısı yükselirken, CZTS2 ultra ince filmi üretmek için deposizasyon miktarı da artmıştır. Böylece, 4800 laser puls sayısı ile alt tabaka üzerine sayıca daha yoğun parçacık deposit edilmiştir. Yoğun bir parçacık deposizasyonu sonucunda yan yana ve üst üste biriken parçacıklar, parçacık boyutunun büyümesini sağlamıştır. Dolayısıyla, CZTS2 ultra ince film, CZTS1 ultra ince filmine kıyasla daha büyük boyutta parçacıklardan oluşmaktadır (Đekić ve ark., 2017; Vakulov ve ark., 2018). Şekil 4.59b'de verilen AFM görüntüsüne göre, CZTS1 ultra ince filmin içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile oluşan CZTS1P ultra ince filmin, 375^{o}C sıcaklıkta tavlanması sonucunda parçacık boyutu büyümektedir. Şekil 4.59d'de CZTS2 ultra ince filmin içerisine Au nanoparçacıklarının gömülmesi ile oluşturulan CZTS2P ultra ince filmin AFM görüntüleri verilmektedir. AFM görüntüsüne göre, Au nanoparçacıkların CZTS1 ultra ince film içerisinde göstermiş olduğu morfolojik etki, benzer olarak CZTS2 ultra ince film için de gerçekleşmiş olup CZTS2P ultra ince filmin parçacık boyutunda artış gözlemlenmiştir.



Şekil 4. 58. a) 26 mJ ve **b)** 36 mj laser enerjisi ile soda lime cam üzerine deposit edilmiş Au nanoparçacıkların SEM görüntüleri

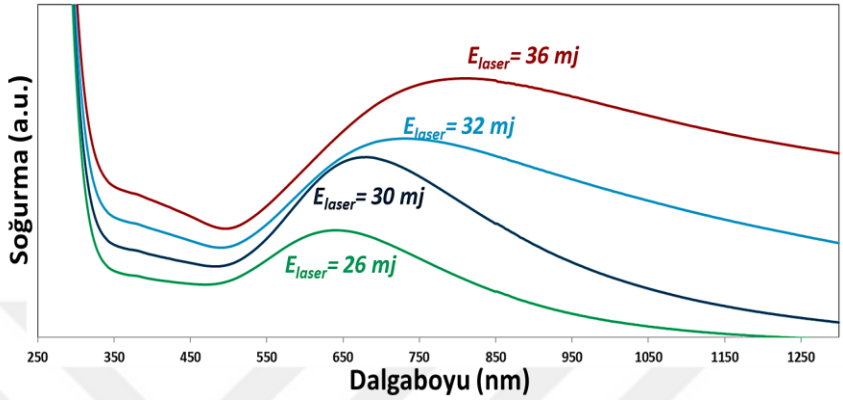


Şekil 4. 59. a) CZTS1, **b)** CZTS1P, **c)** CZTS2 ve **d)** CZTS2P ultra ince filmlerin AFM görüntüleri

4.4.4. Plasmonik Au Nanoparçacıkların Optik Özellikleri

Şekil 4.60'da verilen soğurma spektrumuna göre, 26 mJ, 30 mJ, 32 mJ ve 36 mJ laser puls enerjisi ile üretilmiş Au nanoparçacıkların oluşturduğu LSPR pikleri, sırasıyla 648 nm, 686nm, 725 nm ve 820 nm dalga boyları civarında ortaya çıkmaktadır (Gezgin ve ark., 2017). Tipik Au nanoparçacıklarının sergilemiş olduğu LSPR pikine karşılık, bu çalışmada üretilen Au nanoparçacıkların LSPR pikleri daha uzun dalga boyları bölgelerine konumlanmıştır. Bu kırmızıya kayış, Au nanoparçacıkların büyük boyutta olmasına ve Au parçacıklar arası yakın alan etkileşime dayandırılmaktadır (Noguez, 2007; García, 2011; Martinsson, 2014; Gezgin ve ark., 2016). Soğurma spektrumunda, üretilen nanoparçacık ve ince film üretiminde kullanılan laser puls sayısı yükselirken, Au nanoparçacıkların LSPR piklerinin daha uzun dalga boyu bölgesine doğru kaydığı gözlemlenmektedir. Şekil 4.58b'de gösterildiği gibi, laser puls sayısı yükselince, alt tabaka üzerinde ulaşan Au parçacıkların sayısı artmış ve parçacıklar arası mesafe azalmıştır. Böylece, her bir komşu Au nanoparçacığın birbirleri üzerine elektriksel alan

uygulaması sonucunda, Au nanoparçacıklar arası yakın alan etkileşimi artmış ve nanoparçacıkların çevresinde güçlü bir elektrik alan artışı meydana gelmektedir. Bu etkinin sonucunda, Au nanoparçacığın LSPR piki uzun dalga boyu bölgesine kaymaktadır (Atay ve ark., 2004; Noguez, 2007; Zhu ve ark., 2010; García, 2011; Martinsson, 2014; Gezgin ve ark., 2016) .

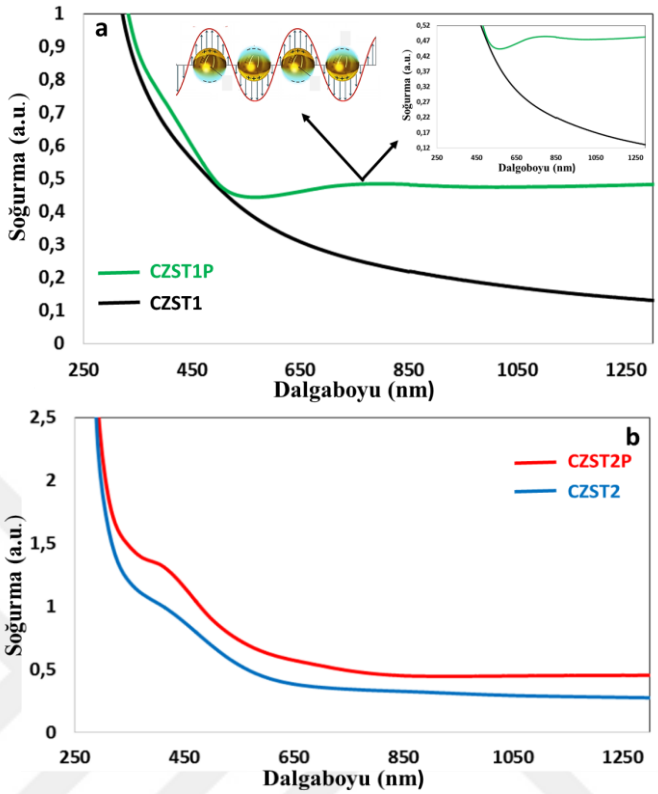


Şekil 4. 60. 26 mJ, 30 mJ, 32 mJ ve 36 mJ laser enerjisi ile üretilmiş Au nanoparçacıkların soğurma spektrumu

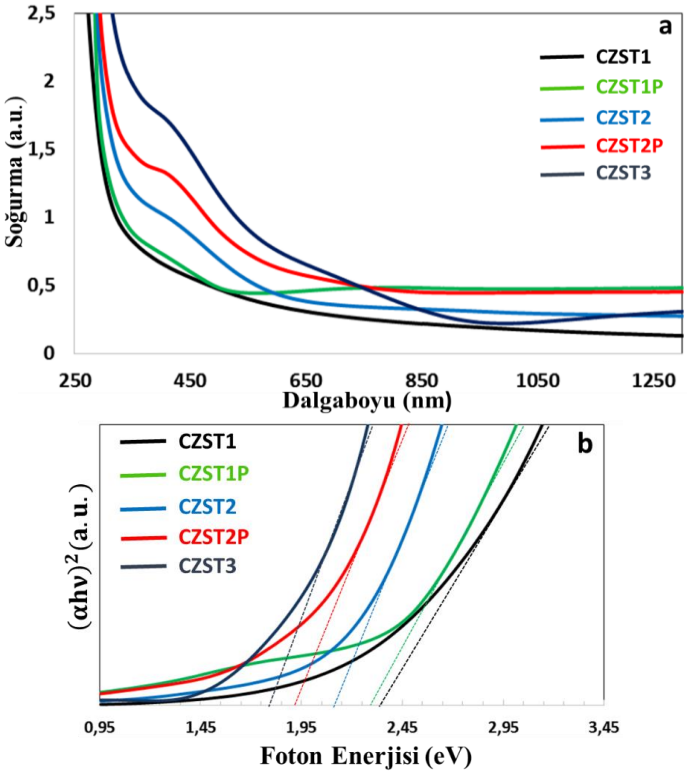
4.4.5. CZTS Ultra İnce Filmler ve Plasmonik-CZTS Ultra İnce Filmlerin Optik Özellikleri

Şekil 4.61a'da, CZTS1 ultra ince film ve CZTS1 ultra ince film içerisine 36 mJ laser enerjisi ile gömülmüş Au nanoparçacıkların oluşturduğu CZTS1P ultra ince filmlerin soğurma spektrumu verilmektedir. CZTS1 ultra ince film, görünür ve NIR bölgesine çok zayıf foton soğurumu sergilemektedir. Fakat buna karşın, CZTS1 ultra ince film içerisine gömülmüş Au nanoparçacıklar tarafından, ışık saçılımı oluşmuş (Park ve ark., 2013; Ha ve ark., 2014; Chen ve ark., 2015) ve yakın çevrelerinde güçlü bir elektriksel alan artırımı (Ananthoju ve ark., 2015; Chen ve ark., 2015) meydana gelmektedir. Au nanoparaççıkarın bu optik etkisi ile CZTS1P ultra ince film tarafından güçlü bir foton soğurulumu sağlanmaktadır (Park ve ark., 2013; Katerski ve ark., 2014; Hahn ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016). Böylece, Şekil 4.61a'da sağ-üst köşede verilen küçük kare içinde ki diyagramda görüldüğü gibi, CZTS1P ultra ince film 790 nm civarından itibaren uzun dalgaboyu bölgesinde CZTS1 filmine göre daha fazla foton soğurma eğilimine girmektedir. Aynı zamanda, Au nanoparçacıkların gömülmesi ile, CZTS1P ultra ince filmin foton soğurumu UV bölgesinden IR bölgesine doğru artmaktadır. CZTS2 ultra ince film ise, CZTS1 ultra ince filme göre kalınlık artışına bağlı olarak bir miktar daha fazla foton soğurmaktadır (Şekil 4.61b). Ayrıca, CZTS2 ultra ince film içerisine Au nanoparçaacıkların (36 mJ laser enerjisi ile) gömülmesi ile

oluşan CZTS2P ultra ince film, CZTS2 ultra ince filme kıyasla UV bölgesinden IR bölgesine doğru foton soğurumunu artırmaktadır (Park ve ark., 2013; Hahn ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016).



Şekil 4. 61. a) CZTS1, CZTS1P ve **b)** CZTS2, CZTS2P ultra ince filmlerin soğurma spektrumları



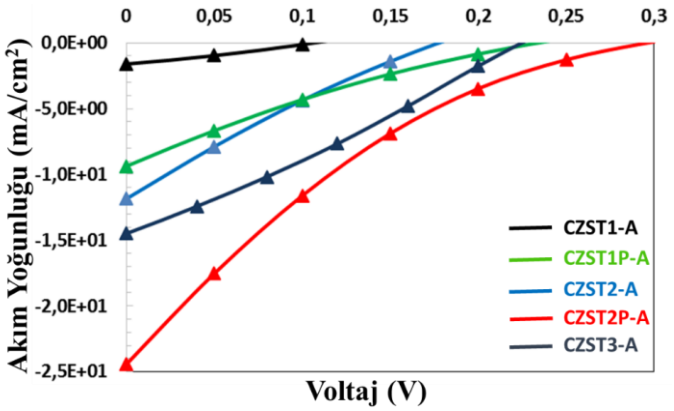
Şekil 4. 62. a) CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin soğurma spektrumu ve **b)** Tauc grafiği

Şekil 4.62a‘daki soğurma spektrumuna göre, CZTS1 ultra ince film en düşük foton soğurumuna sahip olup, CZTS3 ultra ince film ise genel olarak en yüksek oranda foton soğurma eğilimindedir. Ancak, CZTS3 ultra ince film, UV ve görünür bölgelerde yüksek soğurma miktarına sahip olmasına rağmen, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ultra ince filmlere kıyasla NIR ve IR bölgelerinde foton soğurma miktarı azalmıştır. CZTS1P ve CZSTS2P ultra ince filmler, Au plasmonik nanoparçacıkların LSPR etkisinden dolayı NIR ve IR bölgelerinde yüksek oranda foton soğurmaktadır. Ayrıca, CZTS3, CZTS2 ve CZTS1 ultra ince filmlerin kalınlıkları sırasıyla azaldığı için ortalama parçacık boyutları küçülmekte ve dolayısıyla soğurma oranları azalmaktadır.

Tauc yasasının kullanılması ile elde edilen Şekil 4.62b‘deki Tauc grafiğinden CZTS ultra ince filmlerin E_g değerleri belirlenmiştir (Chen ve ark., 2017). Tauc grafiğine göre, CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS ultra ince filmlerin bant aralıkları sırasıyla, 2.35 eV, 2.30 eV, 2.12 eV, 1.92 eV ve 1.81 eV olarak hesaplanmıştır. CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmlerin soğurganlığı yüksek olup bant aralıkları düşüktür. CZTS1P ve CZTS2P ultrainces filmin soğurganlıklarının artması ile sırasıyla CZTS1 ve CZTS2P ultrainces filme kıyasla bant aralıklarında azalma gerçekleşmiştir. Bununla beraber, CZTS ultra ince filmlerin kalınlıkları azalırken, foton soğurma miktarları azalmakta ve bant aralıkları artmaktadır (Dai ve ark., 2010; Yeh ve ark., 2016).

4.4.6. Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si-plasmonik-CZTS/Ag Güneş Hücrelerinin Fotovoltaik Özellikleri

CZTS1, CZTS1P, CZTS2, CZTS2P ve CZTS3 ultra ince filmler ile üretilmiş CZTS1-A, CZTS1P-A, CZTS2-A, CZTS2P-A ve CZTS3-A güneş hücrelerinin J-V karakteristikleri Şekil 4.63‘de verilmektedir. CZTS güneş hücrelerinin J-V karakteristiklerinden belirlenen fotovoltaik parametreler Tablo 4.14 ile verilmektedir.



Şekil 4. 63. 80mW/cm^2 gücündeki AM 1.5 solar radyasyon altında, Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristikleri

61 nm kalınlığındaki CZTS1 ultra ince filmler ile üretilen CZTS1-A güneş hücresinin fotovoltaik parametreleri; J_{sc}=1.6 mA/cm^2, V_{oc}= 100 mV, FF=0.30 ve η=0.06% olarak belirlenmiştir. CZTS1 ultra ince film küçük boyuttaki taneciklerden oluştuğu için düşük foton soğurumuna sahiptir (Mollica, 2016). Yetersiz foton soğurumundan dolayı, CZTS1-A güneş hücresindeki foto uyarımlı azınlık yük taşıyıcıların sayısı çok düşüktür. Bu durum, J_{sc} ve η değerlerinin düşük olmasına sebep olur (Sheng ve ark., 2013; Cazzaniga ve ark., 2017; Liu ve ark., 2017). CZTS1P ultra ince film ile üretilmiş CZTS1P-A güneş hücresi, J_{sc}=9.3 mA/cm^2, V_{oc}=250 mV, FF=0.18 and η=0.53 elektriksel parametreler sergilemektedir. CZTS1 ultra ince film içerisine gömülmüş Au nanoparçacıklar, CZTS1 ultra ince filmin görünür bölge ve NIR bölgesinde foton soğurumunu artırmıştır. Daha geniş bir ifade ile, LSPR olayının etkisi ile Au nanoparçacıkarın çevresinde güçlü yakın alan bölgeleri oluşur. Böylece, gelen ışığın büyük bir kısmı bu bölgeler içerisinde tuzaklanır ve soğurulur (Park ve ark., 2013; Ha ve ark., 2014; Ananthoju ve ark., 2015; Chen ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016). Ayrıca, Au nanoparçacıkları tarafından CZTS1P ultra ince film içerisinde ışık saçılması meydana gelmekte, ışığın yol boyu uzamakta ve daha fazla fotonun soğrulmasıyla sonuçlanmaktadır (Park ve ark., 2013; Chen, 2014; Ha ve ark., 2014; Chen ve ark., 2015). Bu ışık saçılması ile, CZTS1P ultra ince film içerisinde foton yolu artar ve CZTS1P-A güneş hücresi içerisinde daha fazla foto uyarımlı azınlık yük taşıyıcıları oluşur. Aynı zamanda, çoğu yük taşıyıcılarının difusyon uzunluğunun, CZTS1P ultra ince filmin kalınlığından büyük olma olasılığı yüksektir. Au nanoparçacıklarının LSPR etkisi ile deplasyon bölgesinin yakınında oluşan foto uyarımlı azınlık yük taşıyıcıları, yeniden birleşmeye maruz kalmadan deplasyon bölgesinin sınırına daha kolay geçiş yaparlar. Böylece, CZTS1P ultra ince film içinde güçlü foton soğurulmasının da etkisi

ile, deplasyon bölgesinin sınırında ve kontak bölgesinde yük toplanması artar (Cazzaniga ve ark., 2017; Liu ve ark., 2017) ve CZTS1P-A güneş hücresinin foto akımı, J_{sc} ve V_{oc} değerleri artar (Peumans; Chen, 2014; Ananthoju ve ark., 2015; Chen ve ark., 2015; Dasgupta ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016).

Tablo 4. 14. Au/Si/CZTS/Ag and Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücrelerinin J-V karakteristiği

Örnek	Ortalama parçacık boyutu	Kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc})	Açık devre voltajı (V_{oc})	Doldurma Faktörü (FF)	Güç dönüşüm verimi (η)
CZTS1-A	7.34 nm	1.6 mA/cm^2	100 mV	0.30	0.06%
CZTS1P-A	12.1 nm	9.3 mA/cm^2	250 mV	0.18	0.53%
CZTS2-A	10.71 nm	11.85 mA/cm^2	180 mV	0.24	0.53%
CZTS2P-A	18.64 nm	24.43 mA/cm^2	300 mV	0.16	1.45%
CZTS3-A	17.60 nm	14.50 mA/cm^2	240 mV	0.26	1.15%

112 nm kalınlığındaki CZTS2 ultra ince film ile üretilmiş CZTS2-A güneş hücresinin elektriksel parametreleri, J_{sc}=11.85 mA/cm^2, V_{oc}= 180 mV, FF=0.24 ve η=0.53% olarak belirlenmiştir. Film kalınlığı ve tanecik boyutu arttığı için, CZTS2 ultra ince film CZTS1 ultra ince filme karşılık daha fazla sayıda foton soğurmaktadır (Hartiti ve ark.; Heriche ve ark., 2014; Hahn ve ark., 2015; Tao ve ark., 2015). Bu durum, CZTS2A güneş hücresinin fotoakımının artışını sağlamıştır. Ayrıca, CZTS2 ultra ince filmin kusur durumları azalmış, kristal yapısı gelişmiş ve CZTS2-A güneş hücresi içinde oluşmuş azınlık yük taşıyıcılarının yaşam süresi artmıştır. Bu şartlar altında, CZTS2-A güneş hücresinin J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerinde artış gerçekleşmiştir (Hartiti ve ark.; Heriche ve ark., 2014; Tao ve ark., 2015). CZTS2P ultra ince film aktif tabakaya sahip olan CZTS2P-A güneş hücresinin elektriksel parametreleri, J_{sc}=24.43 mA/cm^2, V_{oc}= 300 mV, FF=0.16 and η=1.45% olarak belirlenmiştir. Au nanoparçacıklarının CZTS2 ultra ince film içerisine gömülmesi ile CZTS2 ultra ince film görünür bölgeden IR bölgesine doğru daha fazla foton soğurmaktadır. CZTS2P ultra ince film içerisinde Au nanoparçacıkları tarafından ortaya konan foton saçılması ve güçlü foton soğurmasının etkisi ile CZTS2P-A güneş hücresinin fotoakımı yükselmektedir (Park ve ark., 2013; Chen, 2014; Ha ve ark., 2014; Katerski ve ark., 2014; Ananthoju ve ark., 2015; Chen ve ark., 2015; Hahn ve ark., 2015; Zhang ve ark., 2016). Aynı zamanda, CZTS2P ultra ince filmin ortalama tanecik boyutu 18.64 nm değerine ulaşmıştır ve kristal yapısı daha da gelişmiştir. Kusurların pasifleşmesi ile foto uyarımlı yük taşıyıcıların sayısı artış göstermiş ve CZTS2P-A güneş hücresinin J_{sc}, V_{oc} ve η değerleri yükselmiştir. CZTS3 ultra ince film için kalınlık 210 nm değerine

yükseldiğinde tanecik boyutu artmış ve 17.90 nm değerine ulaşmıştır. CZTS3 ultra ince film, diğer CZTS ultra ince filmlere kıyasla en iyi kristal yapıdadır. Dolayısıyla, CZTS3-A güneş hücresi, CZTS2P-A güneş hücresinin dışında tüm CZTS güneş hücrelerinden daha yüksek foto akım, J_{sc} ve η değerlerine sahiptir. Ancak, CZTS2P ultra ince filmin tanecik boyutu CZTS ultra ince filminkinden daha büyüktür. Aynı zamanda, CZTS2P ultra ince film, CZTS3 ultra ince filme kıyasla NIR ve IR bölgelerinde daha fazla foton soğurulmasını gerçekleştirmiştir (Ananthoju ve ark., 2015; Dasgupta ve ark., 2015). Au nanoparçacıklar, CZTS2P ultra ince filmin yaklaşık olarak orta bölgesine yakın bir alana gömülmüştür. Bu anlamda Au nanoparçacıkların gömülü olduğu bölge önemlidir. Au nanoparçacıkların çevresinde oluşturduğu elektriksel alan artırımı ve foton saçılmasının sonucunda, deplasyon bölgesine yakın alanda daha fazla foto uyarımlı azınlık yük taşıyıcıları oluşur. Böylece, bu azınlık yük taşıyıcılarının çok fazla yeniden birleşmeye maruz kalmadan (Liu ve ark., 2017) deplasyon bölgesinin sınırına geçişleri kolaylaşır. CZTS2P ultra ince film azınlık yük taşıyıcıların sayısındaki ve yaşam süresindeki artış, deplasyon bölgesinin sınırında ve kontak bölgede daha fazla yük toplanmasına olanak sağlamıştır (Chen ve ark., 2015). Sonuç olarak, tüm CZTS güneş hücreleri arasında, CZTS2P-A güneş hücresi en yüksek J_{sc} ve η değerlerini vermiştir.

Bu çalışmada üretilen CZTS güneş hücrelerinin V_{oc} değerleri, tipik bir CZTS ince film güneş hücresine kıyasla düşük kalmıştır. V_{oc} değerlerindeki azalma birkaç sebeple açıklanabilir :

- CZTS ultra ince film içindeki azınlık yük taşıyıcıları, Ag kontak bölgesinde yeniden birleşme eğilimine girerek yük toplanmasını olumsuz yönde etkiler (Mollica, 2016; Cazzaniga ve ark., 2017; Liu ve ark., 2017).
- Ayrıca, Ag metalinin (4.6 eV) (Akpa ve ark., 2010) iş fonksiyonunun CZTS ultra ince filmin (5.5 eV) iş fonksiyonundan daha düşük olması, Ag kontağın p-tipi CZTS ultra ince film için ohmik davranış sergileyememesine yol açar (Tanaka ve ark., 2009; Ge ve ark., 2014; Ge ve ark., 2016; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Espindola-Rodriguez ve ark., 2017).
- Ag metalin yüksek kontak direnci, V_{oc} değerinin azalmasına sebep olur (Bhattacharya ve ark., 1986; Harder ve ark., 2003; Boutebakh ve ark., 2017b).
- Au metalin iş fonksiyonu (5.1 eV) (Akpa ve ark., 2010), n-tipi Si waferın iş fonksiyonundan daha büyüktür ve bu durum Au metalin kontak direncini yükselterek V_{oc} değerini azaltır (Bhattacharya ve ark., 1986; Harder ve ark., 2003;

Ge ve ark., 2014; Kim ve ark., 2016; Bouchama ve Ali-Saoucha, 2017; Boutebakh ve ark., 2017b).

- Bütün bunlara ilaveten, p-n heteroeklemi oluşturan p-tipi CZTS (1.8 eV-2.35 eV) ve n-tipi Si (1.1 eV) arasındaki E_g hizalanması, CZTS yarı-iletkenden Si yarı-iletkenine deşik geçişini büyük olasılıkla sınırlayabilir ve düşük V_{oc} değerine yol açar (Elhmaidi ve ark., 2016; Singh ve ark., 2017).

Si waferın yüzeyinde ince bir oksit tabakanın oluşma olasılığı yüksektir. Bu oksit tabaka, Si wafer ile CZTS ultra ince film arasında arayüzey durumlarını ve sızıntı akımını meydana getirir (Afify ve ark., 2005; Vermang ve ark., 2016). İki yarı-iletken arasında oluşan kusur ve tuzaklardan dolayı, yük taşıyıcıları deplasyon bölgesinde yeniden birleşmeye uğrar. Böylece, deplasyon bölgesinin sınırlarında yük toplanması ve V_{oc} değeri azalır (Elhmaidi ve ark., 2016).

CZTS ince filmler çok ince kalınlıktadırlar ve bu ultra ince filmlerin 375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanması, ince film içerisinde pinhol ve çatlakların oluşmasına yol açar. Böylece, CZTS güneş hücresi içerisinde yük taşıyıcıları için istenmeyen geçiş yolları olan shunt yolları oluşur ve CZTS güneş hücrelerinin shunt direnci azalır. Güneş hücresi içerisinde oluşan sızıntı akımı, V_{oc} değerini düşürür (Akpa ve ark., 2010; Breitenstein ve ark., 2010; Nath ve ark., 2011).

Bu çalışmada üretilmiş tüm güneş hücreleri arasında, CZTS1-A güneş hücresi en düşük J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerini gösterirken, CZTS2P-A güneş hücresi en yüksek J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerine ulaşmıştır. CZTS1 ve CZTS2 ultra ince filmlerin içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile bu CZTS ultra ince filmler içerisinde ışık tuzaklanması başarılmıştır. CZTS1-A ve CZTS2-A güneş hücrelerinin fotoakımları ve Jsc değerlerinin artması ile güç dönüşüm verimleri yükselmiştir. Ayrıca, CZTS2P ultra ince filmin (151 nm) kalınlığı CZTS3 ultra ince filmin kalınlığından (210 nm) düşük olmasına rağmen, CZTS2P ultra ince film içerisindeki Au nanoparçacıkların ışık tuzaklamalarının etkisi ile CZTS2P-A güneş hücresinin J_{sc}, V_{oc} ve η değerleri, CZTS3-A güneş hücresinden daha yüksek olarak belirlenmiştir.

Sonuç olarak, bu çalışmada, PLD tekniği kullanılarak, Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş hücreleri üretilmiştir ve analiz edilmiştir. Aktif tabaka olarak sırasıyla 61 nm, 112 nm ve 210 nm kalınlığındaki CZTS1, CZTS2 ve CZTS3 ultra ince filmler büyütülmüştür. CZTS1 ve CZTS2 ultra ince filmlerin içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile oluşan CZTS1P ve CZTS2P ultra ince

filmlerin kalınlıkları sırasıyla 95 nm ve 151 nm elde edilmiştir. CZTS1 ultra ince film tarafından oluşturulan CZTS1-A güneş hücresi, en düşük J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerine sahiptir. CZTS ultra ince filmlerin kalınlığı arttırıldığında, kristal yapıları gelişmiş ve daha fazla foton soğurma eğilimine girmişlerdir. Aktif tabakanın kalınlığının artması ile birlikte CZTS güneş hücrelerinin J_{sc} ve η değerleri de yükselmiştir. Ayrıca, PLD tekniği ile CZTS1 ve CZTS2 ultra ince filmlerin içerisine plasmonik Au nanoparçacıkları gömülerek, bu CZTS ultra ince filmlerin içerisinde fotonları tuzaklanması ve daha fazla fotonun soğurulması sağlanmıştır. Au nanoparçacıkların içerisinde gömülü olduğu CZTS1P-A ve CZTS2P-A güneş hücrelerinin fotoakım, J_{sc} ve V_{oc} değerleri CZTS1-A ve CZTS2-A güneş hücrelerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. 151 nm kalınlığındaki CZTS2P ultra ince film ile üretilmiş CZTS2P-A güneş hücresi, 210 nm kalınlığındaki CZTS3 ultra ince film ile oluşmuş CZTS3-A güneş hücresine kıyasla daha yüksek J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerine ulaşmıştır. CZTS ultra ince film kalınlığını artırmadan ince film içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile CZTS güneş hücrelerinin foto akımı ve güç dönüşüm verimi arttırılabileceği gösterilmiştir. Bu çalışma, tüm ultra ince film güneş hücrelerinin aktif tabakasının içerisine plasmonik nanoparçacıkların gömülebileceğini, aktif ince film tarafından daha fazla foton soğurulabileceğini ve böylece güneş hücrelerinin fotoakımının ve veriminin arttırabileceği sonucuna varmamızı sağlamıştır.

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

5.1. Sonuçlar

Bu doktora tez çalışmasında, CZTS güneş pillerinin üretimine geçmeden önce CZTS ince filme dayalı diyot yapıların elektriksel karakterizasyonlarının analizini ve yorumunu (diyotu oluşturan ince filmlerin morfolojik, optik ve kristal özelliklerine bağlı olarak da) daha iyi yapabilmek ve ifade edebilmek için PLD tekniği ile ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/ZnO/CZTS/Al, ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapıları üretilmiş ve karakterize edilmiştir.

İlk çalışma olarak, PLD sistemi ile oda sıcaklığında ITO/a-CZTS/ZnO1/Al ve ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapıları üretilmiştir. ITO/a-CZTS/ZnO1/Al yapısı, karanlık ortamda normal diyot davranışı sergilerken, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al yapısı tünel diyot davranışı göstermektedir. ITO/a-CZTS/ZnO1/Al diyotun ileri bias bölgesinde üç farklı idealite faktörü belirlenmiştir ve bu değerler yüksektir. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyot yapısının tünelleme davranışı, ZnO2 ince film içindeki Zn interstitial kusur bölgelerine ve oksijen boşluklarına dayandırılmaktadır. Bu kusurlar, ZnO2 ince film içinde ve deplasyon bölgesinde doping etkisi oluştururlar ve deplasyon genişliğini daraltırlar. Dolayısıyla, bu şartlar diyotun tünelleme davranışı yapmasına sebep olmaktadır. ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyotu, aydınlık ortamda fotovoltaik özellik göstermiştir. Bu diyotun elektriksel parametreleri, J_{sc}=0.051 mA/cm^2, V_{oc}=600 mV, FF=0.64 ve η=%0.02 olarak belirlenmiştir. J_{sc} parametresinin düşük değerde ve V_{oc} parametresinin yüksek değerde olması, a-CZTS ince filmin yüksek bant aralığına ve dar deplasyon bölgesine sahip olduğu gerçeğine dayandırılmaktadır. Özellikle, amorf yapıdaki a-CZTS ince film içinde yeniden birleşme merkezi olarak rol oynayan kusurlar ve SCR bölgesinde yetersiz yük toplanması, J_{sc} değerinin düşük olmasına yol açmaktadır.

375^{o}C sıcaklıkta tavlanan c-CZTS ince film, poli-kristal yapıya sahiptir. c-CZTS ve ZnO2 yarı-iletken ince filmler ile oluşturulmuş ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyotu, karanlık ortamda doğrultma davranışı sergilemiştir ve yarılogaritmik ileri bias bölgesinde 3 farklı idealite faktörüne sahip olup bu değerler ideal bir diyota göre yüksek bulunmuştur. ITO/c-CZTS/ZnO2/Al diyotunun aydınlık ortamdaki elektriksel

parametreleri, J_{sc}=0.024 mA/cm^2, V_{oc}=250 mV, FF=0.28 ve η=%0.002 olarak belirlenmiştir. Diyotun Jsc değeri oldukça düşüktür ve bu durum, ışığın doğrudan ITO üzerinden c-CZTS ince film içerisine difus etmesine dayandırılmaktadır. Aynı zamanda V_{oc} değerinde de azalma gözlemlenmiştir. c-CZTS ince film ile ITO tabakası arasındaki kontak direnci, c-CZTS ince filmin düşük bant aralığı ve tavlanan c-CZTS ince film içinde oluşabilecek pinholler ve çatlaklar, V_{oc} değerinin düşmesine sebep olurlar. J_{sc} ve V_{oc} değerlerindeki azalmadan dolayı, güç dönüşüm verimi (η) de oldukça düşüktür.

ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyotunun aydınlık ortamdaki elektriksel parametreleri, J_{sc}=3.6 mA/cm^2, V_{oc}=20 mV, FF=0.65 ve η=%0.06 değerlerine sahiptir. Jsc değeri, belirgin oranda yükseliş gösterirken Voc değeri oranı da önemli oranda düşüş kaydetmiştir. c-CZTS ince film tavlanıp kristal yapıya dönüşmesi ile ince film içerisindeki kusurların ve tuzakların (yeniden birleşme merkezleri) bir çoğu pasifleştirilmiştir ve dolayısıyla J_{sc} değeri artış göstermiştir. c-CZTS ince filmin 375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanması ile c-CZTS ince film büyük olasılıkla ZnO2 ince filmin içerisine difus eder ve gömülür. Böylece deplasyon bölgesi bozulur ve deplasyon bölgesinde birçok kusur ve tuzak bölgeleri oluşur. Bu durum, deplasyon bölgesinde sızıntı akımın oluşumuna ve shunt direci ile birlikte önemli oranda V_{oc} değerinin düşmesine sebep olur. Sonuç olarak, ITO/ZnO2/c-CZTS/Al diyotunun verimi, ITO/ZnO2/a-CZTS/Al diyotunun veriminin üç katına çıkmıştır. Ancak, üretilen tüm diyotların verimi halen düşüktür.

İkinci çalışma olarak, PLD tekniği ile ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapıları üretilmiştir. Ön çalışma olarak CZTS ince film oda sıcaklığındaki alt tabaka üzerine üretilmiş ve daha sonra 325^{o}C, 350^{o}C ve 375^{o}C sulfürizasyon sıcaklıklarında tavlanmışlardır. Oda sıcaklığında üretilen CZTS ince film amorf yapıda iken, tavlanan CZTS ince filmler poli-kristal yapıya dönüşmüşlerdir. 375^{o}C sulfürizasyon sıcaklığında tavlanan CTZS4 ince film, daha büyük parçacık boyutuna ve daha yoğun kristal piklerine sahip olmuştur. CdS ince filmler ise, oda sıcaklığındaki alt tabakanın üzerine 15, 20 ve 25 dk süre ile deposit edilmiştir. Tüm CdS ince filmler poli-kristal yapıdadırlar. CdS2 ve CdS3 ince filmleri daha yoğun kristal piklerine sahip iken, CdS1 ince film zayıf bir kristal yapı göstermiştir. 70 nm kalınlığa sahip CdS2 ince film, her iki diyot yapısında tampon tabaka olarak kullanılmıştır.

ITO/CZTS/CdS/Ag heteroeklem diyotun karanlık ortamda idealite faktörü, 5.8 olarak hesaplanmıştır. Ayrıca diyotun, aydınlık ortamda fotovoltaik özellik gösterdiği tespit edilmiştir. ITO/CZTS/CdS/Ag diyotu için J_{sc}, V_{oc}, FF ve η değerleri, sırasıyla 0.024 mA/cm^2, 350 mV, 0.30 ve %0.003 olarak belirlenmiştir. ITO/CdS/CZTS/Ag diyotu için üç faklı bölgede üç farklı idealite faktörü belirlenmiştir. Bu idealite faktörleri, 3.86, 8.89 ve 5.02 olarak hesaplanmıştır. Diyot, aydınlık ortamda fotovoltaik davranış göstermiş olup J_{sc}, V_{oc}, FF ve η elektriksel parametreleri, sırasıyla 0.041 mA/cm^2, 200 mV, 0.37 ve %0.0038 olarak belirlenmiştir. Her iki diyotun J_{sc} değerleri düşüktür. J_{sc} değerinin düşük olması, CZTS ince filmin tanecik sınır sayılarının yüksek olması ve bu sınırlar içerisinde saklanan tuzakların yeniden birleşme merkezi gibi davranmasına, polikristal yapıda ve Cu zengini olan CZTS ince film içinde kusur yapıların oluşmasına, düzenli bir deplasyon bölgesinin kurulamamasına ve bu deplasyon bölgesinde tuzakların meydana gelmesine ve yüksek seri dirence dayandığı yorumu yapılmıştır. Düşük V_{oc} değerine sebep olan faktörler ise, CZTS ince filmin düşük bant aralığı, kontakların ohmik olmayan davranışı, CZTS ve CdS ince filmlerin içerisinde pinhole ve çatlakların oluşumu, p-n heteroeklem arayüzeyinde kusurların ve tuzakların oluşumu ile sızıntı akımının meydana gelmesi olarak yorumlanmıştır.

ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapıları, ışığın ITO üzerinden hem CZTS soğurucu tabaka hem de CdS tampon tabaka içine difus etmesi ile fotovoltaik özellik göstermişlerdir. Dolayısıyla, PLD ile üretilen bu diyotlar, her iki yüzlerinin aydınlatılması durumunda, bifacial güneş pillerinin diyot yapıları gibi davranabileceklerdir. Ayrıca, diyotların J_{sc}, V_{oc} ve η değerleri arttırmak için bazı aşamaların gerçekleştirilmesi gerekmektedir. Bu aşamalar; ***i***- CZTS ince film, tanecik sınır sayılarının azaltılması ve içerisinde pinhol ve çatlakların oluşmaması için uygun sıcaklıkta tavlanmalı, ***ii***- Cihaz içerisinde sızıntı akımını önlemek için yüksek dirençli şeffaf oksit tabaka (i-ZnO) kullanmalı, ***iii***- CZTS ince filmin CdS ince film içerisine gömülmesini önlemek için, CdS ince film uygun sıcaklıkta tavlanmalı ve yüzey sertliği elde edilmeli, ***iv***- CZTS ve CdS ince filmler üretilirken ablate edilen CZTS ve CdS parçacıklarının alt tabakada bulunan ince filme zarar vermemesi ve ince film içerisinde kusur oluşturmaması için vakum çemberinin içerisine uygun basınçta Ar gazı verilmeli, biçiminde sıralanabilir.

ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/ZnO/CZTS/Al, ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapılarının temel özelliği, aydınlık ortamda ışığın p-tipi

soğurucu ve n-tipi tampon tabakaların üzerine geliyor olmasıdır. Her iki durum için diyotlar, foto elektrik özellik göstermektedir. Işığın doğrudan n-tipi tabaka üzerine gelmesi durumunda, deplasyon bölgesinde ve soğurucu tabaka içerisinde (deplasyon bölgesine yakın bölgesinde) yüksek sayıda foto uyarımlı yük taşıyıcılar meydana gelir. Bu durum J_{sc} değerin artmasına ve dolayısıyla η değerin yükselmesine sebep olur. Işık doğrudan p-tip soğurucu tabaka üzerine gelirse, foto uyarımlı azınlık yük taşıyıcıların birçoğu arka kontakta yeniden birleşmeye uğrar ve deplasyon bölgesine ulaşımları sınırlı kalır. Böylece, yük toplanması, Jsc ve η değerlerinde azalma meydana gelir. Ancak burada önemli nokta, ışığın doğrudan 700 nm kalınlığındaki p-tipi CZTS soğurucu tabaka üzerine gelmesine rağmen, ITO/CZTS/ZnO/Al ve ITO/CZTS/CdS/Ag diyotlarının foto elektrik özellik göstermesidir. Diyotların aydınlık ortamdaki ölçümleri için, solar simulator cihazımız sadece diyotun tek yönünden ışık vermektedir. Eğer üst taraftan da diyota ışık gönderilmiş olsa idi, diğer bir değişle diyotun her iki yönünden de ışık gönderilmiş olsa idi diyotlar iki yönlü güneş hücresi gibi davranabilecek ve yüksek J_{sc}, V_{oc}, FF ve η değerlerine ulaşabilecektirler.

Tez çalışmasında, ultra ince CZTS filmlere dayalı güneş pilleri için PLD tekniği ile Au/n-Si/p-CZTS/Ag ve Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş pilleri oluşturulmuştur. CZTS ultra ince filmler, kalınlığa ve sülfürizasyon tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilmişlerdir. CZTS ultra ince filmlerin kalınlığı artarken, filmleri oluşturan taneciklerin boyutu büyümüş ve kristal yapıları gelişmiştir. Ayrıca, kalınlık artışı ile birlikte CZTS ultra ince filmlerin soğurma oranları artmış ve bant aralıkları azalmıştır. Au/n-Si/p-CZTS/Al güneş pillerinde, 210 nm kalınlığındaki aktif tabaka ile üretilmiş CZTS3A güneş pili, en yüksek J_{sc} ve η değerlerini göstermiştir. Film kalınlığı 210 nm nin üzerine çıkınca CZTS ultra ince film içerisinde üretilen foto uyarımlı yük taşıyıcıların difusyon uzunluğu film kalınlığına kıyasla daha kısa kalır. Böylece, yük taşıyıcıların deplasyon bölgesinin sınırlarında ve kontak bölgeleri üzerinde toplanma miktarı azalır. 242 nm ve 313 nm kalınlığındaki CZTS ultra ince filmler ile üretilmiş CZTS4A ve CZTS5A güneş pilleri için, J_{sc} ve η değerleri azalmıştır. Tavlama sıcaklığı 350^{o}C den 375^{o}C seviyelerine çıktığında, tanecik boyutu artmış ve kristal yapısı gelişmiştir. Tavlama sıcaklığı 375^{o}C sıcaklık değerini aştığında ise, tanecik boyutu küçülmüş ve kristal yapısı bir miktar azalmıştır. Bu morfolojik değişime göre, 375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmış CZTS güneş pili, yüksek J_{sc} ve η değerlerini göstermektedir. Ayrıca, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş pilinin J_{sc}, V_{oc} ve η değerleri, Au/n-

Si/p-CZTS/Ag güneş pili yapısından daha yüksek değerdedirler. Al metalin iş fonksiyonu (4.06 eV), Au metalin iş fonksiyonunkinden (5.1 eV) daha küçüktür. Al metalinin n-tipi Si yarı-iletkeni için oluşturduğu kontak direnci ve bariyer yüksekliği, Au metalininkinden daha düşüktür. Böylece, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş pilinin seri direnci azalmış, CTZS ultra ince filmin kalınlığına ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilmiş Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş pillerinin J_{sc}, V_{oc} ve η değerleri artmıştır. Ayrıca, Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş pillerinin elektriksel parametrelerinin ince film kalınlığına ve sıcaklığa bağlı değişimleri Au/n-Si/p-CZTS/Ag güneş pillerinkine benzer bir şekilde meydana gelmiştir. Bu çalışmada, üretilen Al/n-Si/p-CZTS/Ag güneş pili ile ulaşılan en yüksek %2.95 güç dönüşüm verimi, literatürde PLD ile üretilmiş n-Si/p-CZTS heteroeklem güneş pilinin verimin değerinden daha yüksek bir değer olarak gerçekleşmiş bulunmaktadır. Ulaşılan bu verim değeri, atılacak iki adımla daha da iyileştirilebilir:

Tez çalışması içerisinde, PLD sistemi ile, Ar gaz basıncına bağlı olarak Au ve Ag nanoparçacık ince filmler ile laser enerjisine bağlı olarak Ag nanoparçacık ince film üretilmiştir. Ar gaz basıncının azalması ile plazma bulutu genişlemiş ve alt tabakaya ulaşan Au ve Ag nanoparçacıkların sayısı artmıştır. Düşük gaz basıncındaki Ar gazının yavaşlatıcı etkisi olmadığı için alt tabaka üzerindeki Au ve Ag nanoparçacıkların enerjisi de yüksek değerdedir. Enerjik ve sayıca yüksek yoğunluktaki nanoparçacıklar birbirleri ile uyumlu birleşmeleri sonucunda büyük boyutta ve birbirine çok yakın parçacık oluşumları sağlanmıştır. Dolayısıyla, Ar gaz basıncının azalması ile Au ve Ag nanoparçacıkların büyük boyutta olmaları ve bu parçacıklar arası oluşan yakın alan etkileşimleri sonucunda, plasmonik nanoparçacıkların LSPR piki uzun dalgaboyu bölgesine doğru kaymıştır. PLD sisteminin gaz basıncının kontrolü ile plasmonik nanoparçacıkların LSPR pikinin konumunun kontrolü sağlanmıştır.

PLD tekniğinin laser puls enerjisini artırarak, Ag hedef malzemeden daha fazla parçacık ablasyonu sağlanmış ve deposizasyon oranı arttırılmıştır. Artan laser enerjisi ile alt tabakaya ulaşan parçacıklar, yüksek alt tabaka sıcaklığında olduğu gibi yüksek enerjide olup çevredeki yakın adatomlara hızlı bir şekilde difus ederek birbirleri ile birleşmişler ve büyük boyutta parçacıklar oluşturmuşlardır. Deposizasyon oranının artması ile alt tabaka üzerinde biriken parçacıkların sayısı da artmış ve parçacıklar arası mesafe azalmıştır. Dolayısıyla, laser enerjisinin artması sonucunda, büyük parçacık

boyutuna ve parçacıklar arası yakın alan etkileşmesine dayalı olarak plasmonik Ag nanoparçacık ince filmin LSPR piki uzun dalga boyu bölgesine kaydırılmıştır.

Yukarıda yapılan çalışmalar, PLD tekniğinin sahip olduğu arka plan gaz basıncı ve laser enerji parametrelerinin kontrolü ile plasmonik nanoparçacıkların LSPR piklerinin istenilen dalga boyu bölgesine doğru kaydırılabileceğini göstermiştir. Güneş hücrelerinde kullanılan tüm soğurucu tabakaların ortak özelliği, NIR ve IR bölgelerinde düşük oranda foton soğurumuna sahip olmasıdır. Özellikle, soğurucu tabakaların ultra ince kalınlıkta olması durumunda bu foton soğurma miktarı daha da düşecektir. Plasmonik nanoparçacıkların, p-tipi yarı-iletken ince filmin içine gömülmesi sonucunda nanoparçacıkların LSPR etkisi ile soğurucu yarı-iletken içerisinde daha fazla foton soğurulacak ve foton yolu arttırılabilecektir. Soğurucu yarı-iletkenin zayıf soğurduğu dalga boyu bölgesi üzerinde PLD parametrelerinin kontrolü ile LSPR piki elde edilebilecek ve yarı-iletken tarafından yüksek oranda foton soğurulması sağlanacaktır. Böylece, güneş pilin fotoakımı arttırılarak güç dönüşüm verimine katkı yapılacaktır.

Tezin son bölümünde, PLD tekniği kullanarak, Au/Si/CZTS/Ag ve Au/Si/plasmonik-CZTS/Ag güneş pilleri üretilmiştir. Aktif tabaka olarak sırasıyla 61 nm, 112 nm ve 210 nm kalınlığındaki CZTS1, CZTS2 ve CZTS3 ultra ince filmler büyütülmüştür. CZTS1 ve CZTS2 ultra ince filmlerin içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile oluşan CZTS1P ve CZTS2P ultra ince filmlerin kalınlıkları sırasıyla 95 nm ve 151 nm civarındadır. CZTS1 ultra ince film tarafından oluşturulan CZTS1-A güneş pili, en düşük J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerine sahiptir. CZTS ultra ince filmlerin kalınlığı arttırıldığında, kristal yapıları gelişmiş ve daha fazla foton soğurma eğilimine girmişlerdir. Aktif tabakanın kalınlığının artması ile birlikte CZTS güneş pillerinin J_{sc} ve η değerleri de yükselmiştir. Ayrıca, PLD tekniği ile CZTS1 ve CZTS2 ultra ince filmlerin içerisine plasmonik Au nanoparçacıkların gömülmesi ile, bu CZTS ultra ince filmlerin içerisinde fotonların tuzaklanması ve daha fazla fotonun soğurulması sağlanmıştır. Au nanoparçacıkların içerisinde gömülü olduğu CZTS1P-A ve CZTS2P-A güneş pillerinin fotoakım, J_{sc} ve V_{oc} değerleri CZTS1-A ve CZTS2-A güneş pillerine kıyasla daha yüksek bulunmuştur. 151 nm kalınlığındaki CZTS2P ultra ince film ile üretilmiş CZTS2P-A güneş pili, 210 nm kalınlığındaki CZTS3 ultra ince film ile oluşmuş CZTS3-A güneş piline kıyasla daha yüksek J_{sc}, V_{oc} ve η değerlerine ulaşmıştır. Sonuç olarak, CZTS ultra ince film kalınlığını artırmadan ince film içerisine Au nanoparçacıkların gömülmesi ile CZTS güneş pillerinin foto akımı ve güç dönüşüm

verimi arttırılabilmektedir. Bu çalışma, tüm ultra ince film güneş pillerinin aktif tabakasının içerisine plasmonik nanoparçacıkların gömülebileceğini, aktif ince film tarafından daha fazla foton soğurulabileceğini ve böylece güneş pillerinin fotoakımının ve veriminin arttırabileceğini ön görmektedir.

5.2 Öneriler

Bu tez çalışmasında üretilen ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/ZnO/CZTS/Al, ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapılarında kullanılan CdS ve ZnO tampon tabakalara herhangi bir sıcaklık uygulaması yapılmamıştır. Dolayısıyla, CdS ve ZnO ince filmleri oluşturan tanecik boyutlarının küçük olması ile kristal yapıları bir miktar zayıf kalmıştır. Bu durum, kendi üzerlerinden yük taşıyıcı geçişlerini sınırlamaktadır. *CdS ve ZnO ince filmlerin belirli bir alt tabaka sıcaklığında üretilmesi yada tavlanması* ile ince filmlerin tanecik boyutları büyümekte, kusurlar pasifleştirilebilmekte ve deplasyon bölgesine yük geçişleri arttırılabilmektedir. Ayrıca, sıcaklık işlemine maruz bırakılan bu ince filmlerin yüzey sertliği de bir miktar artmaktadır. Böylece, kendi üzerlerine PLD ile CZTS ince filmleri deposit edilirken ya da CZTS ince film deposit edildikten sonra sülfürizasyon sıcaklığında tavlanırken, CZTS ince filmin CdS ve ZnO ince film içerisine gömülmesi engellenebilmektedir. Bu diyot yapılar CZTS ince film 375^{o}C sülfürizasyon sıcaklığında tavlanmıştır. Sülfürizasyon sıcaklığı daha yüksek değerlere çıkarılarak CZTS ince filmi oluşturan taneciklerin boyutu arttırılabilir ve tanecik sınır sayıları azaltılabilir. Böylece, tanecik sınırları içerisindeki tuzaklar pasifleştirilerek azınlık yük taşıyıcıların yaşam ömrü artırılır ve deplasyon bölgesinin sınırlarında yük toplanması, J_{sc}, V_{oc}, FF ve η değerlerinde artış sağlanır.

CdS ince film, CZTS ince filmin üzerine PLD ile yüksek enerjilerde deposit edildiği için CdS ince filmin türleri CZTS ince film içerisine difus ederek kusur yapıları ve safsızlık oluşturabilirler. Bu problemin önüne geçebilmek adına, ablate edilen CdS parçacıklarının hızını yavaşlatmak için vakum ortamına Ar gazı verilmiştir ve bir ambient Ar arkaplan basıncı oluşturulmuştur. Böylece, CdS parçacıkları alt tabaka üzerine daha düşük kinetik enerjilerle ulaşmış/deposit edilebilmiştir ve, bu yolla, CZTS ince film içerisine girişleri kısmen engellenebildiği ortaya konmuştur. Buna ilave

olarak, CdS ince film, Kimyasal Banyo Deposizasyon (CBD) tekniği ile üretilerek alt tabakadaki CZTS ince filme zarar vermesi de engellenebilir.

ITO/CZTS/ZnO/Al, ITO/ZnO/CZTS/Al, ITO/CZTS/CdS/Ag ve ITO/CdS/CZTS/Ag diyot yapılarında tampon tabakalar ile üst kontak arasında meydana gelebilecek sızıntı akımını önlemek için bu iki tabaka arasında yüksek dirençli i-ZnO ince film üretilmelidir. CdS ve ZnO ince film içinde oluşabilecek pinhole ya da çatlaklardan dolayı cihaz içinde sızıntı akımı oluşabilmektedir. Bu noktada i-ZnO ince film bu sızıntı akımın doğrudan üst kontak bölgesine geçişini engellemektedir. Ek olarak üst kontağın CdS ve ZnO ince film üzerine deposit edilirken bu ince filmlerin zarar görmesini de önleyecektir.

Diyotlarda kullanılan Al ve Ag metal kontaklar iş fonksiyonlarına bağlı olarak temas ettikleri CZTS ve CdS ince filmler için ideal bir ohmik davranış sergileyememektedir. Yarıiletken ince filmler ile shottky bariyer oluşturarak ve kontak direnci oluşturarak seri direncin yüksek olmasına yol açmaktadırlar. Dolayısıyla, bu ince filmler için daha ideal iş fonksiyonuna sahip metal kontaklar kullanılmalıdır. Örneğin, p tipi CZTS ince film için Mo, Au, Cr, Ni, Pt gibi metal kontaklar, n tipi CdS ince film için Al, Ti metal kontakların kullanılması durumunda, kontak direnç ile birlikte seri direnç azalma gerçekleşecektir. Bu durum diyotların performansını olumlu yönde etkileyecektir.

CZTS ultra ince filmlerin kalınlığına ve sülfürüzasyon tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilen CZTS güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimini artırmak için bazı işlem adımları atılabilir: ***i-*** CZTS ultra ince filmlerin daha ideal morfolojik ve kristal yapıya sahip olması için bu ince filmler daha ideal sıcaklıkta ve uygun miktarda sülfür tozu ile tavlanmalıdır. Ayrıca, quartz tüp fırının içine Ar gazı vererek daha ideal bir sülfürizasyon basıncı sağlanmalıdır. Böylece, CZTS ultra ince filmlerin içinde pinhol ve çatlak oluşumlarının engellenmesinin yanı sıra tavlama esnasında enerjik atomların daha kararlı bölgeleri doldurarak uygun doğrultuda yönelmeleri sağlanır. Sonuç olarak, CZTS ultra ince filmlerin morfolojik ve kristal yapılarında iyileşme sağlanarak güneş hücrelerin performansları iyileştirilir. ***ii-*** Grid kontak olarak kullanılan Ag kontaklar iş fonksiyonlarına bağlı olarak CZTS ultra ince filmler için ohmik davranış sergileyememektedir. CZTS ultra ince filmler için Au, Cr, Mo, Ni, Cr, Pt gibi metal kontaklar kullanılarak daha ideal bir ohmik davranış oluşturulabilir ve seri dirençte

düşüş gerçekleştirilebilir. Bu bağlamda, CZTS güneş hücrelerin güç dönüşüm verimlerinde artış sağlanabilecektir. ***iii-*** CZTS hedef malzeme çok düşük enerji ile ablate edildiği için CZTS ultra ince filmler Sn ve Zn zengini olarak üretildiler. CZTS nin ablate edilmesi sırasında, laser parametreleri (laser dalga boyu, enerji ve dolayısıyla akı, tekrarlama oranı) daha uygun değerlerde ayarlanırsa, daha stokiyometrik yapıda CZTS ultra ince filmler üretilebilir. Böylece, CZTS ultra ince filmlerin içinde istenmeyen kusur yapıların oluşması önlenir ve daha güçlü bir kristal yapıda CZTS ultra ince filmler büyütülür. Bu durum, CZTS güneş hücrelerin performansını iyileştirecektir.

Plasmonik CZTS ultra ince filmlerin üretiminde, CZTS ultra ince filmin içine PLD ile Au nanoparçacıklar gömülmüştür. NIR ve IR bölgesine zayıf soğuruma sahip CZTS ultra ince film, Au nanoparçacıkların LSPR etkisi ile CTZS ultra ince film NIR bölgesinde foton soğurumu gerçekleştirmiştir ve bu durum güneş hücresinin performansını artırmıştır. Bu bağlamda, bazı işlem adımların gerçekleştirilmesi ile cihaz performansı artırılabilir: ***i-*** Laser puls sayısı, laser akısı ve alt tabaka sıcaklığının artırılması ile Au nanoparçacaıkların boyutu büyür ve parçacıklar arası mesafe azalır. Böylece, Au nanoparçacıkların LSPR pikinin IR bölgesine kayması ve LSPR pikin yoğunluğunun artması sağlanır. Au nanoparçacıkların gösterdikleri bu optik değişimin etkisi ile CZTS ultra ince film tarafından IR bölgesinde daha yüksek yoğunlukta foton soğurumu gerçekleştirilir ve CZTS güneş hücresinin J_{sc} ve η değeri artırılır. ***ii-*** CZTS ultra ince film içerisine Au nanoparçacıkların yerine Ag nanoparçacıklar gömülebilir. Ag nanoparçacıkların LSPR pikinin yoğunluğu Au nanoparçacıklara kıyasla daha yüksek değerlerde elde edilmiştir. Ag nanoparçacıkların yüksek yoğunlukta LSPR pikinin etkisi ile CZTS ultra ince filmlerin daha yüksek miktarda foton soğurması sağlanır. Bu durum, CZTS güneş hücresinin fotoakımının, J_{sc} ve η değerini artışını sağlar. ***iii-*** Au ve Ag nanoparçacıklar alaşımlı (alloy) biçimde CZTS ultra ince film içerisine gömülebilir. Au-Ag alaşımlı nanoparçacıklar daha geniş spektral bölgede LSPR bandı oluşturarak, CZTS ultra ince filmin geniş dalga boyu bölgesinde (örneğin UV-NIR dalga boyu aralığında) foton soğurması sağlanabilir. Bu noktada, CZTS güneş hücresinin fotoakıma bağlı olarak performansı artırılır.

KAYNAKLAR

A.El kissani*1, A. A., L. Nkhaili1, K. El assali1, A. Outzourhit1, 2016, CU2ZNSNS4 THIN FILM SOLAR CELLS PRODUCED VIA SOL GEL WITHOUT.

Abusnina, M., 2016, Synthesis and characterization of kesterite Cu2ZnSnS4 (CZTS) thin films for solar cell application.

Afify, H., El-Hefnawi, S., Eliwa, A., Abdel-Naby, M. ve Ahmed, N., 2005, Realization and characterization of ZnO/n-Si solar cells by spray pyrolysis, *Egypt. J. Solids*, 28 (2), 243-254.

Ahmed, S., Reuter, K. B., Gunawan, O., Guo, L., Romankiw, L. T. ve Deligianni, H., 2012, A high efficiency electrodeposited Cu2ZnSnS4 solar cell, *Advanced Energy Materials*, 2 (2), 253-259.

Aizawa, T., Tanaka, K., Tagami, K. ve Uchiki, H., 2013, Investigation of ZnO: Al window layer of Cu2ZnSnS4 thin film solar cells prepared by non-vacuum processing, *physica status solidi c*, 10 (7-8), 1050-1054.

Akpa, O., Shoieb, S., Thompson, T., Isaacs-Smith, T., Anderson, P., Seraphin, S. ve Das, K., 2010, Chalcopyrite/Si Heterojunctions for Photovoltaic Applications, *Journal of Electronic Materials*, 39 (11), 2462-2466.

Al-Kinany, M., Al-Dahash, G. A. ve Al-Shahban, J., 2015, Effect of laser Fluence Energy on Morphological, Structural and Optical Properties of Gold and Silver Thin Films Prepared by Laser Deposition Method, *Engineering and Technology Journal*, 33 (9 Part (B) Scientific), 1561-1570.

Altamura, G., Grenet, L., Roger, C., Roux, F., Reita, V., Fillon, R., Fournier, H., Perraud, S. ve Mariette, H., 2014, Alternative back contacts in kesterite Cu2ZnSn (S1-xSex) 4 thin film solar cells, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 6 (1), 011401.

Ananthoju, B., Mopurisetty, S. M., Tyagi, H., Bahadur, D., Medhekar, N., Ganguly, S. ve Aslam, M., 2015, Efficiency enhancement in Cu2ZnSnS4 solar cells with silica nanoparticles embedded in absorber layer, *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 1-5.

Andrade-Arvizu, J. A., Courel-Piedrahita, M. ve Vigil-Galán, O., 2015, SnS-based thin film solar cells: perspectives over the last 25 years, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26 (7), 4541-4556.

Ang, Y. ve Yung, L., 2014, Toehold-mediated internal control to probe the near-field interaction between the metallic nanoparticle and the fluorophore, *Nanoscale*, 6 (21), 12515-12523.

Arbouz, H., Aissat, A. ve Vilcot, J., 2017, Simulation and optimization of CdS-n/Cu2ZnSnS4 structure for solar cell applications, *International Journal of Hydrogen Energy*, 42 (13), 8827-8832.

Atay, T., Song, J.-H. ve Nurmikko, A. V., 2004, Strongly interacting plasmon nanoparticle pairs: from dipole− dipole interaction to conductively coupled regime, *Nano letters*, 4 (9), 1627-1631.

Aydoğan, Ş., Çınar, K., Asıl, H., Coşkun, C. ve Türüt, A., 2009, Electrical characterization of Au/n-ZnO Schottky contacts on n-Si, *Journal of Alloys and Compounds*, 476 (1-2), 913-918.

Ayyildiz, E., Lu, C. N. ve Türüt, A., 2002, The determination of the interface-state density distribution from the capacitance-frequency measurements in Au/n-Si Schottky barrier diodes, *Journal of Electronic Materials*, 31 (2), 119-123.

Beck, F., Verhagen, E., Mokkapati, S., Polman, A. ve Catchpole, K., 2011, Resonant SPP modes supported by discrete metal nanoparticles on high-index substrates, *Optics Express*, 19 (102), A146-A156.

Bedia, F., Bedia, A. ve Benyoucef, B., 2013, Electrical properties of ZnO/p-Si heterojunction for solar cell application, *International Journal of Materials Engineering*, 3 (4), 59-65.

Bhattacharya, D., Mansingh, A. ve Swarup, P., 1986, Dependence of series resistance on operating current in pn junction solar cells, *Solar Cells*, 18 (2), 153-162.

Bora, D. K., Braun, A., Erat, S., Safonova, O., Graule, T. ve Constable, E. C., 2012, Evolution of structural properties of iron oxide nano particles during temperature treatment from 250 C–900 C: X-ray diffraction and Fe K-shell pre-edge X-ray absorption study, *Current applied physics*, 12 (3), 817-825.

BOSSON, C., 2018, Understanding Cu2ZnSnS4 as a Photovoltaic Absorber for the Future of Solar Electricity, *Durham University*.

Bouchama, I. ve Ali-Saoucha, S., 2017, Effect of wide band-gap TCO properties on the bifacial CZTS thin-films solar cells performances, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 144, 370-377.

Bouhtiyya, S. ve Roué, L., 2008, On the characteristics of Pd thin films prepared by pulsed laser deposition under different helium pressures, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (12), 2912-2920.

Boulais, E., Lachaine, R., Hatef, A. ve Meunier, M., 2013, Plasmonics for pulsed-laser cell nanosurgery: Fundamentals and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 17, 26-49.

Boulder, 2004, Metal-Semicond. Junctions. https://ecee.colorado.edu/~bart/book/book/chapter3/ch3_2.htm.

Bourdais, S., Choné, C., Delatouche, B., Jacob, A., Larramona, G., Moisan, C., Lafond, A., Donatini, F., Rey, G. ve Siebentritt, S., 2016, Is the Cu/Zn disorder the main culprit for the voltage deficit in kesterite solar cells?, *Advanced Energy Materials*, 6 (12), 1502276.

Boutebakh, F., Zeggar, M. L., Attaf, N. ve Aida, M., 2017a, Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction, *Optik*, 144, 180-190.

Boutebakh, F., Zeggar, M. L., Attaf, N. ve Aida, M., 2017b, Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 144, 180-190.

Boutebakh, F., Batibay, D., Aida, M., Ocak, Y. ve Attaf, N., 2018, Thermal sulfurization effect on sprayed CZTS thin filmsproperties and CZTS/CdS solar cells performances, *Materials Research Express*, 5 (1), 015511.

BOZKAPLAN, C., Ag/ZnO/p–Si YAPISININ ELEKTRİKSEL KARAKTERİZASYONU.

Breitenstein, O., Bauer, J., Altermatt, P. P. ve Ramspeck, K., 2010, Influence of defects on solar cell characteristics, *Solid State Phenomena*, 1-10.

Bwamba Jonah, A., Alu Noble, A. K. K., Abdullahi Zakari, I. U. U., Egba Augustine, C. ve Oberafo Anthony, A., 2014, Characterization of CZTS absorbent material prepared by field-assisted spray pyrolysis, *American Journal of Materials Science*, 4 (3), 127-132.

Camara, S. M., Wang, L. ve Zhang, X., 2013, Easy hydrothermal preparation of Cu2ZnSnS4 (CZTS) nanoparticles for solar cell application, *Nanotechnology*, 24 (49), 495401.

Cazzaniga, A., Crovetto, A., Yan, C., Sun, K., Hao, X., Estelrich, J. R., Canulescu, S., Stamate, E., Pryds, N. ve Hansen, O., 2017, Ultra-thin Cu2ZnSnS4 solar cell by pulsed laser deposition, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 166, 91-99.

Cazzaniga, A. C., Schou, J., Pryds, N. ve Petersen, P. M., 2016, Fabrication of thin film CZTS solar cells with Pulsed Laser Deposition, *Technical University of Denmark (DTU)*.

Chakrabarti, P., Gawarikar, A., Mehta, V. ve Garg, D., 2006, Effect of trap-assisted tunneling (TAT) on the performance of homojunction mid-infrared photodetectors based on InAsSb, *Journal of Microwaves, Optoelectronics and Electromagnetic Applications (JMOe)*, 5 (1), 1-14.

Chawla, V., 2011, A study of CZTS thin films for solar cell applications, *Stanford University*.

Chelvanathan, P., Hossain, M. I., Husna, J., Alghoul, M., Sopian, K. ve Amin, N., 2012, Effects of transition metal dichalcogenide molybdenum disulfide layer formation in copper–zinc–tin–sulfur solar cells from numerical analysis, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (10S), 10NC32.

Chen, C.-Y., Aprillia, B. S., Chen, W.-C., Teng, Y.-C., Chiu, C.-Y., Chen, R.-S., Hwang, J.-S., Chen, K.-H. ve Chen, L.-C., 2018, Above 10% efficiency earth-abundant Cu2ZnSn (S, Se) 4 solar cells by introducing alkali metal fluoride nanolayers as electron-selective contacts, *Nano Energy*, 51, 597-603.

Chen, G., Wang, W., Chen, S., Whang, Z., Huang, Z., Zhang, B. ve Kong, X., 2017, Bandgap engineering of Cu2ZnSn1-xGexS (e) 4 by adjusting Sn-Ge ratios for almost full solar spectrum absorption, *Journal of Alloys and Compounds*, 718, 236-245.

Chen, L. ve Park, C., 2017, Effects of annealing temperature on Cu 2 ZnSnS 4 (CZTS) films formed by electrospray technique, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 34 (4), 1187-1191.

Chen, P., Ma, X., Li, D., Zhang, Y. ve Yang, D., 2009, Electrically pumped ultraviolet random lasing from ZnO-based metal-insulator-semiconductor devices: dependence on carrier transport, *Optics Express*, 17 (6), 4712-4717.

Chen, S.-C., Wu, K.-H., Li, J.-X., Yabushita, A., Tang, S.-H., Luo, C. W., Juang, J.-Y., Kuo, H.-C. ve Chueh, Y.-L., 2015, In-situ probing plasmonic energy transfer in Cu (In, Ga) Se 2 solar cells by ultrabroadband femtosecond pump-probe spectroscopy, *Scientific reports*, 5, 18354.

Chen, S., Gong, X., Walsh, A. ve Wei, S.-H., 2010a, Defect physics of the kesterite thin-film solar cell absorber Cu 2 ZnSnS 4, *Applied Physics Letters*, 96 (2), 021902.

Chen, S., Yang, J.-H., Gong, X.-G., Walsh, A. ve Wei, S.-H., 2010b, Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor Cu 2 ZnSnS 4, *Physical Review B*, 81 (24), 245204.

Chen, S., Gong, X.-G., Walsh, A. ve Wei, S.-H., 2011, Structural, Electronic and Defect Properties of Cu 2 ZnSn (S, Se) 4 Alloys, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1370.

Chen, S., Walsh, A., Gong, X. G. ve Wei, S. H., 2013, Classification of lattice defects in the kesterite Cu2ZnSnS4 and Cu2ZnSnSe4 earth-abundant solar cell absorbers, *Advanced Materials*, 25 (11), 1522-1539.

Chen, S. C., Chen, Y. J., Chen, W. T., Yen, Y. T., Kao, T. S., Chuang, T. Y., ... & Charlton, M. D. , 2014, Toward omnidirectional light absorption by plasmonic effect for high-efficiency flexible nonvacuum Cu (In, Ga) Se2 thin film solar cells. . ACS nano, 8(9), 9341-9348.

Chopra, K., Paulson, P. ve Dutta, V., 2004, Thin-film solar cells: an overview, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12 (2-3), 69-92.

Chu, T. C., Liu, W.-C. ve Tsai, D. P., 2005, Size effects of localized surface plasmon induced by embedded silver nanoparticles in near-field optical disk, *PIERS Online*, 1 (4), 437-440.

Chuang, M.-Y., Chen, Y.-C., Su, Y.-K., Hsiao, C.-H., Huang, C.-S., Tsai, J.-J. ve Yu, H.-C., 2014, Negative differential resistance behavior and memory effect in laterally bridged ZnO nanorods grown by hydrothermal method, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (8), 5432-5438.

Crovetto, A. ve Hansen, O., 2017, What is the band alignment of Cu2ZnSn (S, Se) 4 solar cells?, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 169, 177-194.

Cui, S., 2016, https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Semiconductors/Metal-Semiconductors_Contacts.

D'Andrea, C., Neri, F., Ossi, P., Santo, N. ve Trusso, S., 2011, Synthesis by pulsed laser ablation in Ar and SERS activity of silver thin films with controlled nanostructure, *Laser Physics*, 21 (4), 818-822.

Dai, P., Shen, X., Lin, Z., Feng, Z., Xu, H. ve Zhan, J., 2010, Band-gap tunable (Cu2Sn) x/3 Zn 1− x S nanoparticles for solar cells, *Chemical Communications*, 46 (31), 5749-5751.

Dalapati, G. K., Zhuk, S., Masudy-Panah, S., Kushwaha, A., Seng, H. L., Chellappan, V., Suresh, V., Su, Z., Batabyal, S. K. ve Tan, C. C., 2017, Impact of molybdenum out diffusion and interface quality on the performance of sputter grown CZTS based solar cells, *Scientific reports*, 7 (1), 1350.

Dasgupta, U., Saha, S. K. ve Pal, A. J., 2015, Plasmonic effect in pn-junction solar cells based on layers of semiconductor nanocrystals: Where to introduce metal nanoparticles?, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 136, 106-112.

Đekić, M., Fetić, A. S., Hrvat, K. ve Lozančić, M., 2017, Influence of deposition parameters on pulsed laser deposition of K0. 3MoO3 thin films, *Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina*, 48 (1), 1.

Denhoff, M. ve Drolet, N., 2009, The effect of the front contact sheet resistance on solar cell performance, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (9), 1499-1506.

Dhakal, T. P., Peng, C. Y., Tobias, R. R., Dasharathy, R. ve Westgate, C. R., 2014, Characterization of a CZTS thin film solar cell grown by sputtering method, *Solar Energy*, 100, 23-30.

Dikovska, A. O., Atanasov, P., Vasilev, C., Dimitrov, I. ve Stoyanchov, T., 2005, Thin ZnO films produced by pulsed laser deposition, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7 (30), 1329-1334.

Diwakar, P. K., Harilal, S. S., LaHaye, N. L., Hassanein, A. ve Kulkarni, P., 2013, The influence of laser pulse duration and energy on ICP-MS signal intensity, elemental fractionation, and particle size distribution in NIR fs-LA-ICP-MS, *Journal of analytical atomic spectrometry*, 28 (9), 1420-1429.

Dolbec, R., Irissou, E., Chaker, M., Guay, D., Rosei, F. ve El Khakani, M., 2004, Growth dynamics of pulsed laser deposited Pt nanoparticles on highly oriented pyrolitic graphite substrates, *Physical Review B*, 70 (20), 201406.

Dorranian, D., Afshar, S. A. A., Tahmasebi, N. ve Eskandari, A. F., 2014, Effect of laser pulse energy on the characteristics of Cu nanoparticles produced by laser ablation method in acetone, *Journal of Cluster Science*, 25 (4), 1147-1156.

Durose, K., Asher, S. E., Jaegermann, W., Levi, D., McCandless, B. E., Metzger, W., Moutinho, H., Paulson, P., Perkins, C. L. ve Sites, J. R., 2004, Physical

characterization of thin-film solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 12 (2-3), 177-217.

Eason, R., 2007, Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials, John Wiley & Sons, p.

Egerton, R. F., 2005, Physical principles of electron microscopy, Springer, p.

Elhmaidi, Z. O., Pandiyan, R., Abd-Lefdil, M. ve El Khakani, M. A., 2016, Pulsed laser deposition of CZTS thin films, their thermal annealing and integration into n-Si/CZTS photovoltaic devices, *2016 International Renewable and Sustainable Energy Conference (IRSEC)*, 130-135.

Espindola-Rodriguez, M., Sylla, D., Sánchez, Y., Oliva, F., Grini, S., Neuschitzer, M., Vines, L., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E. ve Placidi, M., 2017, Bifacial kesterite solar cells on FTO substrates, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 5 (12), 11516-11524.

Eustis, S. ve El-Sayed, M. A., 2006, Why gold nanoparticles are more precious than pretty gold: noble metal surface plasmon resonance and its enhancement of the radiative and nonradiative properties of nanocrystals of different shapes, *Chemical society reviews*, 35 (3), 209-217.

Evans, R. L., 2007, Fueling our future: an introduction to sustainable energy, Cambridge University Press, p.

Fang, Y., Li, J., Chen, Y., Zhang, W. ve Jia, C., 2017, Magnetic field-induced bipolar resistive switching and negative differential resistance in (110) SrTiO3: Nb/ZnO heterojunctions, *Physica B: Condensed Matter*, 521, 69-72.

Farinella, M., Livreri, P., Piazza, S., Sunseri, C. ve Inguanta, R., 2015, One-Step Electrodeposition of CZTS for Solar Cell Absorber Layer, In: Electroplating of Nanostructures, Eds: IntechOpen, p.

Fazio, E., Neri, F., Ossi, P., Santo, N. ve Trusso, S., 2009, Ag nanocluster synthesis by laser ablation in Ar atmosphere: A plume dynamics analysis, *Laser and Particle Beams*, 27 (2), 281-290.

Feitosa, A., Miranda, M., Sasaki, J. ve Araujo-Silva, M., 2004, A new route for preparing CdS thin films by chemical bath deposition using EDTA as ligand, *Brazilian Journal of Physics*, 34 (2B), 656-658.

Feng, W., Han, J., Ge, J., Peng, X., Liu, Y., Jian, Y., Yuan, L., Xiong, X., Cha, L. ve Liao, C., 2017, Influence of annealing temperature on CZTS thin film surface properties, *Journal of Electronic Materials*, 46 (1), 288-295.

Fernandes, P., Salomé, P., Da Cunha, A. ve Schubert, B.-A., 2011, Cu2ZnSnS4 solar cells prepared with sulphurized dc-sputtered stacked metallic precursors, *Thin Solid Films*, 519 (21), 7382-7385.

Fraas, L. M. ve Partain, L. D., 2010, Solar cells and their applications, John Wiley & Sons, p.

García, M. A., 2011, Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 44 (28), 283001.

Gaury, B. ve Haney, P. M., 2016, Charged grain boundaries reduce the open-circuit voltage of polycrystalline solar cells—An analytical description, *Journal of Applied Physics*, 120 (23), 234503.

Ge, J., Chu, J., Jiang, J., Yan, Y. ve Yang, P., 2014, Characteristics of In-substituted CZTS thin film and bifacial solar cell, *ACS applied materials & interfaces*, 6 (23), 21118-21130.

Ge, J., Yu, Y., Ke, W., Li, J., Tan, X., Wang, Z., Chu, J. ve Yan, Y., 2016, Improved Performance of Electroplated CZTS Thin-Film Solar Cells with Bifacial Configuration, *ChemSusChem*, 9 (16), 2149-2158.

Gezgin, S. Y., Kılıç, H. Ş., Kepceoğlu, A., Bayır, S., Nalbantoğlu, İ. E. ve Toprak, A., 2016, Plasmonic tuning of gold doped thin films for layers of photovoltaic devices, *AIP Conference Proceedings*, 200013.

Gezgin, S. Y., Kepceoğlu, A. ve Kılıç, H. Ş., 2017, An investigation of localised surface plasmon resonance (LSPR) of Ag nanoparticles produced by pulsed laser deposition (PLD) technique, *AIP Conference Proceedings*, 030019.

Ghosh, S. K. ve Pal, T., 2007, Interparticle coupling effect on the surface plasmon resonance of gold nanoparticles: from theory to applications, *Chemical reviews*, 107 (11), 4797-4862.

Ghoshal, A., 2010, Plasmon enhanced near-field Interactions in surface coupled nanoparticle arrays for integrated nanophotonic devices.

Goetzberger, A., Voß, B. ve Knobloch, J., 1994, Sonnenenergie: Photovoltaik: Physik und Technologie der Solarzelle, Teubner, p.

Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., Sawyer, L. ve Michael, J., 2003, Scanning Electron Microscopy and Microanalysis, New York: Kulwer Academic, Plenum Publishers.

Gonzalo, J., Perea, A., Babonneau, D., Afonso, C., Beer, N., Barnes, J.-P., Petford-Long, A., Hole, D. ve Townsend, P., 2005, Competing processes during the production of metal nanoparticles by pulsed laser deposition, *Physical Review B*, 71 (12), 125420.

Gopal, V., Gautam, N., Plis, E. ve Krishna, S., 2015, Modelling of current-voltage characteristics of infrared photo-detectors based on type–II InAs/Gazb super-lattice diodes with unipolar blocking layers, *AIP Advances*, 5 (9), 097132.

Gottmann, J. ve Kreutz, E., 2000, Controlling crystal quality and orientation of pulsed-laser-deposited BaTiO3 thin films by the kinetic energy of the film-forming particles, *Applied Physics A*, 70 (3), 275-281.

Green, M. A., 2007, Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18 (1), 15-19.

Green, M. A., Hishikawa, Y., Dunlop, E. D., Levi, D. H., Hohl-Ebinger, J. ve Ho-Baillie, A. W., 2018, Solar cell efficiency tables (version 52), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26 (7), 427-436.

GUOXIN, C., 2005, Laser-synthesized carbon nanoparticles for nonlinear optical limiting effect.

Gupta, N. ve Tyagi, B., 2004, Effect of grain size on the mobility and transfer characteristics of polysilicon thin-film transistors.

Gupta, R. ve Krishna, A., 2018, K-theory and 0-cycles on schemes, *arXiv preprint arXiv:1803.00837*.

Ha, E., Lee, L. Y. S., Wang, J., Li, F., Wong, K. Y. ve Tsang, S. C. E., 2014, Significant enhancement in photocatalytic reduction of water to hydrogen by Au/Cu2ZnSnS4 nanostructure, *Advanced Materials*, 26 (21), 3496-3500.

Hahn, J.-S., Park, G., Lee, J. ve Shim, J., 2015, Synthesis of CuInSe2 nanoparticles in an oleic acid solution for application in thin film solar cells, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 754-759.

Han, D., Sun, Y., Bang, J., Zhang, Y., Sun, H.-B., Li, X.-B. ve Zhang, S., 2013, Deep electron traps and origin of p-type conductivity in the earth-abundant solar-cell material Cu 2 ZnSnS 4, *Physical Review B*, 87 (15), 155206.

Harder, N.-P., Sproul, A., Brammer, T. ve Aberle, A., 2003, Effects of sheet resistance and contact shading on the characterization of solar cells by open-circuit voltage measurements, *Journal of Applied Physics*, 94 (4), 2473-2479.

Hartiti, B., Nkuissi, H. J. T. ve Fadili, S., Enhancement of Output Parameters of Cu2ZnSnS4 (CZTS)-based Solar Cells: Numerical simulation using AMPS-1D and SCAPS-1D programs.

Hassan, N. ve Hashim, M., 2013, Structural and optical properties of ZnO thin film prepared by oxidation of Zn metal powders, *Sains Malaysiana*, 42 (2), 193-196.

Hedzir, A. S., Muridan, N. ve Hasbullah, N. F., 2016, A review of leakage current mechanism in nitride based light emitting diode, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 12 (2).

Heriche, H., Rouabah, Z., Benabbes, S. ve Selmani, L., 2014, Thickness optimization of various layers of CZTS solar cell, *Journal of New Technology and Materials*, 277 (1747), 1-4.

Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D. ve Tiwari, A. N., 2010, Non-vacuum methods for formation of Cu (In, Ga)(Se, S) 2 thin film photovoltaic absorbers, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18 (6), 434-452.

Hiroi, H., Sakai, N. ve Sugimoto, H., 2011, Cd-free 5× 5cm 2-sized Cu 2 ZnSnS 4 submodules, *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 002719-002722.

Hofstetter, Y. J., Hopkinson, P. E., Bakulin, A. A. ve Vaynzof, Y., 2016, Simultaneous enhancement in open circuit voltage and short circuit current of hybrid organic–inorganic photovoltaics by inorganic interfacial modification, *Journal of Materials Chemistry C*, 4 (5), 1111-1116.

Hongxia, W., 2011, Progress in thin film solar cells based on Cu 2 ZnSnS 4, *Int. J. Photoenergy*, 1-10.

Htay, M. T., Hashimoto, Y., Momose, N., Sasaki, K., Ishiguchi, H., Igarashi, S., Sakurai, K. ve Ito, K., 2011, A cadmium-free Cu2ZnSnS4/ZnO hetrojunction solar cell prepared by practicable processes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 50 (3R), 032301.

http://ecee.colorado.edu/~bart/book/recomb.htm.

http://www.superstrate.net/pv/limit/limit.html.

https://courses.cit.cornell.edu/ece533/Lectures/handout2.pdf, Semiconductor Heterostructures.

https://en.wikipedia.org/wiki/Physical_vapor_deposition.

https://en.wikipedia.org/wiki/Theory_of_solar_cells.

https://me-mechanicalengineering.com/physical-vapor-deposition/.

https://nptel.ac.in/courses/117102061/.

https://www.chegg.com/homework-help/questions-and-answers/silver-work-function-473-ev-find-cutoff-wavelength-photoelectric-effect-nm-find-cutoff-fre-q3905539.

https://www.electronicshub.org/tunnel-diode-working-characteristics-applications/.

https://www.nrel.gov/pv, 2018, https://www.nrel.gov/pv.

https://www.physics-and-radio-electronics.com/electronic-devices-and-circuits/semiconductor-diodes/tunneldiode-howitworks.html.

https://www.pveducation.org/index.php.

https://www.pveducation.org/pvcdrom/open-circuit-voltage.

https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/impact-of-both-series-and-shunt-resistance.

https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/short-circuit-current.

Hu, J., Wang, C., Yang, S., Zhou, F., Li, Z. ve Kan, C., 2013, Surface plasmon resonance in periodic hexagonal lattice arrays of silver nanodisks, *Journal of Nanomaterials*, 2013.

Hu, M., Ghoshal, A., Marquez, M. ve Kik, P. G., 2010, Single particle spectroscopy study of metal-film-induced tuning of silver nanoparticle plasmon resonances, *The Journal of Physical Chemistry C*, 114 (16), 7509-7514.

Huang, X. ve El-Sayed, M. A., 2010, Gold nanoparticles: optical properties and implementations in cancer diagnosis and photothermal therapy, *Journal of advanced research*, 1 (1), 13-28.

Ikhmayies, S. J. ve Ahmad-Bitar, R. N., 2008, Effect of film thickness on the electrical and structural properties of CdS: In thin films, *American Journal of Applied Science*, 5, 1141-1143.

Islam, M., Hossain, M., Aliyu, M., Chelvanathan, P., Huda, Q., Karim, M., Sopian, K. ve Amin, N., 2013, Comparison of structural and optical properties of CdS thin films grown by CSVT, CBD and sputtering techniques, *Energy Procedia*, 33, 203-213.

Islam, M., Rahman, K., Haque, F., Akhtaruzzaman, M., Alam, M., Alothman, Z., Sopian, K. ve Amin, N., 2014, Properties of low temperature vacuum annealed CZTS thin films deposited on polymer substrate, *Chalcogenide Letters*, 11 (5), 233-239.

Itina, T., Marine, W. ve Autric, M., 1997, Monte Carlo simulation of pulsed laser ablation from two-component target into diluted ambient gaz, *Journal of Applied Physics*, 82 (7), 3536-3542.

Ito, K. ve Nakazawa, T., 1988, Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films, *Japanese Journal of Applied Physics*, 27 (11R), 2094.

Jain, P. K., 2008, Plasmons in Assembled metal nanostructures: Radiative and nonradiative properties, near-field coupling and its universal scaling behavior, *Georgia Institute of Technology*.

Jamal, R. K., Hameed, M. A. ve Adem, K. A., 2014, Optical properties of nanostructured ZnO prepared by a pulsed laser deposition technique, *Materials Letters*, 132, 31-33.

Janardhanam, V., Jyothi, I., Lee, J.-H., Kim, J.-Y., Reddy, V. R. ve Choi, C.-J., 2014, Electrical properties and carrier transport mechanism of Au/n-GaN schottky contact modified using a copper pthalocyanine (CuPc) interlayer, *Materials Transactions*, M2013449.

Jin, M.-j., Jo, J., Neupane, G. P., Kim, J., An, K.-S. ve Yoo, J.-W., 2013, Tuning of undoped ZnO thin film via plazma enhanced atomic layer deposition and its application for an inverted polymer solar cell, *AIP Advances*, 3 (10), 102114.

Kaltschmitt, M., Streicher, W. ve Wiese, A., 2007, Renewable energy: technology, economics and environment, Springer Science & Business Media, p.

KAPLAN, R. ve Kaplan, B., 2001, Built-in Potential Measurements in a-Si: H pin Solar Cells, *Turkish Journal of Physics*, 25 (4), 375-383.

Katagiri, H., Jimbo, K., Moriya, K. ve Tsuchida, K., 2003, Solar cell without environmental pollution by using CZTS thin film, *3rd World Conference onPhotovoltaic Energy Conversion, 2003. Proceedings of*, 2874-2879.

Katagiri, H., Jimbo, K., Yamada, S., Kamimura, T., Maw, W. S., Fukano, T., Ito, T. ve Motohiro, T., 2008, Enhanced conversion efficiencies of Cu2ZnSnS4-based thin film solar cells by using preferential etching technique, *Applied physics express*, 1 (4), 041201.

Katerski, A., Kärber, E., Acik, I. O., Dolgov, L., Mere, A., Sildos, I., Mikli, V. ve Krunks, M., 2014, Modification of light absorption in thin CuInS 2 films by sprayed Au nanoparticles, *Nanoscale research letters*, 9 (1), 494.

Kato, T., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S. ve Sugimoto, H., 2012, Characterization of front and back interfaces on Cu2ZnSnS4 thin-film solar cells, *Proceedings of the 27th European photovoltaic solar energy conference and exhibition*, 2236-2239.

Katzman, D. B., 2015, Design and optimization of Copper Indium Gallium Selenide thin film solar cells, *Naval Postgraduate School Monterey United States*.

Keskenler, E., Tomakin, M., Doğan, S., Turgut, G., Aydın, S., Duman, S. ve Gürbulak, B., 2013, Growth and characterization of Ag/n-ZnO/p-Si/Al heterojunction diode by sol–gel spin technique, *Journal of Alloys and Compounds*, 550, 129-132.

Kessler, F. ve Rudmann, D., 2004, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77 (6), 685-695.

Khalate, S., Kate, R., Kim, J., Pawar, S. ve Deokate, R., 2017, Effect of deposition temperature on the properties of Cu2ZnSnS4 (CZTS) thin films, *Superlattices and Microstructures*, 103, 335-342.

Khan, F., Singh, S. ve Husain, M., 2009, Determination of diode parameters of a silicon solar cell from variation of slopes of the I–V curve at open circuit and short circuit conditions with the intensity of illumination, *Semiconductor Science and Technology*, 25 (1), 015002.

Khandelwal, R., Singh, A. P., Kapoor, A., Grigorescu, S., Miglietta, P., Stankova, N. E. ve Perrone, A., 2008, Effects of deposition temperature on the structural and morphological properties of thin ZnO films fabricated by pulsed laser deposition, *Optics & Laser Technology*, 40 (2), 247-251.

Khunsin, W., Brian, B. r., Dorfmüller, J., Esslinger, M., Vogelgesang, R., Etrich, C., Rockstuhl, C., Dmitriev, A. ve Kern, K., 2011, Long-distance indirect excitation of nanoplasmonic resonances, *Nano letters*, 11 (7), 2765-2769.

Kim, C. ve Hong, S., 2017, Optical and electrical properties of Cu2ZnSnS4 thin films grown using spray pyrolysis technique and annealing in air, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 645 (1), 217-224.

Kim, J.-S., Kang, J.-K. ve Hwang, D.-K., 2016, High efficiency bifacial Cu2ZnSnSe4 thin-film solar cells on transparent conducting oxide glass substrates, *APL Materials*, 4 (9), 096101.

Kim, S., Park, J.-S. ve Walsh, A., 2018, Identification of killer defects in kesterite thin-film solar cells, *ACS Energy Letters*, 3 (2), 496-500.

Kim, Y., Woo, K., Kim, I., Cho, Y. S., Jeong, S. ve Moon, J., 2013, Highly concentrated synthesis of copper-zinc-tin-sulfide nanocrystals with easily decomposable capping molecules for printed photovoltaic applications, *Nanoscale*, 5 (21), 10183-10188.

Koch, C., Johnson, S., Kumar, D., Jelinek, M., Chrisey, D., Doraiswamy, A., Jin, C., Narayan, R. ve Mihailescu, I., 2007, Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films, *Materials Science and Engineering: C*, 27 (3), 484-494.

Kodigala, S. R., 2013, Thin film solar cells from earth abundant materials: growth and characterization of Cu2 (ZnSn)(SSe) 4 thin films and their solar cells, Newnes, p.

Kong, J., Li, X., Yu, P., Wang, D., Zhang, S. ve Xu, Z., 2015, Effects of Synthesis Parameters on Silicon Nanopowders Produced by CO2 Laser-Driven Pyrolysis of Silane, *Chemical Vapor Deposition*, 21 (4-5-6), 133-139.

Krebs, H.-U., Weisheit, M., Faupel, J., Süske, E., Scharf, T., Fuhse, C., Störmer, M., Sturm, K., Seibt, M. ve Kijewski, H., 2003, Pulsed Laser Deposition (PLD)--A Versatile Thin Film Technique, In: Advances in Solid State Physics, Eds: Springer, p. 505-518.

Krishnamurthy, S., Esterle, A., Sharma, N. C. ve Sahi, S. V., 2014, Yucca-derived synthesis of gold nanomaterial and their catalytic potential, *Nanoscale research letters*, 9 (1), 627.

Kumar, M., Dubey, A., Adhikari, N., Venkatesan, S. ve Qiao, Q., 2015, Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS–Se solar cells, *Energy & Environmental Science*, 8 (11), 3134-3159.

Kumar, R., Kumar, G. ve Umar, A., 2014, Pulse laser deposited nanostructured ZnO thin films: A review, *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 14 (2), 1911-1930.

Kurhade, K. K., 2015, Electrical Characterization of GaN and SiC Schottky Diodes and Non mechanical beam steering using Liquid Crystals.

Kurokawa, M., Tanaka, K., Moriya, K. ve Uchiki, H., 2012, Fabrication of three-dimensional-structure solar cell with Cu2ZnSnS4, *Japanese Journal of Applied Physics*, 51 (10S), 10NC33.

Li, H., Sang, D., Cheng, S., Lu, J., Zhai, X., Chen, L. ve Pei, X.-q., 2013, Epitaxial growth of ZnO nanorods on diamond and negative differential resistance of n-ZnO nanorod/p-diamond heterojunction, *Applied Surface Science*, 280, 201-206.

Li, J., Wang, H., Luo, M., Tang, J., Chen, C., Liu, W., Liu, F., Sun, Y., Han, J. ve Zhang, Y., 2016, 10% Efficiency Cu2ZnSn (S, Se) 4 thin film solar cells fabricated by magnetron sputtering with enlarged depletion region width, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 149, 242-249.

Li, J., Kim, S., Nam, D., Liu, X., Kim, J., Cheong, H., Liu, W., Li, H., Sun, Y. ve Zhang, Y., 2017, Tailoring the defects and carrier density for beyond 10% efficient CZTSe thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 159, 447-455.

Li, J. B., Chawla, V. ve Clemens, B. M., 2012, Investigating the role of grain boundaries in CZTS and CZTSSe thin film solar cells with scanning probe microscopy, *Advanced Materials*, 24 (6), 720-723.

Li, J. B. ve Clemens, B. M., 2014, The Role of Grain Boundaries in CZTS-Based Thin-Film Solar Cells, *Copper Zinc Tin Sulfide-Based Thin-Film Solar Cells*, 311-333.

Li, W., Chen, J., Cui, H., Liu, F. ve Hao, X., 2014, Inhibiting MoS2 formation by introducing a ZnO intermediate layer for Cu2ZnSnS4 solar cells, *Materials Letters*, 130, 87-90.

Liang, Z., Sun, J., Jiang, Y., Jiang, L. ve Chen, X., 2014, Plasmonic enhanced optoelectronic devices, *Plasmonics*, 9 (4), 859-866.

Liao, P., Zhao, X., Li, G., Shen, Y. ve Wang, M., 2018, A new method for fitting current–voltage curves of planar heterojunction perovskite solar cells, *Nano-Micro Letters*, 10 (1), 5.

Link, S. ve El-Sayed, M. A., 1999, Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (21), 4212-4217.

Liu, F., Zhang, K., Lai, Y., Li, J., Zhang, Z. ve Liu, Y., 2010, Growth and characterization of Cu2ZnSnS4 thin films by dc reactive magnetron sputtering for photovoltaic applications, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 13 (11), H379-H381.

Liu, F., Sun, K., Li, W., Yan, C., Cui, H., Jiang, L., Hao, X. ve Green, M. A., 2014, Enhancing the Cu2ZnSnS4 solar cell efficiency by back contact modification: Inserting a thin TiB2 intermediate layer at Cu2ZnSnS4/Mo interface, *Applied Physics Letters*, 104 (5), 051105.

Liu, F., Huang, J., Sun, K., Yan, C., Shen, Y., Park, J., Pu, A., Zhou, F., Liu, X. ve Stride, J. A., 2017, Beyond 8% ultrathin kesterite Cu 2 ZnSnS 4 solar cells by interface reaction route controlling and self-organized nanopattern at the back contact, *NPG Asia Materials*, 9 (7), e401.

Liu, H., Ng, J., Wang, S., Hang, Z., Chan, C. ve Zhu, S., 2011, Strong plasmon coupling between two gold nanospheres on a gold slab, *New Journal of Physics*, 13 (7), 073040.

Liu, R., Tan, M., Xu, L., Zhang, X., Chen, J. ve Tang, X., 2016, Preparation of high-quality Cu2ZnSnS4 thin films for solar cells via the improvement of sulfur partial pressure using a static annealing sulfurization approach, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 221-228.

Long, B., Lin, S., Nsengiyumva, W. ve Lin, L., 2018, Study of the characteristics of ohmic contact between metal electrodes and Cu2ZnSnS4 thin films, *Micro & Nano Letters*, 13 (1), 27-30.

Lund, E., 2014, Defect characterization and phase analyses of copper zinc tin sulfide/selenide, *The University of Utah*.

Maeda, T., Nakamura, S. ve Wada, T., 2009, Electronic structure and phase stability of In-free photovoltaic semiconductors, Cu 2 ZnSnSe 4 and Cu 2 ZnSnS 4 by first-principles calculation, *MRS Online Proceedings Library Archive*, 1165.

Mahmood, S., Rawat, R. S., Wang, Y., Lee, S., Zakaullah, M., Tan, T., Springham, S. V. ve Lee, P., 2012, Effects of laser energy fluence on the onset and growth of the Rayleigh–Taylor instabilities and its influence on the topography of the Fe thin film grown in pulsed laser deposition facility, *Physics of Plazmas*, 19 (10), 103504.

Malerba, C., Biccari, F., Ricardo, C. L. A., Valentini, M., Chierchia, R., Müller, M., Santoni, A., Esposito, E., Mangiapane, P. ve Scardi, P., 2014, CZTS stoichiometry effects on the band gap energy, *Journal of Alloys and Compounds*, 582, 528-534.

Manikandan, K., Dilip, C. S., Mani, P. ve Prince, J. J., 2015, Deposition and characterization of CdS nano thin film with complexing agent triethanolamine, *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, 8 (3), 318.

Manoj, R. ve Jayaraj, M., 2006, Characterisation of transparent conducting thin films grown by pulsed laser deposition and RF magnetron sputtering, *Department of Physics*.

Margaritondo, G., 2008, The role of photoemission spectroscopies in heterojunction research, In: Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures, Eds: Elsevier, p. 407-433.

Margueritat, J., 2008, Optical and vibrational properties of new'nano-designed'material produced by produced by pulsed laser deposition: a thesis submitted to the Universidad Autónoma de Madrid & Université Paul Sabatier, Toulouse III.

Martinsson, E., 2014, Nanoplasmonic Sensing Using Metal Nanoparticles, *Linköping University Electronic Press*.

Maxwell, G. L., 2010, Characterization and modeling of CdCl2 treated CdTe/CdS thin-film solar cells, *Colorado State University. Libraries*.

May-Smith, T. C., 2005, Pulsed laser deposition of thick multilayer garnet crystal films for waveguide laser devices, *University of Southampton*.

Messei, N., 2016, Study of the effect of grading in composition on the performance of thin film solar cells based on AlGaAs and CZTSSe, a numerical simulation approach.

Mkawi, E., Ibrahim, K., Ali, M. ve Mohamed, A. S., 2013, Dependence of copper concentration on the properties of Cu2ZnSnS4 thin films prepared by electrochemical method, *Int. J. Electrochem. Sci*, 8, 359-368.

Mkawi, E., Ibrahim, K., Ali, M., Farrukh, M. ve Mohamed, A., 2014, Dependence of the properties of copper zinc tin sulfide thin films prepared by electrochemical deposition on sulfurization temperature, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25 (2), 857-863.

Mohamed, K. K., 2010, Improved Performance of ZnO/n-Si Solar Cells, *AL Rafdain Engineering Journal*, 18 (3), 19-28.

Mohanty, S., Lee, P., Tan, T., Springham, S., Patran, A., Ramanujan, R. ve Rawat, R., 2006, Effect of deposition parameters on morphology and size of FeCo nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation deposition, *Applied Surface Science*, 252 (8), 2806-2816.

Moholkar, A., Shinde, S., Agawane, G. L., Jo, S., Rajpure, K., Patil, P., Bhosale, C. ve Kim, J., 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.

Mollica, F., 2016, Optimization of ultra-thin Cu (In, Ga) Se2 based solar cells with alternative back-contacts, *Université Pierre et Marie Curie-Paris VI*.

Mosca, M., Macaluso, R., Calì, C., Butté, R., Nicolay, S., Feltin, E., Martin, D. ve Grandjean, N., 2013, Optical, structural, and morphological characterisation of epitaxial ZnO films grown by pulsed-laser deposition, *Thin Solid Films*, 539, 55-59.

Muchuweni, E., Sathiaraj, T. ve Nyakotyo, H., 2017, Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications, *Heliyon*, 3 (4), e00285.

Muhunthan, N., Singh, O. P., Toutam, V. ve Singh, V., 2015, Electrical characterization of grain boundaries of CZTS thin films using conductive atomic force microscopy techniques, *Materials Research Bulletin*, 70, 373-378.

Nadi, S. A., Chelvanathan, P., Zakaria, Z., Alam, M. M., Alothman, Z. A., Sopian, K. ve Amin, N., 2014, Postdeposition Annealing Effect on Cu2ZnSnS4 Thin Films Grown at Different Substrate Temperature, *International Journal of Photoenergy*, 2014.

Nath, M., Chakraborty, S., Johnson, E., Abramov, A., i Cabarrocas, P. R. ve Chatterjee, P., 2011, Factors limiting the open-circuit voltage in microcrystalline silicon solar cells, *EPJ Photovoltaics*, 2, 20101.

Nehru, N., Yu, L., Wei, Y. ve Hastings, J. T., 2014, Using U-shaped localized surface plasmon resonance sensors to compensate for nonspecific interactions, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, 13 (1), 55-61.

NGUYEN THI, H., 2018, Fabrication of Cu2ZnSnS4 Semiconductor Thin Films using A Spray Pyrolysis Method for Photovoltaic Applications.

Nishijima, Y., Rosa, L. ve Juodkazis, S., 2012, Surface plasmon resonances in periodic and random patterns of gold nano-disks for broadband light harvesting, *Optics Express*, 20 (10), 11466-11477.

Nobusada, K., 2013, Near-Field Excitation Dynamics in Molecules: Nonuniform Light-Matter Interaction Theory Beyond a Dipole Approximation, In: Progress in Nanophotonics 2, Eds: Springer, p. 1-32.

Noguez, C., 2007, Surface plasmons on metal nanoparticles: the influence of shape and physical environment, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (10), 3806-3819.

Northrop, D. ve Puddy, D., 1971, Ohmic contacts between evaporated aluminium and n-type silicon, *Nuclear Instruments and Methods*, 94 (3), 557-559.

Obahiagbon, U., Thompson, C. P., Shafarman, W. N. ve Hegedus, S. S., 2015, The role of the intrinsic zinc oxide layers on the performance of wide-bandgap (AgCu)(InGa) Se2 thin-film solar cells, *2015 IEEE 42nd Photovoltaic Specialist Conference (PVSC)*, 1-4.

Oliva, A., Solıs-Canto, O., Castro-Rodrıguez, R. ve Quintana, P., 2001, Formation of the band gap energy on CdS thin films growth by two different techniques, *Thin Solid Films*, 391 (1), 28-35.

Ortuño-López, M., Ochoa-Landín, R., Sandoval-Paz, M., Sotelo-Lerma, M., Flores-Acosta, M. ve Ramírez-Bon, R., 2013, Studies on the properties of cdS films deposited from pH-controlled growth solutions, *Materials Research*, 16 (4), 937-943.

Pan, Z., Rawat, R., Lin, J., Mahmood, S., Ramanujan, R., Lee, P., Springham, S. ve Tan, T., 2010, Oriented growth of CoPt nanoparticles by pulsed laser deposition, *Applied Physics A*, 101 (4), 609-613.

Pandey, S. K., Pandey, S. K., Awasthi, V., Kumar, A., Deshpande, U. P., Gupta, M. ve Mukherjee, S., 2014, Influence of annealing temperature on ZnO thin films grown by dual ion beam sputtering, *Bulletin of Materials Science*, 37 (5), 983-989.

Park, S.-U., Sharma, R., Sim, J.-K., Baek, B. J., Ahn, H.-K., Kim, J. S. ve Lee, C.-R., 2013, Development of gold induced surface plasmon enhanced CIGS absorption layer on polyimide substrate, *Applied Surface Science*, 280, 757-763.

Patel, M., Mukhopadhyay, I. ve Ray, A., 2013, Study of the junction and carrier lifetime properties of a spray-deposited CZTS thin-film solar cell, *Semiconductor Science and Technology*, 28 (5), 055001.

Peiris, S., McMurtrie, J. ve Zhu, H.-Y., 2016, Metal nanoparticle photocatalysts: emerging processes for green organic synthesis, *Catalysis Science & Technology*, 6 (2), 320-338.

Peng, Y., Zhang, L. ve Andrew, T. L., 2014, High open-circuit voltage, high fill factor single-junction organic solar cells, *Applied Physics Letters*, 105 (8), 135_131.

Perrière, J., Boulmer-Leborgne, C., Benzerga, R. ve Tricot, S., 2007, Nanoparticle formation by femtosecond laser ablation, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 40 (22), 7069.

Peter, L. M., 2011, Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials, *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 369 (1942), 1840-1856.

Peumans, J.-Y. L. a. P., The origin of enhanced optical absorption in solar cells with metal nanoparticles embedded in the active layer Department of Electrical Engineering, *Stanford University, 330 Serra Mall, Stanford, CA 94305 2010.*

Piriyawong, V., Thongpool, V., Asanithi, P. ve Limsuwan, P., 2012, Effect of laser pulse energy on the formation of alumina nanoparticles synthesized by laser ablation in water, *Procedia Engineering*, 32, 1107-1112.

Polizzotti, A., Repins, I. L., Noufi, R., Wei, S.-H. ve Mitzi, D. B., 2013, The state and future prospects of kesterite photovoltaics, *Energy & Environmental Science*, 6 (11), 3171-3182.

Polman, A. ve Atwater, H. A., 2012, Photonic design principles for ultrahigh-efficiency photovoltaics, *Nature materials*, 11 (3), 174.

Powell, J. A., Venkatakrishnan, K. ve Tan, B., 2016, Programmable SERS active substrates for chemical and biosensing applications using amorphous/crystalline hybrid silicon nanomaterial, *Scientific reports*, 6, 19663.

Qi, B. ve Wang, J., 2012, Open-circuit voltage in organic solar cells, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (46), 24315-24325.

Rabeh, M. B., Touatti, R. ve Kanzari, M., 2013, Substrate Temperature Effects on Structural Optical and Electrical Properties of Vacuum Evaporated Cu_2ZnSnS_4 Thin Films, *International Journal of Engineering Practical Research*, 2 (2), 71-76.

Rajeshmon, V. ve Vijayakumar, K., 2013, Prospects of sprayed CZTS thin film solar cells from the perspective of material characterization and device performance, *Cochin University Of Science And Technology*.

Rao, M. ve Basha, S. S., 2018, Structural and electrical properties of CZTS thin films by electrodeposition, *Results in Physics*, 9, 996-1006.

Rathi, S., Gupta, S. K., Negi, C. M. S. ve Singh, A., 2018, Negative differential resistance in heterojunction polymeric films, *Superlattices and Microstructures*, 114, 15-22.

Ren, Y., Scragg, J. J., Frisk, C., Larsen, J. K., Li, S. Y. ve Platzer-Björkman, C., 2015, Influence of the Cu2ZnSnS4 absorber thickness on thin film solar cells, *physica status solidi (a)*, 212 (12), 2889-2896.

Rey, G., Redinger, A., Sendler, J., Weiss, T. P., Thevenin, M., Guennou, M., El Adib, B. ve Siebentritt, S., 2014, The band gap of Cu2ZnSnSe4: Effect of order-disorder, *Applied Physics Letters*, 105 (11), 112106.

Rhoderick, E. H., 1982, Metal-semiconductor contacts, *IEE Proceedings I-Solid-State and Electron Devices*, 129 (1), 1.

Riha, S. C., 2011, Tuning optoelectronic properties and understanding charge transport in nanocrystal thin films of earth abundant semiconducting materials, *Colorado State University. Libraries*.

Rode, A. V., Luther-Davies, B., & Gamaly, E. G. , 1999, Ultrafast ablation with high-pulse-rate lasers. Part II: Experiments on laser deposition of amorphous carbon films., *Journal of Applied Physics, 85(8), 4222-4230.*

Roy, N., Chowdhury, A. ve Roy, A., 2014, Observation of negative differential resistance and electrical bi-stability in chemically synthesized ZnO nanorods, *Journal of Applied Physics*, 115 (22), 223502.

Rupali, K., Amit, P., Ravindra, W., Ashok, J., Haribhau, B., Rahul, A., Ajinkya, B., Shruthi, N., Priyanka, S. ve Sandesh, J., 2018, Single Crystal, High Band Gap CdS Thin Films Grown by RF Magnetron Sputtering in Argon Atmosphere for Solar Cell Applications.

Ryu, Y., Zhu, S., Han, S. ve White, H., 1998, Application of pulsed-laser deposition technique for cleaning a GaAs surface and for epitaxial ZnSe film growth, *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 16 (5), 3058-3063.

Saha, B., Sarkar, K., Bera, A., Deb, K. ve Thapa, R., 2017, Schottky diode behaviour with excellent photoresponse in NiO/FTO heterostructure, *Applied Surface Science*, 418, 328-334.

Saha, U. ve Alam, M. K., 2018, Boosting the efficiency of single junction kesterite solar cell using Ag mixed Cu 2 ZnSnS 4 active layer, *Rsc Advances*, 8 (9), 4905-4913.

Sambri, A., 2007, Pulsed laser deposition of complex transition metal oxides: plume expansion and film growth, *PhD Thesis, Universita degli Studi di Napoli Federico II*.

Sarswat, P. K. ve Free, M. L., 2013, an assessment of contact engineering for the Cu2ZnSnS4-alternative back contact, *Materials Focus*, 2 (4), 244-250.

Schmid, H., Bessire, C., Björk, M. T., Schenk, A. ve Riel, H., 2012, Silicon nanowire Esaki diodes, *Nano letters*, 12 (2), 699-703.

Scholl, J. A., García-Etxarri, A., Koh, A. L. ve Dionne, J. A., 2013, Observation of quantum tunneling between two plasmonic nanoparticles, *Nano letters*, 13 (2), 564-569.

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

Schou, J., 2009, Physical aspects of the pulsed laser deposition technique: The stoichiometric transfer of material from target to film, *Applied Surface Science*, 255 (10), 5191-5198.

Scragg, J. J., Watjen, J. T., Edoff, M., Ericson, T., Kubart, T. ve Platzer-Björkman, C., 2012, A detrimental reaction at the molybdenum back contact in Cu2ZnSn (S, Se) 4 thin-film solar cells, *Journal of the American Chemical Society*, 134 (47), 19330-19333.

Scragg, J. J., Kubart, T., Wätjen, J. T., Ericson, T., Linnarsson, M. K. ve Platzer-Björkman, C., 2013, Effects of back contact instability on Cu2ZnSnS4 devices and processes, *Chemistry of Materials*, 25 (15), 3162-3171.

Scragg, J. J., Ericson, T., Fontané, X., Izquierdo-Roca, V., Pérez-Rodríguez, A., Kubart, T., Edoff, M. ve Platzer-Björkman, C., 2014, Rapid annealing of reactively sputtered precursors for Cu2ZnSnS4 solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (1), 10-17.

Scragg, J. J., Larsen, J. K., Kumar, M., Persson, C., Sendler, J., Siebentritt, S. ve Platzer Björkman, C., 2016, Cu–Zn disorder and band gap fluctuations in Cu2ZnSn (S, Se) 4: Theoretical and experimental investigations, *physica status solidi (b)*, 253 (2), 247-254.

Seol, J.-S., Lee, S.-Y., Lee, J.-C., Nam, H.-D. ve Kim, K.-H., 2003, Electrical and optical properties of Cu2ZnSnS4 thin films prepared by rf magnetron sputtering process, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 75 (1-2), 155-162.

Servaites, J. D., Ratner, M. A. ve Marks, T. J., 2011, Organic solar cells: A new look at traditional models, *Energy & Environmental Science*, 4 (11), 4410-4422.

Shah, J. M., Li, Y.-L., Gessmann, T. ve Schubert, E. F., 2003, Experimental analysis and theoretical model for anomalously high ideality factors (n≫ 2.0) in AlGaN/GaN pn junction diodes, *Journal of Applied Physics*, 94 (4), 2627-2630.

Shen, X., Zhao, D., Liu, Z., Hu, Z., Yang, H. ve Liang, J., 2005, Space-charge-limited currents in GaN Schottky diodes, *Solid-State Electronics*, 49 (5), 847-852.

Sheng, X., Wang, L., Tian, Y., Luo, Y., Chang, L. ve Yang, D., 2013, Low-cost fabrication of Cu 2 ZnSnS 4 thin films for solar cell absorber layers, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24 (2), 548-552.

Shi, D., Adinolfi, V., Comin, R., Yuan, M., Alarousu, E., Buin, A., Chen, Y., Hoogland, S., Rothenberger, A. ve Katsiev, K., 2015, Low trap-state density and long carrier diffusion in organolead trihalide perovskite single crystals, *Science*, 347 (6221), 519-522.

Shi, Z. ve Jayatissa, A. H., 2017, One-pot hydrothermal synthesis and fabrication of kesterite Cu2ZnSn (S, Se) 4 thin films, *Progress in Natural Science: Materials International*, 27 (5), 550-555.

Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J. ve Guha, S., 2013, Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu2ZnSnS4 absorber, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21 (1), 72-76.

Silvi, S. K. ve Chowdhury, M. I. B., 2016, Modeling of JV characteristics of CZTS based thin film solar cells including voltage and space dependent electric field in the absorber layer, *2016 4th International Conference on the Development in the in Renewable Energy Technology (ICDRET)*, 1-4.

Simya, O., Mahaboobbatcha, A. ve Balachander, K., 2015, A comparative study on the performance of Kesterite based thin film solar cells using SCAPS simulation program, *Superlattices and Microstructures*, 82, 248-261.

Singh, S., Katiyar, A. K., Midya, A., Ghorai, A. ve Ray, S. K., 2017, Superior heterojunction properties of solution processed copper-zinc-tin-sulphide quantum dots on Si, *Nanotechnology*, 28 (43), 435704.

Song, N., 2015, Epitaxial Growth of Cu2ZnSnS4 Thin Films.

Song, N., Young, M., Liu, F., Erslev, P., Wilson, S., Harvey, S. P., Teeter, G., Huang, Y., Hao, X. ve Green, M. A., 2015, Epitaxial Cu2ZnSnS4 thin film on Si (111) 4 substrate, *Applied Physics Letters*, 106 (25), 252102.

Song, X., Ji, X., Li, M., Lin, W., Luo, X. ve Zhang, H., 2014, A review on development prospect of CZTS based thin film solar cells, *International Journal of Photoenergy*, 2014.

Sönnichsen, C., 2001, Plasmons in metal nanostructures, *lmu*.

Spinelli, P. ve Polman, A., 2012, Prospects of near-field plasmonic absorption enhancement in semiconductor materials using embedded Ag nanoparticles, *Optics Express*, 20 (105), A641-A654.

Stewart, M. E., Anderton, C. R., Thompson, L. B., Maria, J., Gray, S. K., Rogers, J. A. ve Nuzzo, R. G., 2008, Nanostructured plasmonic sensors, *Chemical reviews*, 108 (2), 494-521.

Stratakis, E. ve Kymakis, E., 2013, Nanoparticle-based plasmonic organic photovoltaic devices, *Materials Today*, 16 (4), 133-146.

Sturm, K., Fähler, S. ve Krebs, H.-U., 2000, Pulsed laser deposition of metals in low pressure inert gaz, *Applied Surface Science*, 154, 462-466.

Su, K.-H., Wei, Q.-H., Zhang, X., Mock, J., Smith, D. R. ve Schultz, S., 2003, Interparticle coupling effects on plasmon resonances of nanogold particles, *Nano letters*, 3 (8), 1087-1090.

Sugimoto, H., Hiroi, H., Sakai, N., Muraoka, S. ve Katou, T., 2012, Over 8% efficiency Cu 2 ZnSnS 4 submodules with ultra-thin absorber, *2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 002997-003000.

Sun, H., Sun, K., Huang, J., Yan, C., Liu, F., Park, J., Pu, A., Stride, J. A., Green, M. A. ve Hao, X., 2017, Efficiency Enhancement of Kesterite Cu2ZnSnS4 Solar Cells via Solution-Processed Ultrathin Tin Oxide Intermediate Layer at Absorber/Buffer Interface, *ACS Applied Energy Materials*, 1 (1), 154-160.

Sze, S. M., 2008, Semiconductor devices: physics and technology, John Wiley & Sons, p.

Tajima, S., Itoh, T., Hazama, H., Ohishi, K. ve Asahi, R., 2015, Improvement of the open-circuit voltage of Cu2ZnSnS4 solar cells using a two-layer structure, *Applied physics express*, 8 (8), 082302.

Tan, B. ve Venkatakrishnan, K., 2009, Synthesis of fibrous nanoparticle aggregates by femtosecond laser ablation in air, *Optics Express*, 17 (2), 1064-1069.

Tanaka, K., Oonuki, M., Moritake, N. ve Uchiki, H., 2009, Cu2ZnSnS4 thin film solar cells prepared by non-vacuum processing, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93 (5), 583-587.

Tanaka, Y., Sanada, A. ve Sasaki, K., 2012, Nanoscale interference patterns of gap-mode multipolar plasmonic fields, *Scientific reports*, 2, 764.

Tang, D., Wang, Q., Liu, F., Zhao, L., Han, Z., Sun, K., Lai, Y., Li, J. ve Liu, Y., 2013, An alternative route towards low-cost Cu2ZnSnS4 thin film solar cells, *Surface and Coatings technology*, 232, 53-59.

Tanushevski, A. ve Osmani, H., 2018, CdS THIN FILMS OBTAINED BY CHEMICAL BATH DEPOSITION IN PRESENCE OF FLUORINE AND THE EFECT OF ANNEALING ON THEIR PROPERTIES, *Chalcogenide Letters*, 15 (2).

Tao, J., Liu, J., He, J., Zhang, K., Jiang, J., Sun, L., Yang, P. ve Chu, J., 2014, Synthesis and characterization of Cu 2 ZnSnS 4 thin films by the sulfurization of co-electrodeposited Cu–Zn–Sn–S precursor layers for solar cell applications, *Rsc Advances*, 4 (46), 23977-23984.

Tao, J., Zhang, K., Zhang, C., Chen, L., Cao, H., Liu, J., Jiang, J., Sun, L., Yang, P. ve Chu, J., 2015, A sputtered CdS buffer layer for co-electrodeposited Cu 2 ZnSnS 4 solar cells with 6.6% efficiency, *Chemical Communications*, 51 (51), 10337-10340.

Tashkandi, M. ve Sampath, W., 2011, Morphology of CdS thin films: Pinholes and their effect on open circuit Voltage in CdS/CdTe solar cells, *2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, 001700-001704.

Tayagaki, T., Hoshi, Y. ve Usami, N., 2013, Investigation of the open-circuit voltage in solar cells doped with quantum dots, *Scientific reports*, 3, 2703.

Tessler, N., 2015, Adding 0.2 V to the open circuit voltage of organic solar cells by enhancing the built-in potential, *Journal of Applied Physics*, 118 (21), 215501.

Thestrup, B. ve Schou, J., 1999, Transparent conducting AZO and ITO films produced by pulsed laser ablation at 355 nm, *Applied Physics A*, 69 (1), S807-S810.

Thestrup, B., 2000, Deposition of ITO and AZO thin films by laser ablation at 355 nm in a background atmosphere, Risø National Laboratory, p.

Timmo, K., Kauk-Kuusik, M., Pilvet, M., Raadik, T., Altosaar, M., Danilson, M., Grossberg, M., Raudoja, J. ve Ernits, K., 2017, Influence of order-disorder in Cu2ZnSnS4 powders on the performance of monograin layer solar cells, *Thin Solid Films*, 633, 122-126.

Tiwari, D., Chaudhuri, T. K., Ray, A. ve Tiwari, K. D., 2014, Cu2ZnSnS4 thin films by simple replacement reaction route for solar photovoltaic application, *Thin Solid Films*, 551, 42-45.

Todorov, T. ve Mitzi, D. B., 2010, Direct liquid coating of chalcopyrite light-absorbing layers for photovoltaic devices, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010 (1), 17-28.

Tong, L., et al., 2013, Optical properties of single coupled plasmonic nanoparticles. , *Physical Chemistry Chemical Physics, 2013. 15(12): p. 4100-4109.*

Tozan, Ş., 2010, Fabrication of YBCO thin flims by pulsed laser deposiyion technique and their charcterization, *Izmir Institute of Technology*.

Tsai, C., Chuu, D., Chen, G. ve Yang, S., 1996, Studies of grain size effects in rf sputtered CdS thin films, *Journal of Applied Physics*, 79 (12), 9105-9109.

TULSANI, H., 2017, Differentiate between direct and indirect band gap semiconductors., *http://edetec106.blogspot.com/2016/01/differentiate-between-direct-and.html*.

Vakulov, Z., Ivonin, M., Zamburg, E., Klimin, V., Volik, D., Golosov, D., Zavadskiy, S., Dostanko, A., Miakonkikh, A. ve Clemente, I., 2018, Size effects in LiNbO3 thin films fabricated by pulsed laser deposition, *Journal of Physics: Conference Series*, 022032.

Vanalakar, S., Shin, S., Agawane, G., Suryawanshi, M., Gurav, K., Patil, P. ve Kim, J., 2014, Effect of post-annealing atmosphere on the grain-size and surface morphological properties of pulsed laser deposited CZTS thin films, *Ceramics International*, 40 (9), 15097-15103.

Vanalakar, S., Agawane, G., Shin, S., Suryawanshi, M., Gurav, K., Jeon, K., Patil, P., Jeong, C., Kim, J. ve Kim, J., 2015, A review on pulsed laser deposited CZTS thin films for solar cell applications, *Journal of Alloys and Compounds*, 619, 109-121.

Veenkamp, R., 2014, Light trapping in thin-film silicon solar cells via plasmonic metal nanoparticles, *Carleton University*.

Verma, S., Rao, B. T., Bhartiya, S., Sathe, V. ve Kukreja, L., 2015, Growth temperature dependent surface plasmon resonances of densely packed gold nanoparticles' films and their role in surface enhanced Raman scattering of Rhodamine6G, *Applied Surface Science*, 346, 379-387.

Vermang, B., Wätjen, J. T., Fjällström, V., Rostvall, F., Edoff, M., Kotipalli, R., Henry, F. ve Flandre, D., 2014, Employing Si solar cell technology to increase efficiency of ultra-thin Cu (In, Ga) Se2 solar cells, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 22 (10), 1023-1029.

Vermang, B., Ren, Y., Donzel-Gargand, O., Frisk, C., Joel, J., Salomé, P., Borme, J., Sadewasser, S., Platzer-Björkman, C. ve Edoff, M., 2016, Rear surface optimization of CZTS solar cells by use of a passivation layer with nanosized point openings, *IEEE Journal of Photovoltaics*, 6 (1), 332-336.

Vigil-Galán, O., Courel, M., Espindola-Rodriguez, M., Izquierdo-Roca, V., Saucedo, E. ve Fairbrother, A., 2013, Toward a high Cu2ZnSnS4 solar cell efficiency processed by spray pyrolysis method, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5 (5), 053137.

Voevodin, A. ve Donley, M., 1996, Preparation of amorphous diamond-like carbon by pulsed laser deposition: a critical review, *Surface and Coatings technology*, 82 (3), 199-213.

W. F. Mohammed, O. D., and M. Al-Tikriti, , 2012, Power conversion enhancement of CdS/CdTe solar cell interconnected with tunnel diode.

Walsh, A., Chen, S., Wei, S. H. ve Gong, X. G., 2012, Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of Cu2ZnSnS4, *Advanced Energy Materials*, 2 (4), 400-409.

Wang, K., Shin, B., Reuter, K. B., Todorov, T., Mitzi, D. B. ve Guha, S., 2011, Structural and elemental characterization of high efficiency Cu 2 ZnSnS 4 solar cells, *Applied Physics Letters*, 98 (5), 051912.

Washio, T., Shinji, T., Tajima, S., Fukano, T., Motohiro, T., Jimbo, K. ve Katagiri, H., 2012, 6% Efficiency Cu 2 ZnSnS 4-based thin film solar cells using oxide precursors by open atmosphere type CVD, *Journal of Materials Chemistry*, 22 (9), 4021-4024.

Wätjen, J. T., Scragg, J. J., Ericson, T., Edoff, M. ve Platzer-Björkman, C., 2013, Secondary compound formation revealed by transmission electron microscopy at the Cu2ZnSnS4/Mo interface, *Thin Solid Films*, 535, 31-34.

Werner, M., Keller, D., Haass, S. G., Gretener, C., Bissig, B., Fuchs, P., La Mattina, F., Erni, R., Romanyuk, Y. E. ve Tiwari, A. N., 2015, Enhanced carrier collection

from CdS passivated grains in solution-processed Cu2ZnSn (S, Se) 4 solar cells, *ACS applied materials & interfaces*, 7 (22), 12141-12146.

wikipedia. 2018, P. l. d.

Willmott, P. ve Huber, J., 2000, Pulsed laser vaporization and deposition, *Reviews of Modern Physics*, 72 (1), 315.

Xinkun, W., Wei, L., Shuying, C., Yunfeng, L. ve Hongjie, J., 2012, Photoelectric properties of Cu2ZnSnS4 thin films deposited by thermal evaporation, *Journal of Semiconductors*, 33 (2), 022002.

Xu, J., Yang, Y., Cao, Z. ve Xie, Z., 2016, Preparations of Cu2ZnSnS4 thin films and Cu2ZnSnS4/Si heterojunctions on silicon substrates by sputtering, *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 127 (4), 1567-1571.

Yadav, P., Pandey, K., Tripathi, B. ve Kumar, M., 2015, Investigation of interface limited charge extraction and recombination in polycrystalline silicon solar cell: Using DC and AC characterization techniques, *Solar Energy*, 116, 293-302.

Yan, C., 2016, Developing high efficiency Cu2ZnSnS4 (CZTS) thin

film solar cells by sputtering *UNSV Australıa*.

Yan, C., Huang, J., Sun, K., Johnston, S., Zhang, Y., Sun, H., Pu, A., He, M., Liu, F. ve Eder, K., 2018, Cu 2 ZnSnS 4 solar cells with over 10% power conversion efficiency enabled by heterojunction heat treatment, *Nature Energy*, 3 (9), 764.

Yan, J., Luo, G., Xiao, B., Wu, H., He, Z. ve Cao, Y., 2015, Origin of high fill factor in polymer solar cells from semiconducting polymer with moderate charge carrier mobility, *Organic Electronics*, 24, 125-130.

Yang, K. J., Sim, J. H., Jeon, B., Son, D. H., Kim, D. H., Sung, S. J., Hwang, D. K., Song, S., Khadka, D. B. ve Kim, J., 2015, Effects of Na and MoS2 on Cu2ZnSnS4 thin-film solar cell, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23 (7), 862-873.

Yang, M., Ma, X., Jiang, Z., Li, Z., Liu, S., Lu, Y. ve Wang, S., 2017, The Cu2ZnSnS4 solar cell with high open circuit voltage, *Physica B: Condensed Matter*, 509, 50-54.

Yap, S. S., Siew, W. O., Ladam, C., Reenaas, T. W. ve Tou, T. Y., 2011, Effects of Laser Wavelength and Fluence in Pulsed Laser Deposition of Ge Films, *AIP Conference Proceedings*, 305-307.

Yazici, S., Olgar, M. A., Akca, F. G., Cantas, A., Kurt, M., Aygun, G., Tarhan, E., Yanmaz, E. ve Ozyuzer, L., 2015, Growth of Cu2ZnSnS4 absorber layer on flexible metallic substrates for thin film solar cell applications, *Thin Solid Films*, 589, 563-573.

Yeh, M.-Y., Lei, P.-H., Lin, S.-H. ve Yang, C.-D., 2016, Copper-zinc-tin-sulfur thin film using spin-coating technology, *Materials*, 9 (7), 526.

Yiğit Gezgin, S. ve Kiliç, H. Ş., 2019, The Electrical Characteristics of ITO/CZTS/ZnO/Al and ITO/ZnO/CZTS/Al Heterojunction Diodes, *Optik*.

Yin, L., Cheng, G., Feng, Y., Li, Z., Yang, C. ve Xiao, X., 2015, Limitation factors for the performance of kesterite Cu 2 ZnSnS 4 thin film solar cells studied by defect characterization, *Rsc Advances*, 5 (50), 40369-40374.

Zahra, S. A., 2013, Effect of grain size on the electrical conduction mechanism for aluminum doped CdS thin films, *J. Electron. Devices*, 17, 1494-1499.

Zeng, X., Otnes, G., Heurlin, M., Mourão, R. T. ve Borgström, M. T., 2018, InP/GaInP nanowire tunnel diodes, *Nano Research*, 11 (5), 2523-2531.

Zhang, J. ve Jung, Y.-G., 2018, Advanced ceramic and metallic coating and thin film materials for energy and environmental applications, Springer, p.

Zhang, W., Zhu, H., Zhang, L., Guo, Y., Niu, X., Li, Z., Chen, J., Liu, Q. ve Mai, Y., 2017, Cu (In, Ga) Se2 thin film solar cells grown at low temperatures, *Solid-State Electronics*, 132, 57-63.

Zhang, X., Wu, X., Centeno, A., Ryan, M. P., Alford, N. M., Riley, D. J. ve Xie, F., 2016, Significant broadband photocurrent enhancement by Au-CZTS core-shell nanostructured photocathodes, *Scientific reports*, 6, 23364.

Zhao, Y., Liang, C., Sun, M., Liu, Q., Zhang, F., Li, D. ve He, Z., 2014, Effect of doping on the short-circuit current and open-circuit voltage of polymer solar cells, *Journal of Applied Physics*, 116 (15), 154506.

Zhou, H., Song, T.-B., Hsu, W.-C., Luo, S., Ye, S., Duan, H.-S., Hsu, C.-J., Yang, W. ve Yang, Y., 2013, Rational defect passivation of Cu2ZnSn (S, Se) 4 photovoltaics with solution-processed Cu2ZnSnS4: Na nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, 135 (43), 15998-16001.

Zhou, Z., Wang, Y., Xu, D. ve Zhang, Y., 2010, Fabrication of Cu2ZnSnS4 screen printed layers for solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94 (12), 2042-2045.

Zhu, J., Yang, Y., Gao, Y., Qin, D., Wu, H., Hou, L. ve Huang, W., 2014, Enhancement of open-circuit voltage and the fill factor in CdTe nanocrystal solar cells by using interface materials, *Nanotechnology*, 25 (36), 365203.

Zhu, S., Chen, T., Cen, Z., Goh, E., Yu, S., Liu, Y. ve Liu, Y., 2010, Split of surface plasmon resonance of gold nanoparticles on silicon substrate: a study of dielectric functions, *Optics Express*, 18 (21), 21926-21931.

Znaidi, L., Touam, T., Vrel, D., Souded, N., Yahia, S., Brinza, O., Fischer, A. ve Boudrioua, A., 2013, AZO thin films by sol-gel process for integrated optics, *Coatings*, 3 (3), 126-139.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı : Serap YİĞİT GEZGİN
Uyruğu : Türkiye Cumhuriyeti
Doğum Yeri ve Tarihi : Antalya, 06.01.1980
Telefon : 05057892914
Faks : -
e-mail : serap3207@hotmail.com

EĞİTİM

Derece	**Adı, İlçe, İl**	**Bitirme Yılı**
Lise	**Antalya Lisesi, Muratpaşa, Antalya**	**1998**
Üniversite	**Süleyman Demirel Üniversitesi, Çünür, Isparta**	**2002**
Yüksek Lisans	**Süleyman Demirel Üniversitesi, Çünür, Isparta**	**2009**
Doktora :	**Selçuk Üniversitesi, Selçuklu, Konya**	**2019**

UZMANLIK ALANI

Nanosaniye laser ablasyon dinamikleri
İnce Film
Nano Malzemeler
ZnO Yarıiletken Malzemeler
CZTS Yarıiletken Malzemeler
CdS Yarıiletken Malzemeler
Plasmonik nanoparçacık ince filmler
Foton Madde Etkileşmesi
Heteroeklem ve Shottky Diyot Yapılar
Heteroeklem Güneş Hücreleri
Plasmonik Güneş Hücreleri

YABANCI DİLLER

YDS-Yabancı Dil Sınavı (68,75) ÖSYM- 04.04.2017

YAYINLAR

Yüksek Lisans Tezi:

Serap YİĞİT GEZGİN, "Serbest Elektron Lazeri Parametrelerinin Belirlenmesi" Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans, Yüksek Enerji ve Plazma Fiziği, 2005-2009.

Uluslararası hakemli dergilerde yayınlanan makaleler (SCI, SSCI, Arts and Humanities)

Gezgin, S. Y., & Kılıç, H. Ş. Electrical characteristics of ITO/CZTS/ZnO/Al and ITO/ZnO/CZTS/Al heterojunction diodes. (2019). Optik, 182, 356-371 (**Doktora tezinden yapılmıştır**).

Gezgin, S. Y., Houimi, A. and Kılıç, H. Ş. Production and characterisation of n-Si/p-Cu2ZnSnS4 solar cells based on a Cu2ZnSnS4 ultrathin active layers. (2019), submitted to Optik Journal (**Doktora tezinden yapılmıştır**).

Gezgin, S. Y., Kılıç, H. Ş. Determination of Electrical Parameters of ITO/CZTS/CdS/Ag and ITO/CdS/CZTS/Ag Heterojunction Diodes in dark and illumination Condition, (2019), submitted to Optical and Quantum Electronics Journal (**Doktora tezinden yapılmıştır**)

Gezgin, S.Y. &Kılıç, H.Ş. The effect of Au plasmonic nanoparticles on the efficiency of Si/CZTS heterojunction solar cell. (2019). Submtted to Alloys and Compunds Journal (**Doktora tezinden yapılmıştır**).

Gezgin, S. Y., Kepceoğlu, A., Gündoğdu, Y., B. Sahraoui, Kılıç, H.Ş., The Effect Of Gold Nanoparticle Sizes Produced By Pulsed Laser Deposition (PLD) On The Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR): A Comparison Of Experimental And Theoretical Studies, To Be Published, 2019. (**Doktora tezinden yapılmıştır**)

Yiğit Gezgin, S., Kepceoğlu, A., Kilic, H.S., An Investigation Of Localised Surface Plasmon Resonance (LSPR) Of Ag Nanoparticles (NPs) Produced By Pulsed Laser Deposition (PLD) Technique, Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress (TPS32), AIP Conference Proceedings 1815, 030019 (2017) (**Doktora Tezinden yapılmıştır**)

Yiğit Gezgin, S., Kepceoğlu, A., Kilic, H.S., An Experimental Investigatin Of Localised Surface Plasmonic Resonance (LSPR) For Cu Metal Nanoparticles (Mn) Depending As a Function Of Laser Pulse Number In Pulsed Laser Deposition (PLD), Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress (TPS32) AIP Conference Proceedings 1815, 030020

Durmuş, H., Kılıç, H. Ş., Gezgin, S. Y., & Karataş, Ş., Analysis of Current-Voltage-Temperature and Capacitance-Voltage-Temperature Characteristics of Re/n-Si Schottky Contacts. Silicon, 1-9, 2016

Yiğit Gezgin, S., Kılıç, H. Ş., Kepceoğlu, A., Bayır, S., Nalbantoğlu, İ. E., & Toprak, A. (2016, March). Plasmonic tuning of gold doped thin films for layers of photovoltaic devices. In 9TH Internatıonal Physıcs Conference Of The Balkan Physıcal Unıon (BPU-9) (Vol. 1722, p. 200013). AIP Publishing (**Doktora Tezinden Yapılmıştır**)

Uluslararası Bilimsel Toplantılarda Sunulan ve Bildiri Kitabında Basılan Ödüllü Bildiriler

Best Paper Award: Yiğit Gezgin S. and Kiliç, H.Ş., (2018), Determination Of The Dark And Illuminated Electric Parameters From J V Characteristics Of Czts Thin Film Solar Cell Produced By Pulsed Laser Deposition, 7 th International Conference on Technologies ICAT'18 (28 April-1 May), (Oral presentation), Antalya/ Turkey.

Ulusal hakemli dergilerde yayınlanan makaleler

Yiğit Gezgin, S., A. Kepceoğlu, Toprak A. Gündoğdu, Y., Kılıç, H. Ş (2018). Diode Property of n-ZnO/p-Si Heterojunctıon Structure In The Dark And Illumination Condition. Selçuk-Teknik Dergisi, 17(1), 19-30.

Gezgin, B., Yiğit Gezgin, S., A. Kepceoğlu, Gündoğdu, Y., Kılıç, H. Ş, (2017), Pulslu Laser Depozisyon (Pld) Yöntemi İle Üretilen Fto Ve Zno İnce Filmlerin Morfolojik Ve Optik Özellikler, Cilt 16, Sayı 3 (2017): Selçuk-Teknik Dergisi, ss. 161-182.

Hakemli dergi/konferans/sempozyumların bildiri kitaplarında yer alan yayınlar

Kiliç, H.Ş., and Yiğit Gezgin S. (2018), The effect of Ag plasmonic nanoparticles embedded into the active layer by pulsed laser deposition, International Conference on Photovoltaic Science and Technologies, PVCON-2018, Ankara – Turkey-4-6 July

Yiğit Gezgin S. and Kiliç, H.Ş., (2018), CZTS solar cell structure produced by pulsed laser deposition technique, , International Conference on Photovoltaic Science and Technologies, PVCON-2018, Ankara – Turkey, 4-6 July.

Yiğit Gezgin S. and Kiliç, H.Ş., (2018), Determination Of The Dark And Illuminated Electric Parameters From J V Characteristics Of Czts Thin Film Solar Cell Produced By Pulsed Laser Deposition, 7 th International Conference on Technologies ICAT'18 (28 April-1 May), (Oral presentation), Antalya/ Turkey.

Kiliç, H.Ş,, Gündoğdu, Y., Yiğit Gezgin S., (2018) Introduction Of A New Inlet System Design Production And Application Time Of Flight Tof Mass Spectrometry Of Samples At Atmospheric Pressure, 7 th International Conference on Technologies ICAT'18 (28 April-1 May), (Poster presentation), Antalya/ Turkey.

Yiğit Gezgin S., Gündoğdu, Y., Kiliç, H.Ş, (2018) Pulsed Laser Deposition System And Morphological Crystal And Optical Properties Of Thin Films Produced, 7 th International Conference on Technologies ICAT'18 (28 April-1 May), (Poster presentation), Antalya/ Turkey.

S.Yiğit Gezgin, A.Kepceoğlu, A.Toprak, H.Ş.Kılıç, Investıgatıon Of Conversıon Effıcıency Of N-Zno/P-Si Heterojunctıon Devıce Produced By Pulsed Laser Deposıtıon, PP-061, 3230, International Congress on Semiconductor Materials and Devices" (ICSMD-2017)- 17-19 Agustos 2017,(poster presentation), Konya –Turkey, (Yayın No:3573203)

S.Yiğit Gezgin, A.Kepceoğlu, H.Ş.Kılıç, A Comparison of Experimental and Theoretical Properties of Different Plasmonic MetalNano-Particles, 3231, International Congress on Semiconductor Materials and Devices" (ICSMD-2017)- 17-19 Agustos 2017,(Oral presentation), Konya -Turkey.

A. Kepceoğlu, S.Yiğit Gezgin, Y. Gündoğdu, H. Ş. Kılıç, Nonlinear Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Produced by Pulsed Laser Deposition, 3189, International Congress on Semiconductor Materials and Devices" (ICSMD-2017)- 17-19 Agustos 2017, (Oral presentation), Konya -Turkey.

Gündoğdu, Y, Kepceoğlu, A, Yiğit Gezgin, S., Kiliç, H.Ş., (2017), Femtosecond Laser Ablation Synthesis Of Nanoparticles And Nano-Alloys In Ethanol Medium, 3200, International Congress on Semiconductor Materials and Devices" (ICSMD-2017)- 17-19 Agustos 2017, (Oral presentation), Konya -Turkey.

A.Toprak, S.Yiğit Gezgin, A.Kepceoğlu and H.Ş. Kılıç, Characterization Of The Different Thickness Of Zno Thin Films Deposited On Glass Substrate By Pld, 3106, International Congress on Semiconductor Materials and Devices" (ICSMD-2017)- 17-19 Agustos 2017, (Oral presentation), Konya -Turkey. Yayın No:3539912

Toprak, A., Yiğit Gezgin, S., Kılıç, H.Ş., (2017), Characterization Of ZnO Thin Films Deposited By Pulsed Laser Deposition Pld Technique, International Conference on Advanced Technology & Sciences (ICAT'17), (Yayın No:3463354).

Yiğit Gezgin, S., TOPRAK, A., ATAV Ü., Kılıç, H.Ş.,, (2017). Morphological and Optical Properties of Tantalum (Ta), Titanium (Ti) and Molybdenum (Mo) Thin Films Produced by Pulsed Laser Deposition. 6th InternationalConference on Advanced Technology & Sciences (ICAT'Riga) (Özet Bildiri/Sözlü Sunum) (Yayın No: 3566839).

Yiğit Gezgin, S., Kepceoğlu, A., Kilic, H.S., (2016), The Experimental And Theoretical Studies of The Characteristics of LSPR Peaks of Metal Nanoparticles Controlled By Ar Gaz Pressure For The Efficiency İn The Solar Cell, 3rd International Conference on Advanced Technology & Sciences, (Oral Presentation) Konya, Turkey.

Yiğit Gezgin, S., Kepceoğlu, A., Kilic, H.S., (2016), An Experimental Investigatin of Localised Surface Plasmonic Resonance (Lspr) For Cu Metal Nanoparticles (Mn) Depending As a Function Of Laser Pulse Number In Pulsed Laser Deposition (PLD), Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress, (Oral Presentation), Bodrum, Turkey.

Yiğit Gezgin, S., Kepceoğlu, A., Kilic, H.S., (2016), An Investigation Of Localised Surface Plasmon Resonance (Lspr) Of Ag Nanoparticles (Nps) Produced By Pulsed Laser Deposition (PLD) Technique, Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress, (Oral Presentation), Bodrum, Turkey.

Genc, E., Kepceoğlu, A., Yiğit Gezgin, S, Demirel Kars, M., Kilic, H.S., (2016), Productıon And Characterısatıon Of Tıtanıum, Platınum And Tantalum Thın Fılms To Be Prepared For Natıve Dna Bıosensors, Turkish Physical Society 32nd International Physics Congress, (Oral Presentation), Bodrum, Turkey.

Genc, E., Kepceoğlu, A., Demirel Kars, M., Kilic, H.S., (2016), Production of Tantalum, Titanium and Platinum Thin Films for Domestic DNA Sensor Applications, 3rd International Conference on Advanced Technology & Sciences, (Oral Presentation) Konya, Turkey.

Kilic, H.S., Yiğit Gezgin, S. and Kepceoğlu, A., (2016), Effects Of Vacuum Characteristics On The Pulsed Laser Deposition Applications, IV. YUKPOP-Uluslararası Vakum Çalıştayı, Afyon, Türkiye, http://e2e.aku.edu.tr/yukpop/index.html, (Oral Presentation) Afyon, Turkey.

Bayır, S., Kılıç, H.Ş., Kepceoğlu, A., Gündoğdu, Y., Nalbantoğlu, İ.E., Yiğit Gezgin, S., Toprak A., Plasmonic effects on the nonlinear optical properties of gold thin films, (2015), 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İstanbul University, İstanbul / Turkey, (Poster Presentation).

Bayır, S., Kılıç, H.Ş., Kepceoğlu, A., Nalbantoğlu, İ.E., Yiğit Gezgin, S., Gündoğdu Y., Ablation threshold fluence determinatıon of pld deposited thin films and bulk targets using d-scan method, 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İstanbul University, İstanbul / Turkey, (Poster Presentation).

Yiğit Gezgin, S., Kılıç, H.Ş., Kepceoğlu, A., Bayır, S., Nalbantoğlu, İ.E., Toprak A., Tuning of gold doped thin films for layers of photovoltaic device, (2015), 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union, İstanbul University, İstanbul / Turkey, (Poster Presentation).

Yiğit Gezgin S., Kılıç H.Ş., Durmuş H. and Ekici K., (2014), "Calculation of Barrier Height and Ideality Factor of Mo/N-Si Schottky Diode Produced Using Pulsed Laser Deposition (PLD) Technique", NanoNG14 - Nanoscience & Nanotechnology For Next Generation International Conference, Poster, Elazığ, TURKEY.

Akbaş M., Kepceoğlu A., Yiğit Gezgin S., Gündoğdu Y., Ekici K., Durmuş H., Kılıç H.Ş., (2014), "Ev Yapımı Puls Laser Depozisyon (PLD) Sistemi Kullanılarak Tantal (Ta) İnce Filmleri Üzerinde Ortaya Konan Diyagnoz Çalışmaları", Turkish Physical Society 31th International Physics Congress, (Oral Presentation), Muğla, Turkey.

Ekinci L., Kepceoğlu A., Yiğit Gezgin S., Gündoğdu Y., Akbaş M., Durmuş H., Kılıç H.Ş., (2014), "Puls Laser Depozisyon (PLD) Sistemi Kullanılarak C60 İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu", Turkish Physical Society 31th International Physics Congress, Poster Presentation, , Muğla, Turkey.