



Esnek Titanyum Folyo Alttaş Üzerinde $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ İnce Film Güneş Hücreleri

Program Kodu: 1001

Proje No: 114F341

Proje Yürütücüsü:

Prof. Dr. Gülnur AYGÜN

Araştırmacılar:

Prof. Dr. Lütfi Özyüzer

Prof. Dr. Raşit Turan

HAZİRAN 2018

İZMİR



ÖNSÖZ

Bu çalışmada ince film teknolojisi kullanılarak esnek titanyum folyo üzerine $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) tabanlı fotovoltaik (FV) güneş hücreleri üretilmesi gerçekleştirilmiştir. Silisyum kristal güneş hücrelerinin etkin olduğu piyasada ince film teknolojisi ile üretilen amorf silisyum, CdTe, CIGS gibi güneş hücrelerinin pazar payları sürekli olarak artmaktadır. CdTe ve CIGS'a alternatif olarak, zehirli olmayan ve pahalı elementlerden oluşmayan CZTS yarıiletken bileşiğinin ince film güneş pillerindeki uygulamaları ise dünya FV endüstrisinde son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir.

Bu proje kapsamında bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, çalışmanın TÜBİTAK 1001-Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Projeleri Destekleme Programı kapsamında 114F341 proje kodu ile desteklendiğini ve ayrıca yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığı bildiririm. Ayrıca deneysel alt yapısını kullandığım için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Uygulamalı Kuantum Araştırma Merkezi (UKAM)'a teşekkür ederim.

Prof. Dr. Gülnur Aygün
Proje Yürütücüsü



İÇİNDEKİLER

Contents

ÖNSÖZ	i
İÇİNDEKİLER.....	ii
TABLO LİSTESİ	1
ŞEKİL LİSTESİ.....	3
ÖZET.....	9
BÖLÜM 1	11
GİRİŞ	11
1.1. İnce Film Güneş Hücrelerinin Kısa Tarihi	11
1.2. GÜNEŞ HÜCRESİ FİZİĞİ	12
1.2.1. Yarı İletken Tipleri.....	13
1.2.2 P-N Ekleme	13
1.2.3. Güneş Hücrelerinin İlkesi.....	14
1.2.3.1. Güneş Hücrelerinin Karakteristik Parametreleri	14
1.2.3.2. Güneş Hücrelerinde Kayıplar.....	15
1.3. CZTS İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ	16
BÖLÜM 2	18
İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ.....	18
2.1. İnce Film Soğurucu Katmanlar	19
2.1.1. Kadmiyum Tellür (CdTe)	19
2.1.2. Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS).....	19
2.1.3. Cu ₂ ZnSnS ₄ (CZTS)	20
2.1.3.1. CZTS'in Kristal Yapısı.....	21
2.1.3.2. CZTS'in Yapısal Kusurları.....	21
2.1.3.3. CZTS Bileşiminin Faz Kararlılığı ve Kontrolü	23
2.1.3.4. CZTS'in İkincil Fazları	25
2.1.3.4.1. Cu ₂ S İkincil Faz	25
2.1.3.4.2. SnS ve SnS ₂ ikincil fazlar	25

2.1.3.4.3. Bakır Kalay Sülfür (CTS) İkincil Faz	25
2.1.3.4.4. ZnS İkincil Faz	25
2.1.3.5. CZTS Yapısındaki İkincil Fazların Saptanması	26
2.2. CZTS İnce Filminin Üretim Yöntemleri	27
2.3. İnce Film Güneş Hücreleri için Esnek Alttaş Kullanımı	28
2.4. Karakterizasyon Metodları.....	30
2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)	30
2.4.2. X-ışını Kırınımı (XRD) Analizi	31
2.4.3. Raman Spektroskopisi.....	31
2.4.4. X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS).....	32
2.4.5. Spektrofotometre	33
2.4.6. Spektroskopik Ellipsometre (SE).....	33
2.4.7. Güneş Hücresi Aygıt Karakterizasyonu	34
BÖLÜM 3	1
İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN ESNEK TİTANYUM FOLYO ALTTAŞ ÜZERİNE MIKNATISAL SAÇTIRMA YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN Cu_2ZnSnS_4 SOĞURUCU KATMANI SÜLFÜRLEME SICAKLIĞININ FİLMİN YAPISINA OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ	1
3.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR	1
3.1.1. Alttaş Hazırlama	1
3.1.2. Metalik Öncül Üretimi.....	2
3.1.3. Miknatıssal Saçtırma Tekniği	4
3.1.4. Sülfürleme İşlemi	5
3.1.5. Güneş Hücresi Üretim Süreci	7
3.2. Sonuçlar.....	9
3.2.1. SEM Analizi	10
3.2.1.1 Ti Folyo Alttaş SEM Analizi.....	10
3.2.1.2.CZTS İnce Filmlerin SEM Analizi	11
3.2.2. EDS Analizi	14

3.2.3. XRD Analizi	16
3.2.4. Raman Analizi	18
3.2.5. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi	24
3.2.6. Elektriksel Karakterizasyon (IV Ölçümü)	31
BÖLÜM 4	33
Cu ₂ ZnSnS ₄ İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN AZO/ZnO/Zn(O,S) ÇOKLU KATMANLARININ MIKNATISAL SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ: MALZEME VE AYGIT KARAKTERİZASYONU	33
4.1. Deneysel Çalışmalar	33
4.1.1. Cihaz Yapısı	33
4.1.2. Alttaş Hazırlama Aşaması.....	34
4.1.3. Molibdenyum Arka Kontak	34
4.1.4. CZTS Soğurucu Tabaka	36
4.1.4.1. Metalik Öncü Kaplanması	36
4.1.4.2. Metalik Öncülerin Sülfürlenmesi.....	39
4.1.5. Zn(O,S) Tampon Katman Üretimi	40
4.1.6. ZnO Katmanı Kaplanması	41
4.1.7. ZnO:Al Katmanı Kaplanması	41
4.1.8. Verim Ölçümü için Güneş Hücre Alanının Oluşturulması	43
4.2. Sonuçlar.....	43
4.2.1. AZO İnce Film	43
4.2.1.1. XRD Analizi	44
4.2.1.2 Raman Analizi	48
4.2.1.3. Geçirgenlik Analizi	51
4.2.1.4. AZO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri.....	55
4.2.2. Zn(O,S) İnce Filmleri.....	57
4.2.2.1. XRD Analizi	57
4.2.2.2. Raman Analizi	58
4.2.3. CZTS İnce Film.....	63

4.2.3.1. Sülfürizasyon Süresinin CZTS İnce Filmlerin Özellikleri Üzerine Etkisi	63
4.2.3.2. SEM ve EDS Analizi	64
4.2.3.3. XRD Analizi	68
4.2.3.4. Raman Saçılması Analizi	71
4.2.4. CZTS Güneş Hücresi Karakterizasyonu	77
4.2.4.1. Elektriksel Karakterizasyon (I-V Ölçümü).....	77
4.2.4.2. CZTS Öncülerinde J-V Eğrilerine Sülfürleme Süresi ve Alt Cu Katman Kalınlığı Etkisi	80
BÖLÜM 5	87
CdS TAMPON KATMANLI MIKNATISAL SAÇTIRILMIŞ Cu_2ZnSnS_4 TABANLI İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİNİN X-IŞINI FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ ANALİZİ.....	87
5.1. Deneysel Çalışmalar	87
5.1.1. CZTS Soğurucu Tabaka.....	87
5.1.1.1. Metalik Öncül Katmanın Büyütülmesi	87
5.1.1.2. Metalik Öncüllerin Sülfürlenmesi.....	88
5.1.2. CdS Tampon Katman Üretimi	89
5.1.3. ZnO Pencere Takabasının Büyütülmesi.....	91
5.1.4. Al:ZnO (AZO) Optiksel Geçirgen ve Elektriksel İletken Oksit Tabakasının Büyütülmesi.....	91
5.2. Sonuçlar.....	92
5.2.1. Soğurucu Katman Karakterizasyonu	92
5.2.1.1. XRD Analizleri	93
5.2.1.2. SEM ve EDX Analizi	96
5.2.1.3. Raman Analizi	101
5.2.1.4. X Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS) Analizi	108
5.2.2. Tampon Katman Karakterizasyonu.....	113
5.2.2.1. CdS İnce Filmleri Büyütme Mekanizması.....	113
5.2.2.2. XRD Analizi	114
5.2.2.3. SEM ve EDX Analizi	116



5.2.2.4. Spektroskopik Elipsometre (SE) Karakterizasyonu	117
5.2.2.5. Raman Analizi	122
5.2.2.6. X-Ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS) Analizi.....	124
5.2.2.7. Optik Özellikler	128
5.2.3. CZTS Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonu (I-V Ölçümü)	130
BÖLÜM 6	146
İŞ PAKETLERİ KAPSAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR	146
6.1. İş Paketi 4: SiN yansıtma katmanının büyütülmesi ve analizlerinin yapılması.....	146
6.2. İş Paketi 5: Kuantum verimlilik ve I-V karakteristik ölçümleri	150
6.3. Proje İş Paketleri Başarı Öyküsü.....	155
BÖLÜM 7	158
SONUÇ	158



TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1 Metalik katmanların büyütme parametreleri ve kalınlıkları	3
Tablo 3.2 Ti katmanı için kaplama parametreleri	8
Tablo 3.3. CZTS ince filmlerin büyütme parametreleri.	9
Tablo 3.4 Ti folyo üzerine büyütülen CZTS filmlerin atomik kompozisyon yüzdeleri.....	15
Tablo 3.5 Yüksek çözünürlüklü XPS piklerinin ayrıştırıldıktan sonra elde edilmiş sonuçları. .	25
Tablo 3.6 SLG/Ti alttaş üzerine büyütülen örneklerin EDX sonuçları	31
Tablo 4.1 İki katmanlı Mo filmi için kaplama parametreleri	35
Tablo 4.2 Metal öncül katman için kalınlık ve büyütme parametreleri	37
Tablo 4.3 Zn ve Sn'nin atom kütleleri ve yoğunlukları	38
Tablo 4.4 Mo kaplı SLG üzerine kaplanmış metalik öncüllerin kimyasal bileşimi.....	38
Tablo 4.5 Örnek büyütme parametreleri	40
Tablo 4.6 Zn(O,S) ince filmlerinin O/(Ar+O) ve S/(S+O) oranları.....	41
Tablo 4.7 AZO ince filmlerinin kaplama parametreleri.....	43
Tablo 4.8 Örnek tutucu ve dönüş hızı üzerinde farklı konumlara sahip AZO ince filmlerin kalınlık, saçırma hızı, (002) pik konumları, d aralığı, FWHM, c kafes sabiti, Gerginlik ve Stresinin değişimi.	49
Tablo 4.9 Würtzit ZnO için Raman kayması (Kaynak: Russo vd. 2014).	50
Tablo 4.10 E ₁ (LO) pik konumu (cm ⁻¹) rpm ve örnek pozisyonu listesi.	52
Tablo 4.11 0,1 ve 2 numaralı pozisyonlarda kaplanmış AZO ince filmler için, dört nokta yöntemiyle ölçülmüş enerji aralığı değerlerinin, örnek tutucu dönüş hızı karşılaştırılması.	56
Tablo 4.12 Çinkoblend ve wurtzit ZnS'nin birinci derece Raman frekansları (Kaynak: Cheng vd. 2009)	59
Tablo 4.13 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn(O,S) ince filmlerin kalınlık, (002) pik pozisyonları, d aralığı, c kafes sabiti ve enerji aralığının değişimi.	64
Tablo 4.14 Tip 1 ve Tip 2 CZTS ince filmlerinin ortalama elemental kompozisyonları ve elemental oranları.....	67
Tablo 4.15 CZTS'nin hesaplanan Γ -noktası fonon frekansları (cm ⁻¹ cinsinden) (Kaynak: Khare vd. 2012).	72
Tablo 4.16 Farklı zamanlarda kükürlenen Tip 1 filmlerinin fit edilen Raman spektrumlarında gözlenen dorukların pozları.	76
Tablo 4.17 Farklı zamanlarda süflürlenen Tip 2 filmlerinin sabitlenmiş Raman spektrumlarında gözlenen piklerin durumları.....	77
Tablo 4.18 Tip 1 ve Tip 2'ye sahip öncüllerden büyütülen CZTS soğurucu tabakadan elde edilen en iyi güneş pilleri parametreleri.....	81



Tablo 4.19 Tip 1 ve Tip 2 cihazların R_{sh} ve R_s eğerleri.....	83
Tablo 5.1 CZTS örneklerinin sülfürleme parametreleri. Tip I ve Tip II sırasıyla, SLG/Mo/Cu(55 nm)/Sn/Zn/Cu(120 nm) ve SLG/Mo/Cu(120 nm)/Sn/Zn/Cu(55 nm) dizilimini temsil eder.	92
Tablo 5.2 Cu K_α radyasyonunda CZTS filmlerinin XRD pikleri.	96
Tablo 5.3 Farklı sülfürleme işlemlerine maruz bırakılmış CZTS filmlerin EDX yöntemi ile belirlenmiş atomik oranları.....	99
Tablo 5.4 Raman spektrumunun pik ayrıştırılması ile elde edilen fazların frekansları (cm^{-1}).	106
Tablo 5.5 Tip I ve Tip II CZTS filmlerin XPS spektrumu pik ayrıştırma işlemi sonuçları.....	111
Tablo 5.6 Tip I ve Tip II CZTS filmlerin XPS tekniği ile elde edilen yüzey kompozisyonları.	111
Tablo 5.7 Farklı kaplama süreleriyle büyütülen CdS filmlerin EDX analizleri.....	116
Tablo 5.8 CdS ince filmlerinin spektroskopik elipsometrik analiz sonuçları.	119
Tablo 5.9 CdS filmlerinin 1LO pik noktası konumları.....	123
Tablo 5.10 Cd 3d değerlik bölgesinin XPS analiz sonuçları.	127
Tablo 5.11 S 2p değerlik bölgesinin XPS analiz sonuçları.	127
Tablo 5.12 CdS ince filmlerinin XPS ölçümlerinden elde edilen atomik kompozisyonlar.	128
Tablo 5.13 Farklı CZTS türleri ve CdS kalınlıkları kullanan SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/AZO yapısındaki güneş hücrelerinin fotovoltmik özelliklerinin karşılaştırılması.....	143
Tablo 6. 1. Kuantum verimlilik değeri (η) ve I_{sc}, V_{oc}, P_{max} ve aktif alan değeri	148
Tablo 6. 2 Kuantum verimlilik değeri (η), I_{sc}, V_{oc}, J_{sc}, P_{max} ve aktif alan değeri	152
Tablo 6. 3 Kuantum verimlilik değeri (η) ve I_{sc}, V_{oc}, J_{sc}, P_{max} ve aktif alan değeri	153

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1.1 İnce film güneş hücresi yapısındaki malzemelerin dünyadaki miktar ve fiyatları	12
Şekil 1.2 Yarı İletken Tipleri (a) Kendiliğinden (intrinsic),	13
Şekil 1.3 p-n eklemi akım-voltaj karakteristiği.	15
Şekil 1.4 R_s ve R_{sh} direncinin fotovoltaik üzerine etkisi.....	16
Şekil 2.1 İnce film güneş hücre yapısı.....	18
Şekil 2.2 ZnS'den CZTS türetilmesi.	20
Şekil 2.3 CZTS'in kristal yapıları a) Kesterite, b) Stannite (Kaynak: Paier vd. 2009).	21
Şekil 2.4 CZTS bant aralığındaki yapısal kusurların iyonizasyon seviyesi (Kaynak: Chen vd. 2013).	22
Şekil 2.5 Üçlü faz diyagramı ve olası ikincil fazlar (Kaynak: Scragg, 2010).	23
Şekil 2.6 Cu_2S -ZnS- SnS_2 üçlü faz diyagramında tip oluşumları (Kaynak: Choubrac vd. 2012) ve CZTS'nin metalik oranı (Kaynak: Valle Rios vd. 2016).	24
Şekil 2.7 Kesterit CZTS, CTS ve ZnS yapılarının XRD analizleri (Kaynak: Walsh vd. 2012).	26
Şekil 2.8 CZTS ince film aygıt performansı için tek aşamalı ve iki aşamalı işlemin karşılaştırılması (Kaynak: Wang, 2016).	27
Şekil 2.9 a) XPS cihazının şematik yapısı ve b) enerji band diyagramı (Kaynak: Schroder 2006).	33
Şekil 2.10 I-V deney sistemi.	35
Şekil 2.11 Cihaz hakkındaki bilgilerin nasıl belirlendiğini gösteren karanlık I-V (üstte) ve aydınlık I-V (altta) eğrisi.	35
Şekil 3.1 (a) Mıknatıssal saçtırma sistemi, (b) sistemin üstten görünümü ve (c) dönebilen tutucu aparatın ve saçtırma sisteminin içerisinde üstten görünümünün şematik gösterimi (Kaynak: Yazici vd. 2015).....	3
Şekil 3.2 Ti folyo alttaş üzerinde metalik öncü katmanların şematik olarak gösterilmesi.	4
Şekil 3.3 (a) Sülfürleme sistemi ve kullanılan grafit kutu, (b) sülfürleme işlemi.	6
Şekil 3.4 CZT metalik öncü katmanların sülfürleme parametreleri.	6
Şekil 3.5 Ti, Mo, Zn(O,S), ZnO ve AZO katmanlarının kaplanması için kullanılan mıknatıssal saçtırma sistemi.	7
Şekil 3.6 (a) Oksit tabakasından arındırılmamış Ti folyo, (b) Oksit tabakasından arındırılmış Ti folyo ve (c) Oksit tabakasından arındırılmış Ti folyo üzerinde CZT öncü katmanına ait SEM görüntüleri.	11
Şekil 3.7 Ti folyo alttaş üzerinde (a) 530 °C, (b) 540 °C (c) 550 °C, (d) 560 °C, (e) 570 °C, ve (f) 580 °C sıcaklıkta sülfürlenmiş CZTS ince filmlerin eğimli SEM görüntüleri.	13

Şekil 3.8 Ti folyo üzerinde (a) 530 °C, (b) 540 °C (c) 550 °C, (d) 560 °C, (e) 570 °C ve (f) 580 °C sıcaklıklarda sülfürlenmiş CZTS ince filmlerin SEM görüntüleri.....	14
Şekil 3.9 (a) 530°C, (b) 540°C, (c) 550°C, (d) 560°C, (e) 570°C, ve (f) 580°C sıcaklıkta sülfürlenen ince filmlerin XRD analizlerinin normalize edilmiş halleri (Kaynak: Buldu vd. 2017).	16
Şekil 3.10 Sülfürleme sıcaklığı ile kristallenme büyüklüğünün değişimi.....	17
Şekil 3.11 Farklı sülfürleme sıcaklıklarının fonksiyonu olarak filmlerin (112) kırınım pikine ait şiddeti (kırmızı daireler)ve FWHM değeri (mavi kareler).	18
Şekil 3.12 (a) 530 °C, (b) 540 °C (c) 550 °C, (d) 560 °C, (e) 570 °C, and (f) 580 °C sülfürleme sıcaklıkları için ince filmlerin Raman spektrumları.....	19
Şekil 3.13 CZTS A örneğine ait Raman spektrumu.....	19
Şekil 3.14 Örnek B'nin Raman spektrumu.	20
Şekil 3.15 Örnek C'nin Raman spektrumu.	21
Şekil 3.16 Örnek D'nin Raman spektrumu.	22
Şekil 3.17 Örnek E'nin Raman spektrumu.	22
Şekil 3.18 Örnek F'nin Raman spektrumu.	23
Şekil 3.19 (a) Zn 2p, (b) Cu 2p, (c) Sn 3d, ve (d) S 2p değerlik bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	24
Şekil 3.20 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için Zn 2p bölgelerinin XPS spektrumları.....	26
Şekil 3.21 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için Cu 2p bölgelerinin XPS spektrumları.....	27
Şekil 3.22 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için Sn 3d bölgelerinin XPS spektrumları.....	29
Şekil 3.23 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için S 2p bölgelerinin XPS spektrumları.....	30
Şekil 3.24 SLG/Ti alttaş üzerine büyütülen (a)Ti-A (b)Ti-B (c)Ti-C örneklerine ait SEM görüntüleri.	31
Şekil 3.25 SLG/Ti alttaş üzerine büyütülen (a)Ti-A (b)Ti-B (c)Ti-C güneş hücrelerinin	32
Şekil 4.1 İnce Film güneş hücresi yapısı.....	33
Şekil 4.2 Döner örnek tutuculu mıknatısal saçtırma sisteminin şematik gösterimi.	35
Şekil 4.3 (a)Tip 1 ve (b)Tip 2 için metalik öncü şematik gösterimi.	38
Şekil 4.4 Sülfürleme sürecinin sıcaklık profili	39
Şekil 4.5 Döner örnek tutucusunda örnek pozisyonları	42
Şekil 4.6 Cihaz yapısının şematik gösterimi ve üretilen CZTS güneş hücresi.	44

Şekil 4.7 AZO filmlerinin X-ışını kırınım desenleri, hedef ekseninden farklı mesafelerde farklı dönme hızlarında biriktirilmiştir.	45
Şekil 4.8 0 pozisyonundaki filmler için (002) pikinin büyütülmüş görünümü.	47
Şekil 4.9 Altaşın konumunun ve dönme hızının filmlerdeki stres üzerine etkisi.	48
Şekil 4.10 Farklı hızlarda biriktirilen AZO filmlerinin Raman spektrumu.	51
Şekil 4.11 Farklı rpm'de biriktirilen AZO filmlerinin geçirim tayfı spektrumu.....	53
Şekil 4.12 Farklı hızlarda biriktirilmiş AZO filmlerinin Tauc çizimleri.	54
Şekil 4.13 AZO ince filmlerinin örnek tutacağı üzerinde farklı konumlarda örnek tutucu dönüş hızına kıyasla enerji boşluğu değerleri.	55
Şekil 4.14 1 ve 2 numaralı konumlarda kaplanmış AZO ince filmler için, dört nokta yöntemiyle ölçülmüş özdirenç değerlerinin, örnek tutucu dönüş hızlarına göre karşılaştırılması.	56
Şekil 4.15 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn (O, S) filmlerinin normalize edilmiş XRD desenleri.....	58
Şekil 4.16 (a) 2θ ve (b) filmlerde sülfür konsantrasyonuna (X_s) göre hesaplanan c örgü sabitleri.	58
Şekil 4.17 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn (O, S) filmlerinin Raman spektrumları.	60
Şekil 4.18 A1 (LO) Raman pik pozisyonu ile Zn (O, S) filmlerinin sülfür konsantrasyonu.	61
Şekil 4.19 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik grafikleri. .	62
Şekil 4.20 α^2 nin foton enerjisine bağımlı grafiği a) $X_s > 0.53$ ve saf ZnS ve b) $X_s < 0.53$ ve saf ZnO.	62
Şekil 4.21 Zn (O, S) filmlerin enerji aralığına karşı sülfür konsantrasyonu.	63
Şekil 4.22 Tip 1 örneklerinin SEM görüntüleri (a) Örnek A (b) Örnek B ve (c) Örnek C.	65
Şekil 4.23 Tip 2 örneklerinin SEM görüntüleri (a) Örnek D (b) Örnek E ve (c) Örnek F.	65
Şekil 4.24 CZTS üzerindeki SnS ₂ kristallerinin SEM görüntüsü.	66
Şekil 4.25 Sülfürleme zamanının bir fonksiyonu olarak (a) Sn ve (b) S içeriğindeki değişim. .	68
Şekil 4.26 Farklı sülfürleme sürelerine sahip (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 örneklerinin elemental oranlarının değişimi.	69
Şekil 4.27 Farklı sülfürizasyon sürelerine sahip (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 yapısı ile Cu ₂ ZnSnS ₄ (CZTS) X ışını kırınım desenleri.	69
Şekil 4.28 (A) Tip 1 örnekleri için SnO ₂ piki, (b) Tip 2 örnekleri için ZnO piki.....	70
Şekil 4.29 (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 filmleri için (220), (312) ve (224) piklerinin büyütülmüş görünümü.	71
Şekil 4.30 (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 yapısı ile CZTS ince filmlerin Raman spektrumları.	73
Şekil 4.31 Kesterit, düzensiz kesterit ve stannit yapıları için Cu-Zn düzlemlerinde Cu ve Zn katyonlarının dağılımı.	74

Şekil 4.32 CZTS ince filmlerinin (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 yapısı ile Raman spektrumlarının ters sarılması.....	76
Şekil 4.33 Zn(O,S) kaplı CZTS hücrelerinde gözlenen tipik J-V değişimi.	78
Şekil 4.34 a) CZTS ve Zn(O,S) arasındaki iletim bant ofsetinin b) elektron katkılama yoğunluğu ve c) Zn(O, S) bant aralığı bariyer yüksekliği üzerindeki etkileri (Kaynak: Pudov vd. 2005). .	79
Şekil 4.35 Karanlık ve aydınlık koşullar altında Zn(O,S) etkili katkılama yoğunluğunda değişiklik (Kaynak: Song, 2013).....	80
Şekil 4.36 Tip 1 CZTS güneş hücrelerinin J-V Eğrileri	82
Şekil 4.37 Tip 2 CZTS güneş hücrelerinin J-V Eğrileri	82
Şekil 4.38 Mo/CZTS arayüzünde MoS ₂ 'nin evrimini gösteren	84
Şekil 5.1 a) Tip I ve b) Tip II metalik öncül istifleme sırası.....	88
Şekil 5.2 a) CZT metalik öncülün SEM görüntüsü ve b) CZT metalik öncülün EDX sonucu. .	88
Şekil 5.3 Kimyasal banyo kaplama sistemi.	89
Şekil 5.4 CdS kaplı cam yüzeyler sarı olan (solda) ince ve turuncu (sağda) kalın filmidir.	90
Şekil 5.5 CZTS ince film güneş hücre yapısı	91
Şekil 5.6 a) Tip I, b) Tip II ve c) hem Tip I hem de Tip II sıralamalarına sahip 550 °C'de 45 dakika boyunca sülfürlenmiş CZTS filmlerin XRD sonuçları.....	95
Şekil 5.7 Tip I sıralamasına sahip CZTS A, B ve C filmlerine ait SEM görüntüleri.	97
Şekil 5.8 Tip II sıralamasına sahip CZTS D, E ve F filmlerinin SEM görüntüleri.	98
Şekil 5.9 Tip II CZTS D filminin farklı büyüklük ve alanlarda SEM enine kesit görüntüleri. ...	100
Şekil 5.10 Farklı bir CZTS filminin yüzeyinde SnS ₂ fazının görüntüsü.....	101
Şekil 5.11 Tip I CZTS filmlerinin (A, B ve C) ve Tip II CZTS filminin (D) Raman spektrumlarının piklere ayrıştırılması. Siyah küreler deneysel verileri, farklı renklerdeki Lorentzian eğrileri spektrumdaki yapay pik noktalarını ve kırmızı çizgi yapay pik noktalarının toplamını temsil etmektedir.	103
Şekil 5.12 Tip II sıralamasına sahip CZTS filmlerin Raman ölçümleri.	104
Şekil 5.13 Tip I (A, B ve C örnekleri) ve Tip II (D örneği) örneklerinin (a) Cu ve (b) Zn 2p değerlik bölgelerinin XPS pik ayrıştırma işlemi sonuçları.	109
Şekil 5.14 CZTS filmlerin XPS pik ayrıştırma sonuçları a) Sn 3d, b) S2p değerlik bölgeleri.110	
Şekil 5.15 Farklı kaplama sürelerinde büyütülmüş CdS filmlerin XRD spektrumu.	115
Şekil 5.16 Farklı kaplama sürelerinde büyütülen CdS filmlerinin c(111)/h(200) pik noktasının kristal büyüklüğü.....	115
Şekil 5.17 a) 30 dk, b) 45 dk, c) 60 dk, d) 75 dk, e) 90 dk kaplama süreleriyle büyütülen CdS filmlerin SEM görüntüleri.....	117
Şekil 5.18 Elipsometrik ölçüm ve kullanılan optik modelleme a) PSI, b) DELTA. Kesikli çizgiler ölçülen verileri temsil ederken, düz çizgiler modelleme sonuçlarını temsil etmektedir.....	118

Şekil 5.19 Kaplama sürelerine bağlı olarak CdS kalınlık değerleri.	119
Şekil 5.20 Farklı kalınlıktaki CdS filmlerinin a) kırılma indisi ve b) yok olma katsayılarının foton enerjisine göre dağılımları. İçerideki grafik CdS filmlerin enerji band değerlerinin tayinini göstermektedir.....	120
Şekil 5.21. 600 nm dalgaboyunda CdS filmlerin kaplama süresine bağlı olarak kırılma indisi değişimleri.	121
Şekil 5.22 Kaplama süresine bağlı olarak Cd filmlerin optik band aralığı enerji dağılımı.	122
Şekil 5.23 CdS filmlerin dielektrik katsayıları. (a) gerçel kısım (ϵ_1) ve (b) sanal kısım (ϵ_2). .	122
Şekil 5.24 Farklı kaplama süreleri ile büyütülmüş CdS ince filmlerin Raman spektrumu.	123
Şekil 5.25 a) 30 dk, b) 45dk, c) 60dk, d) 75 dk, e) 90 dk sürelerde büyütülmüş CdS filmlerin Cd 3d değerlik bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.	125
Şekil 5.26 a) 30 dk, b) 45 dk, c) 60 dk, d) 75 dk, (e) 90 dk sürelerde büyütülmüş CdS filmlerin S 2p değerlik bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.....	126
Şekil 5.27 CdS filmlerin a) geçirgenlik, b) enerji band değeri hesaplaması.	129
Şekil 5.28 Kaplama sürelerine bağlı olarak CdS filmlerin enerji band değerinin kaplama süresi ile değişimi.	129
Şekil 5.29 a) A, b) B ve c) C güneş hücrelerinin J-V eğrileri.....	132
Şekil 5.30 CdS katmanında ışığa duyarlı kusurlar içeren CZTSe/CdS bileşiminin karanlık ve aydınlık durumlardaki band diyagramı.	135
Şekil 5.31 Güneş hücresi B'nin enine SEM görüntüsü.	136
Şekil 5.32 Tip II D güneş hücresinin J-V eğrisi.....	137
Şekil 5.33 Güneş hücresi D'nin enine SEM görüntüleri.....	138
Şekil 5.34 CZTS yapısında Kirkendall boşlukları.	139
Şekil 5.35 Cu-Sn arayüzleri arasında Kirkendall boşluklarının oluşumu.....	140
Şekil 5.36 Tip II CZTS E hücresinin J-V eğrisi.	140
Şekil 5.37 Güneş hücresi E'nin enine SEM görüntüleri.	141
Şekil 5.38 Tip II F hücresinin J-V eğrisi.....	141
Şekil 5.39 Güneş hücresi F'nin enine SEM görüntüsü.	142
Şekil 5.40 Tip II CZTS G hücresinin J-V eğrisi.	143
Şekil 5.41 Güneş hücresi G'nin enine SEM görüntüleri.....	144
Şekil 5.42 Tip II CZTS güneş hücrelerinin aydınlık altında J-V eğrileri.	145
Şekil 6. 1 ODTÜ GÜNAM'da bulunan, yansıtma katman SiN kaplamanın yapıldığı RF Miknatıssal Saçtırma Sistemi.	147
Şekil 6. 2 SiN kaplama yapılmış olan örnekler.	147
Şekil 6. 3. Mo-373 örneğinin I-V grafiği.....	148

Şekil 6. 4 Zımpara ve derişik HF ile aşındırılan Ti folyo üzerine büyütülen örneğin (a) I-V grafiği, (b) büyütölmüş I-V grafiği ve (c) J-V grafiği	151
Şekil 6. 5 Zımpara işlemleri uygulanan Ti folyo üzerine büyütölen örneğin (a) I-V grafiği, (b) büyütölmüş I-V grafiği ve (c) J-V grafiği	152
Şekil 6. 6 Zımpara işlemleri uygulanan Ti folyo üzerine, 25 dakika da sülfürleme sıcaklığına çıkarılarak büyütölen örneğin (a) I-V grafiği, (b) büyütölmüş I-V grafiği ve (c) J-V grafiği....	152
Şekil 6. 7 Mo alttaş üzerine 15 dakikada sülfürleme sıcaklığına çıkarıldıktan sonra, 5 dakika sülfürlenerek büyütölen ve üst katman olarak SiN kaplına örneğin (a) I-V grafiği, (b) büyütölmüş I-V grafiği ve (c) J-V grafiği.	153
Şekil 6. 8 Zn(O,S) tampon katmanı kullanılarak üretilen örneğin (a) I-V grafiği, (b) J-V grafiği.	154
Şekil 6. 9 CdS tampon katmanı kullanılarak üretilen örneğin (a) I-V grafiği, (b) J-V grafiği..	155



ÖZET

Projede, esnek titanyum (Ti) folyo alttaş üzerine büyütülen $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ince filmler üretilerek incelenmiştir. CZTS ince filmler iki aşamalı metot kullanılarak üretilmektedir. İlk aşamada, metalik öncül katmanlar olan Cu/Sn/Zn Ti-folyo alttaş üzerine DC miknatıssal saçtırma metodu kullanılarak büyütülmektedir. İkinci aşamada ise kaplanmış olan metal öncül katmanların, Ar gazı ortamında belirlenen sıcaklık altında sülfürlenerek CZTS yapısının oluşturulması gerçekleştirilmektedir. Metalik öncül filmler, 530 ile 580 °C arasında değişen sıcaklıklarda sülfürlenerek, sülfürleme sıcaklığının CZTS filmlerinin yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üretilen CZTS filmler, EDX, XRD, SEM, XPS, Spektrofotometri ve Raman Spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, Ti folyo alttaş üzerinde yüksek kalitede CZTS ince filmlerin üretilmesinde ideal sülfürleme sıcaklığının 570 °C olduğu sonucuna varılmıştır.

Proje kapsamında, Ti arka kontak ile Mo arka kontak etkisinin araştırılması amacıyla, SLG/Mo alttaş üzerine CZTS soğurucu film kullanılarak güneş hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. SLG/Mo/Cu(55nm)/Sn/Zn/Cu(120nm) sıralamasında Tip-1 ve SLG/Mo/Cu(120nm)/Sn/Zn/Cu(55nm) sıralamasında Tip-2 olarak CZT metalik öncüller büyütülmüştür. Aynı istifleme sırası için, Sn katmanı ile ardışık olarak büyütülen Cu katman kalınlığının film kalitesi üzerindeki etkisi araştırılarak, üretilen güneş hücrelerinin ışık-dönüştürme verimlilikleri ile bu etkinin varlığı doğrulanmıştır.

CZTS güneş hücrelerinin bir diğer önemli katmanı ise tampon katman olarak Zn(O,S)'dir. Zn(O,S) ince filmlerin enerji aralığı ve kristal yapısının, filmlerdeki sülfür konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabileceği gösterilmiştir. Ayrıca, 2.4 eV'lik yasak enerji band aralığına sahip, n-tipi yarıiletken olan CdS tampon tabakaları kimyasal banyo biriktirme tekniği ile kaplanarak, optimizasyonuda yapılmıştır. SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO yapısında güneş pilleri üretilmiştir. CdS tampon tabakasının kalınlığının, büyütülen güneş hücrelerinin verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır.

Pencere katman olarak alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ince filmlerin kaplanarak; alttaş pozisyonunun ve alttaş döndürme hızının filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Filmler üzerindeki stresin filmlerin hedef ekseninden uzağa yerleştirilmesi ve kaplama sırasında örnek tutucunun döndürülmesi ile önemli ölçüde azaltılabileceği gösterilmiştir. En iyi cihaz, öncüllerde Sn tabakasına bitişik kalın Cu tabakasına sahip olan ve 30 dak boyunca sülfürlenen CZTS filmlerinden elde edilmiştir.

Anahtar Kelimeler. İnce film güneş hücreleri, Miknatıssal Saçtırma Tekniği, Esnek alttaş, Zn(O,S)



ABSTRACT

In this project, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films grown on flexible Ti foil were studied. CZTS thin films are produced using two step method. In the first step, Cu/Sn/Zn metallic precursors are grown on Ti foil substrate using DC magnetron sputtering technique. In the second step, metallic precursors are sulfurized under Ar atmosphere at determined temperature to form CZTS structure. Metallic precursors were sulfurized at temperature between 530 and 580 °C and the effect of sulfurization temperature on the structure of CZTS was examined. The grown CZTS films were analyzed using EDX, XRD, SEM, XPS, Spectrophotometry and Raman Spectroscopy. According to analyzing results, it was concluded that 570 °C is the ideal sulfurization temperature to deposit high quality CZTS films on Ti foil.

Within the scope of this project, in order to examine the effect of Ti and Mo back contacts, the fabrication of solar cells on SLG/Mo substrate using CZTS absorber layer were realized. In the order of SLG/Mo/Cu(55nm)/Sn/Zn/Cu(120nm) for Type 1 and SLG/Mo/Cu(120nm)/Sn/Zn/Cu(55nm) for Type 2 of CZTS metallic precursors were grown. For the same stacking order, the effect of thickness of Cu layer sequentially grown with Sn layer was searched on quality of film and the existence of this effect on photo-conversion efficiencies of grown solar cells has been proved.

Another important layer for solar cells is the Zn(O,S) as a buffer layer. It was shown that the bandgap energy and the crystal structure of Zn(O,S) thin films can be adjusted by changing the sulphur concentration within the film. In addition, the CdS buffer layers, which are n-type semiconductors with a forbidden energy bandgap of 2.4 eV, have been coated with chemical bath deposition technique after the optimization. Solar cells have been fabricated at SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO structure. The thickness effect of the CdS buffer layer on the efficiency of the grown solar cells has been investigated.

As the window layer, aluminium-doped zinc oxide (AZO) thin films were coated; the effects of the substrate rotation and substrate rotation speed on the structural, optical and electrical properties of the films were investigated. It was shown that stresses on films can be significantly reduced by placing the films away from the target axis and by rotating the specimen holder during deposition. The best device having CZTS films was obtained from a thick Cu adjacent to the Sn layer in the precursor stacks and sulfurized for 30 min duration.

Keywords: Thin film solar cells, Magnetron sputtering technique, Flexible substrate, Zn(O,S).



BÖLÜM 1

GİRİŞ

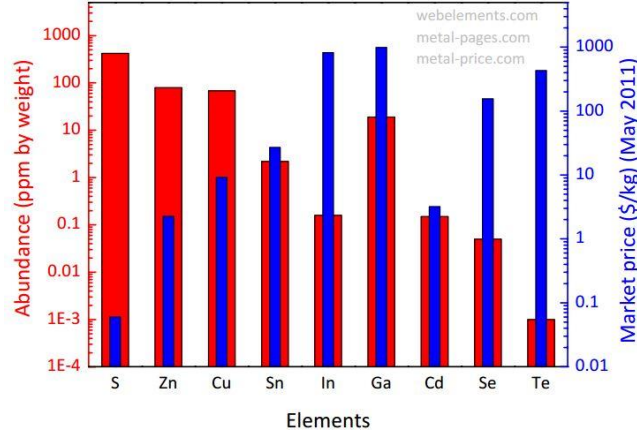
Dünya nüfusundaki artış enerji ihtiyacını ciddi oranda artırmaktadır. Bununla birlikte, artan enerji talebini karşılamak için kullanılan fosil ve nükleer yakıtların sınırlı olması nedeniyle, bu durumun yakın gelecekte enerji krizine yol açması kaçınılmazdır. Bunlara ek olarak, dünya üzerindeki rezervi sınırlı olan yakıtların kullanılması ise hava kirliliği ve iklim değişikliği gibi olumsuz çevresel etkilere sahiptir. Bu nedenle, enerji alanında artan talebi karşılamak için, düşük maliyetli ve temiz enerji kaynaklarının kullanımı enerji üretim sektöründe yoğun ilgi görmeye başlamıştır. Güneş ise dünyaya oldukça yüksek miktarda enerji sağlaması nedeniyle, temiz ve yenilenebilir enerji kaynakları arasında en çok gelecek vaadeden, ekonomik ve güçlü bir enerji kaynağıdır. Güneş enerjisi ise, ışığın doğrudan elektriğe dönüştürülmesi nedeniyle oldukça uygun bir kaynaktır.

1.1. İnce Film Güneş Hücrelerinin Kısa Tarihi

Günümüzde, fotovoltaik (FV) pazarında tek kristal (c-Si) veya çok kristal (mc-Si) silyum yarıiletkenin soğurucu katman olduğu güneş hücrelerine sıklıkla rastlanılmaktadır. Si güneş hücreleri yaklaşık 200-300 μm kalınlık ve yüksek enerji yoğunluğu gerektirmektedir. c-Si güneş hücrelerinden yüksek verimlilik elde edilmesine rağmen üretim maliyetlerinin yüksek olması nedeniyle, düşük maliyetli ve ucuz teknikler kullanılarak üretilebilen alternatif güneş hücresi arayışına neden olmuştur. İnce film teknolojisi ise geniş uygulama alanı, taşınabilirliği, uygun maliyetli üretim ve kurulum kolaylığı gibi üstün özelliklere sahip olması nedeni ile FV teknolojisinde gelecek vaad etmektedir. İnce film güneş hücreleri esneklik ve ince (1-3 μm kalınlığa kadar) olmaları nedeniyle modern uygulamalar için Si teknolojisine karşı güçlü alternatif olmuştur. Günümüzde, Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) ve CdTe olmak üzere iki kalkopirit yarıiletken soğurucu katmana sahip ince film güneş hücreleri ticari olarak bulunmaktadır.

Günümüze ulaşan en yüksek çevrim verimliliği, CIGS için %22.3 ve CdTe için %22.1'dir (Green vd. 2016). Bu iki güneş hücresi yüksek çevrim verimliliğine sahip olmalarına rağmen, içeriğinde yer alan elementlerden dolayı bazı dezavantajlara sahiptirler. Kadmiyumun (Cd) zehirli element olması, İndiyum (In), Galyum (Ga) ve Tellür'ün (Te) doğada sınırlı miktarda olmasından dolayı maliyetlerinin yüksek olması, CIGS ve CdTe ince film güneş hücrelerinin üretimine sınırlamalar getirmektedir. Bu sınırlamaların üstesinden gelmek amacıyla dört bileşenli $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) yarıiletken soğurucu katman, güneş hücresi yapısında kullanılmaya çalışılmaya başlanmıştır. CZTS yapısında bulunan elementler doğada bol miktarda olması, zehirli olmaması ve ucuz olmaları nedeni ile gelecek vaad eden ince film

soğurucu katmanı meydana getirmektedirler. CZTS yapısında bulunan malzemelerin doğada bulunma miktarları ve maliyetleri Şekil 1.1’de görülmektedir.



Şekil 1.1 İnce film güneş hücresi yapısındaki malzemelerin dünyadaki miktar ve fiyatları (Kaynak: Berg, 2012).

Güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak en umut verici aday malzemesinin CZTS olmasının birçok nedeni vardır. Birinci neden, Ga ve In gibi nadir bulunan elementler yerine doğada bol bulunan elementler içermesinden dolayı düşük maliyetle üretilmeleridir. İkinci neden ise Cd gibi zehirli element içermediğinden dolayı çevre dostudur. Ayrıca CZTS, yüksek soğurma katsayısı ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) ve düşük band aralığı enerjisi (1.5 eV) (Katagiri vd. 1997) değerine sahip, *p*-tipi dördü yarıiletken bileşik olarak, güneş hücrelerinde gelecek vaad eden üstün özelliklere sahiptir.

1961 yılında William Shockley ve Hans Queisser tarafından teorik olarak bir hesaplama yapılmış ve AM 1.5 güneş spektrumu kullanılarak 1.52 eV band aralığı enerji değerine sahip tek *p-n* bileşiminden oluşan güneş hücresinden elde edilebilecek maksimum çevrim verimliliği %32 olarak hesaplanmıştır (Shockley and Queisser 1961).

Günümüze ulaşan en yüksek verimlilik değerleri CZTS ve CZTS(e) için sırasıyla %9.4 (Tajima vd. 2017) ve %12.6 (Wang vd. 2014)'dir. Teorik olarak hesaplanan ulaşılabilir en yüksek verimlilik değeri ve literatürde ulaşılan verimlilik değerleri karşılaştırıldığında, 1.52 eV band aralığı enerji değerine sahip bu yarıiletken malzeme üzerinde yapılan çalışmaların artarak devam edeceği düşünülmektedir.

1.2. GÜNEŞ HÜCRESİ FİZİĞİ

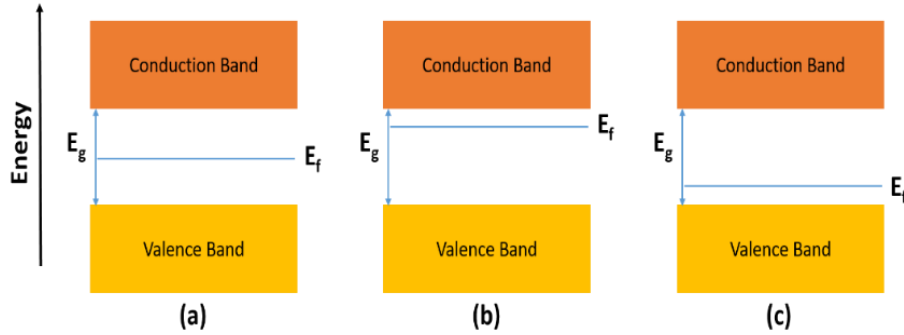
Güneş hücresi, güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken bir aygıttır. Güneş hücre yapısında yer alan yarıiletkenin, band aralığına eşit veya daha yüksek enerjili ışık gönderilmesi halinde, fotonlar yarıiletken tarafından soğurulurlar. Soğurulan fotonun enerjisi sonucunda, yarıiletkendeki elektronlar uyarılmış hale gelerek değerlik

bandından (E_v) iletim bandına (E_c) geçerek, değerlik bandında boşluk (deşik) oluşur ve sonuç olarak elektron-boşluk çifti oluşturulur. p-n eklemine oluşan elektrik alan, elektronları ve deşikleri birbirinden ayırır buda sistemin içinde serbest taşıyıcıların oluşmasına neden olur. Bu, gelen foton enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren güneş hücre aygıtlarının arkasındaki temel mekanizmadır.

1.2.1. Yarı İletken Tipleri

Yarıiletken tipi, enerji bandındaki elektron ve boşluk dağılımlarına göre tanımlanır. Şekil 1.2'de görüleceği üzere, E_f konumlarına göre yarıiletken türleri gösterilmektedir. Birinci tip yarıiletken, değerlik ve iletim bandında eşit sayıda elektron ve deşiğe sahip olan intrinsic (kendiliğinden/içten gelen) yarıiletken olup, E_f seviyesi bant aralığının ortasında bulunur.

İkinci tip yarıiletken *p*-tipi veya *n*-tipi yarıiletken olabilen katkılı yarıiletkenlerdir. P-tipi yarıiletkenlerde boşluklar çoğunluk yük taşıyıcılarıdır ve elektronlar azınlık yük taşıyıcılarıdır. E_f enerji seviyesi boşlukların çoğunlukta olması nedeni ile değerlik bandının yakınında bulunmaktadır. N-tipi yarıiletkenlerde ise boşluklar azınlık yük taşıyıcılar elektronlar ise çoğunluk yük taşıyıcılarıdır. E_f enerji seviyesi elektronların çoğunlukta olması sonucu iletkenlik bandının yakınında bulunmaktadır.



Şekil 1.2 Yarı İletken Tipleri (a) Kendiliğinden (intrinsic), (b) n-tipi, (c) p-tipi yarıiletken.

1.2.2 P-N Eklemi

p-tipi ve *n*-tipi yarıiletkenler biraraya getirildiğinde p-n eklemi oluşur. İki yarıiletken birbirine eklendiğinde, çoğunluk taşıyıcılarının difüzyonu bariyer boyunca meydana gelmektedir. Elektronlar *n*-tipinden *p*-tipine hareket ederek pozitif yüklü donör iyonları bırakırlar ve boşluklar *p*-tipinden *n*-tipine doğru hareket ederek negatif yüklü akseptör iyon bırakırlar.

Sonuç olarak, kontak bölgesinin yakınında sabit pozitif ve negatif yüklü iyonlar tarafından oluşturulmuş yükten arındırılmış bölge (SCR) veya geçiş bölgesi (DR) meydana gelir. DR'deki bu sabit iyonlar, n -tipi bölgedeki pozitif verici iyonlardan p -tipi bölgedeki negatif yük iyonlarına kadar yapısal elektrik alanı (E_{in}) olarak bilinen elektrik alanı oluştururlar. Elektrik alan, yük taşıyıcı tiplerinin difüzyon akışına karşı koyan sürüklenme akımı ortaya çıkarır. Denge durumunda, difüzyon ve sürüklenme akımı birbirini telafi etmektedir. P -tipi ve n -tipi yarıiletkenlerin sahip oldukları E_f seviyeleri hizalanır. Bunun sonucu olarak, bu malzemelerin enerji bantları kayar. Bu kaymanın büyüklüğü p - n eklemi sınırları tarafından belirlenen yapısal potansiyele eşittir.

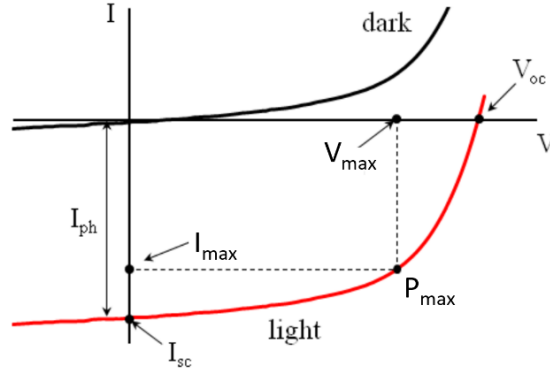
P - n eklemine uygulanan dış gerilim yakınında denge bozulur. Dolayısıyla sürüklenme ve difüzyon akımları artık birbirlerini dengelemez. İleri gerilimde, pozitif terminal p -tipi bölgeye, negatif terminal ise n -tipi bölgeye bağlanır. İndüklenmiş alan ve var olan alan ters yönlüdür böylece meydana gelen alan azalır. Yani, geçiş bölgesindeki potansiyel fark azalır ve geçiş bölgesi daha incedir. Ters gerilim altında negatif terminal p -tipi bölgeye, pozitif terminal ise n -tipi bölgeye bağlanır. İndüklenmiş alan ve var olan alan aynıdır, böylece meydana gelen alan artar. Yani, geçiş bölgesindeki potansiyel fark artar ve geçiş bölgesi daha kalın hale gelir.

1.2.3. Güneş Hücrelerinin İlkesi

1.2.3.1. Güneş Hücrelerinin Karakteristik Parametreleri

Güneş hücresi, güneş spektrumu altında aydınlandığında fazladan elektron-boşluk çiftleri oluşturulur ve bu sayede fotoakım (I_{ph}) oluşur (Şekil 1.2). Fotoakım, karanlık eğrinin I_{ph} miktarına göre aşağı doğru kaymasına neden olur. Maksimum akım, güneş hücresi boyunca voltaj sıfır olduğunda elde edilir. Buna kısa devre akımı I_{sc} denir, çünkü güneş hücreleri kısa devrededir. Güneş hücresindeki maksimum voltaj ise, akım sıfır olduğunda elde edilir. Buna açık devre voltajı (V_{oc}) denir. Doluluk oranı (FF) güneş hücresinin performansını belirler (Şekil 1.2). Güneş hücresinin maksimum güç çıkışı ($P_{mak} = V_{mak} \times I_{mak}$) ile güç ürünü $V_{oc} \times I_{sc}$ arasındaki orana eşittir.

$$F = \frac{P_{mak.}}{V_{oc} \times I_{sc}} \quad (1.1)$$



Şekil 1.3 p-n eklemi akım-voltaj karakteristiği.

Güneş hücrelerinin verimliliği (η), maksimum çalışma noktasındaki elektrik gücü verimi ile hücrenin maruz kaldığı ışık şiddeti arasındaki oran olarak tanımlanır:

$$\eta = \frac{P_{mak.}}{P_{gelen}} = \frac{V_{oc} \times I_{sc} \times FF}{P_{gelen}} \quad (1.2)$$

Gelen ışık şiddeti, güneş hücresinin çalışma sıcaklığı gibi farklı parametreler güneş hücrelerinin verimliliğini etkiler.

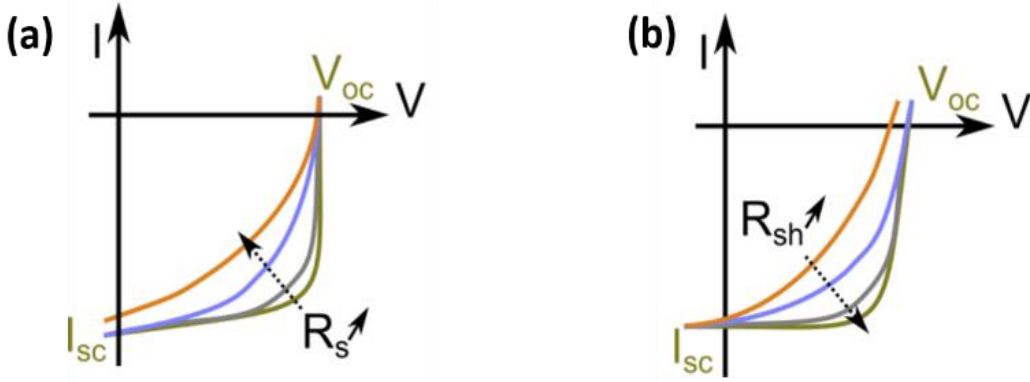
1.2.3.2. Güneş Hücrelerinde Kayıplar

Seri devre (R_s) ve paralel devre (R_{sh}) dirençleri, güneş hücrelerinde kayıplara neden olur. Ön ve arka kontaktların direnci ve metal arka kontak ve soğurucu katman arasındaki kontak direnci gibi farklı katmanların arayüzündeki direnç R_s 'ye neden olur. R_s 'nin yüksek değerleri I_{sc} 'yi düşürebilir, ancak V_{oc} üzerinde herhangi bir etkisi yoktur. R_{sh} 'nin varlığı, akım için alternatif yollara, özellikle kısa devreye neden olabilir. Yarıiletken katman ve metal kontak noktaları arasındaki mükemmel olmayan arayüz ve geçiş bölgesindeki örgü kusurları bu duruma neden olabilir. V_{oc} 'deki olabilecek kayıpları önlemek için, R_{sh} mümkün olduğunca yüksek olmalıdır (Şekil 1.3).

Diğer kayıplar ise optik kayıplardır. Gelen ışığın tamamen soğurulmaması, bir bölümünün metal kontaktlar tarafından yansıtılması ve ön yüzeyin bir bölümünün gölgelenmesi sonucunda elektron-boşluk çiftlerinin oluşumuna katkıda bulunmaz. Optik kayıpları önlemek için, yansıtmayı önleyen malzeme ile kaplama yapılabilir.

Rekombinasyon (recombination), elektron-boşluk çiftlerinin üretilmesinin tersi işlemdir. Rekombinasyon durumunda, üretilen elektron-boşluk çiftleri dış hücre elektrotlarında toplanmadan önce birbirlerini yok etmektedir. Uyarılmış elektron, iletim bandından valans (değerlik) bandına düşer ve oradaki mevcut boşlukla yeniden birleşip enerjiyi serbest bırakır.

Serbest bırakılan enerji foton (ışık parçacığı) ya da fonon (örgü titreşimi) olarak yayılır. Yarıiletkenlerde, rekombinasyon durumu iki grupta incelenebilir: intrinsic (özgün) ve extrinsic (katkılı) rekombinasyon. Yarıiletkendeki örgü kusurları veya yabancı maddeler extrinsic (katkılı) geçişlere neden olur. Örgü kusurları, yeniden birleşmede merkez olarak işlev görür ve yük taşıyıcıları için tuzaklar oluşturur. Bu nedenle toplam serbest yük taşıyıcı miktarı azalır ve doğrudan aygıtın I_{sc} ve V_{oc} 'u yeniden birleşmeden etkilenir. Sonuç olarak, FF (doluluk oranı) da azalır. Bu nedenle, verimli güneş hücreleri elde etmek için neredeyse tamamen saf yarıiletken malzemelerin üretilmesi çok önemlidir.



Şekil 1.4 R_s ve R_{sh} direncinin fotovoltajik üzerine etkisi.

1.3. CZTS İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ

CZTS ince film güneş hücreleri ilk olarak, 1998 yılında, Ito ve Nakazawa tarafından geliştirildi. Daha sonra CZTS soğurucu katman elektrokaplama (Scragg vd. 2008; Ennaoui vd. 2009), saçtırma kaplama (Yoo and Kim 2011; Tanaka et al. 2012), hidrazin temelli çözelti (Wang vd. 2014), eş-buharlaştırma (Hiroi vd. 2013), termal buharlaştırma (Zakaria vd. 2015), ve miknatısal saçtırma (Yazici vd. 2015; Jimbo vd. 2007; Ericson vd. 2012; Liu vd. 2010; Fernandes vd. 2009) vs. gibi çeşitli üretim yöntemleri kullanılarak da büyütülmüştür. Bu tekniklerin çoğu, uygulama alanlarını sınırlamakta olan sert molibdenyum (Mo) kaplı soda lime glass (soda kireç camı) (SLG) gibi alttaşlar üzerinde oluşturularak kullanılmaktadır. Bu sınırlama esnek alttaş kullanılarak önlenebilmektedir. Alüminyum (Al), molibdenyum (Mo), paslanmaz çelik (SS) folyolar gibi esnek alttaşlar üzerine yapılmış ince film güneş hücreleri üretmek mümkündür. Güneş hücrelerinin esnekliği ise, filmlerin toplam kalınlığını ve maliyetini de azaltmayı mümkün kılmaktadır. Literatürde güneş hücresi uygulamalarında kullanılmak amacıyla CZTS ince filmlerin esnek metalik alttaş üzerine büyütüldüğü çalışmalar yer almaktadır (Yazici vd. 2015; Zhang vd. 2014; Khalil vd. 2016; Xu vd. 2014; Sun vd. 2016). Mo folyo alttaş kullanılarak elektro-kaplama yöntemi ile büyütülen ince film güneş hücresinden elde edilen en yüksek verim %3.82'dir (Zhang vd. 2014). SS folyo alttaş üzerine eş-püskürtme

yöntemi ile büyütülen ince film güneş hücresinden ise elde edilen en yüksek verim %4.10'dur (Sun vd. 2016). Esnek alttaş kullanılarak üretilen CZTS ince film güneş hücrelerinin büyütme mekanizmasını anlayarak verimliliklerini artırmak için daha fazla araştırma yapılmasına ihtiyaç duyulmaktadır.

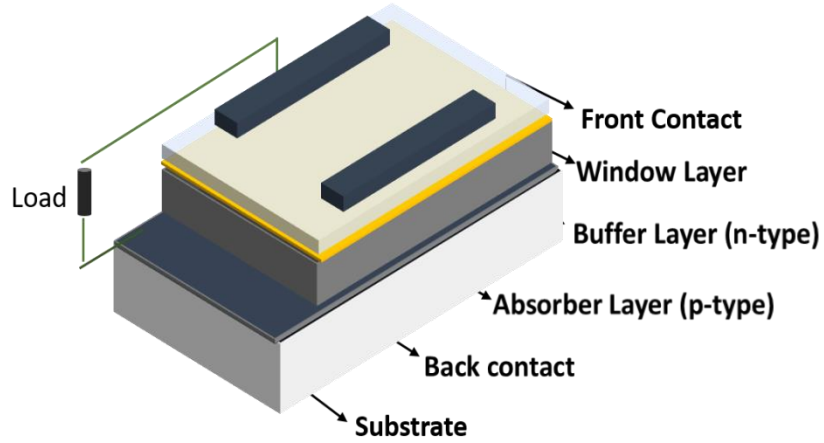
CZTS ince filminin, sülfürleme sırasında bileşik kontrolünün zor olması ve faz diyagramında küçük bir bölgede faz kararlılığına sahip olması nedeni ile ikincil fazların oluşması, bu soğurucu katmanı elde ederken karşılaşılan zorluklar arasındadır. $Cu_{2-x}S$, ZnS ve $Cu_{2-x}Sn_xS_3$ gibi ikincil fazlar, güneş hücrelerinin enerji çevrim verimliliklerini olumsuz yönde etkilemektedirler. İkincil faz oluşumuna ek olarak, karşılaşılan diğer zorluklar ise, CZTS ince filminin küçük tanecik boyutu ve CZTS tabanlı güneş hücrelerinden elde edilen düşük açık devre voltajıdır (Mkawi vd. 2014; Shin vd. 2011). Tanecik sınırları ise birleşme merkezleri (recombination center) gibi davranarak ince film güneş hücrelerinin verimliliğini düşürmektedir (He vd. 2015; Xie vd. 2013). Bu nedenle, büyük tanecik boyutu elde edebilmek ve istenmeyen ikincil faz oluşumunu engellemek için çeşitli büyüme parametreleri özellikle sülfürleme işlemi sırasındaki sıcaklığın filmin yapısına olan etkisi üzerinde çalışılması gereken konulardandır.

Bu projede, metalik öncü katmanlar büyük ölçekli üretime uygun ve düşük maliyetli bir yöntem olan mıknatısal saçtırma tekniği ile Ti folyo üzerine büyütülmüştür. Ti alttaş üzerine büyütülen metalik öncü katmanlar farklı sıcaklıklarda sülfürlenerek CZTS yapısına dönüştürülmüştür. Sülfürleme sıcaklığı, kaliteli CZTS ince film üretmek için önemli parametrelerden biridir. Bu nedenle, bu çalışmada, Ti folyo alttaş üzerine büyütülen ince filminin sülfürleme sıcaklığının, büyütülen CZTS bileşeninin yapısal, kimyasal ve morfolojik özelliklerine nasıl bir etkisi olduğunu anlamak üzere araştırılarak, ideal sülfürleme sıcaklığının tesbiti yapılmıştır (Baldu vd., 2018).

BÖLÜM 2

İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ

İnce film teknolojisi, FV pazarında hızla büyüyen pazar oranına sahiptir. İnce film güneş hücreleri yüksek ışık soğurma katsayısına ve doğrudan bant aralığına sahip olduklarından, aynı miktarda ışığı soğurmaları için daha az malzemeye ihtiyaç duyarlar. İnce film teknolojisi daha basit ve düşük maliyetli üretim sağlamaktadır. Si-tabanlı güneş hücreleri ile karşılaştırıldıklarında soğurucu katmanın malzeme kalınlığı birkaç mikrondur. Bu durum ise Si-tabanlı güneş hücrelerinin sahip olduğu sınırlandırmaların üstesinden gelebilmektedirler. Güneş hücreleri, cam, plastik ve metal folyolar gibi çeşitli alttaşlar üzerinde üretilebilirler. Şekil 2.1 ince film güneş hücre yapısını göstermektedir.



Şekil 2.1 İnce film güneş hücre yapısı.

İnce film güneş hücresinin çalışma prensibi, farklı yarıiletkenlerin bağlı olduğu p-n heteroeklemine benzerdir. P-tipi yarıiletken soğurucu katman olarak, elektron-deşik çiftlerinin oluşturulduğu arka kontak metali kaplı olan soda kireç camı (SLG) veya direk olaraktan metal folyo alttaş üzerine büyütülür. Soğurucu katman genelde p-tipi yarıiletken malzeme seçilir, çünkü p-tipi yarıiletkendeki elektronların difüzyon uzunluğu, n-tipi yarıiletkendeki boşlukların difüzyon uzunluğundan daha fazladır. N-tipi yarıiletken tampon katman ise p-tipi soğurucu katman üzerine büyütülmektedir. Tampon katman ince olmalı ve üzerine gelen ışığın soğurucu katmana geçmesi için geniş bant aralıklı malzemeden yapılmalıdır. Akımın dış devreye aktarılması için pencere katman olarak İletken Oksit Malzeme (Transparent Conducting Oxide)

ile kaplanır. Yüksek verimli ince film güneş hücreleri elde etmek için, her bileşenin davranışı anlaşılmalıdır. Her katman farklı malzemelerden oluştuğu için farklı fiziksel ve kimyasal özellikleri vardır. Arayüzeyde oluşan kusurlar rekombinasyona ve gerilim (stress) oluşumuna neden olabilir.

2.1. İnce Film Soğurucu Katmanlar

Güneş ışığından gelen fotonu elektrona dönüştürerek elektrik enerjisi üretmek amacıyla, ince film güneş hücrelerinde soğurucu katman kullanılır. İnce film FV'lerde soğurucu katman olarak genellikle p-tipi yarıiletken malzemeler kullanılır. Tek eklemli ince film güneş hücrelerinden teorik olarak elde edilebilecek en yüksek verimlilik %32.4 olup bu verimlilik değerini elde etmek için kullanılan soğurucu katmanın yasak bant enerji aralık değeri 1.1-1.7 eV aralığında olmalıdır. İnce film FV'de soğurucu katman olarak, kadmiyum tellür (CdTe) ve bakır indiyum galyum sülfür (CIGS) kullanılmaktadır. Fakat bu soğurucu katmanların içerdiği elementler nedeniyle bazı dezavantajları vardır. Kadmiyum toksik bir elementtir, galyum ve tellür ise dünya üzerinde nadir bulunan elementlerdir. Bu dezavantajları nedeniyle CIGS ve CdTe ince film güneş hücreleri sürdürülebilir enerji için ideal adaylar değildir. Bu dezavantajları ortadan kaldırmak için tüm bileşenleri doğada bol miktarda bulunan, dolayısıyla ucuz, çevreye dost, zehirli olmayan Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), ince film yarıiletken malzeme olarak dikkatleri üzerine çekmektedir.

2.1.1. Kadmiyum Tellür (CdTe)

İnce film FV'lerde CdTe, yaklaşık 1.45 eV'lik doğrudan bant aralığı (Bai vd. 2011) değerine sahip olması, kimyasal kararlılığı ve yüksek soğurma katsayısı ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) nedeniyle en uygun soğurucu katman adayı (Chaar vd. 2011) olarak kullanılmaktadır. CdTe güneş hücrelerinin günümüze ulaşan en yüksek verimlilik değeri %22.1'dir. (Green vd. 2016). CdTe ince film güneş hücreleri düşük maliyet ve yüksek verimliliğe sahip olmalarına rağmen, kadmiyumun zehirli yapısı ve tellürün doğada nadir olması bu güneş hücrelerinin üretimini olumsuz etkilemektedir.

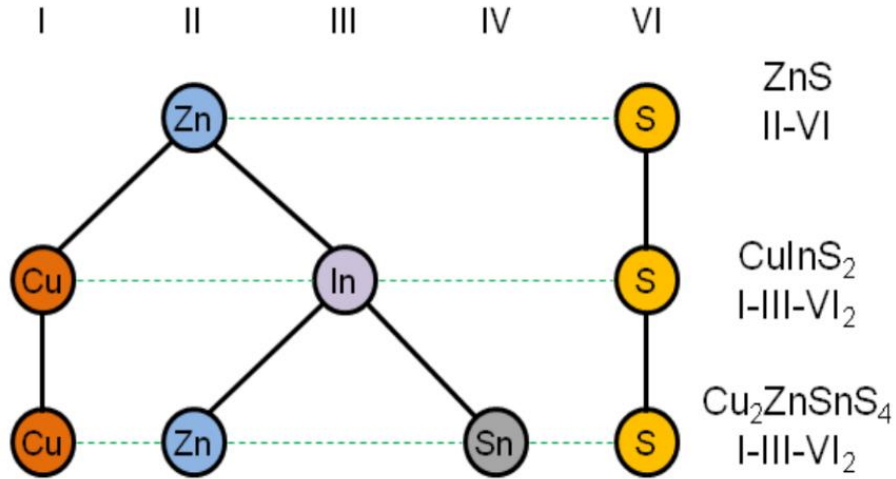
2.1.2. $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS)

Dörtlü bileşik olan $Cu_2InGaSe_2$ (CIGS), yüksek soğurma katsayısı ve doğrudan bant aralığına sahip olup, band aralığı enerji değeri ise $CuInSe_2$ için 1.0 eV ve $CuGaSe_2$ için ise 1.7 eV olarak ayarlanabilir (Jackson vd. 2011). Yüksek soğurma katsayısı ile direkt bant aralığına sahip olması ise kalkopirit yarıiletkenleri, FV uygulamalar için uygun hale getirir. $CuInSe_2$ ince filmi için ilk olarak 1976 yılında %4.5 verimlilik elde edilmiştir (Kazmerski, Morgan vd. 1976).

Daha sonra, CIGS üretmek için CuInSe_2 'ye galyum dahil edilip CIGS ince film güneş hücresi elde edilmiş olup bu güneş hücresinden ise elde edilen en yüksek verimlilik %22.3 olmuştur (Green vd. 2016). İndiyumun nadir olması nedeni ile fiyatının yüksek olması ise bu güneş hücrelerinin FV teknolojisindeki konumunu olumsuz etkilemektedir.

2.1.3. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS)

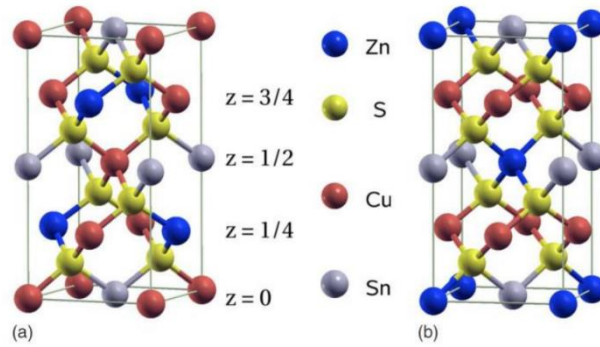
İnce film güneş hücreleri, Te ve In elementlerinin yetersizliği, Cd elementinin zehirli oluşu ve a-Si güneş hücrelerinin düşük verimliliği gibi bazı dezavantajlara sahiptir. Bu nedenle CZTS, CdTe ve CIGS'den farklı olarak içeriğinde bulunan elementler bakımından zengin ve zehirli olmayan elementleri içerdiğinden ince film güneş hücrelerinde soğurucu katman malzemesi olarak umut verici aday olarak görülmektedir. P-tipi yarıiletken olan CZTS, 1.5 eV değerinde doğrudan band aralığı enerji değeri ve yüksek soğurma katsayısına sahip olup ince film güneş hücreleri için uygun soğurucu katman malzemesidir (Ito ve Nakazawa 1988). Shockley and Queisser tarafından 1.52 eV band aralığı enerjisine sahip tek p-n eklemi için AM 1.5 güneş spektrumu kullanarak elde edilebilecek maksimum güneş hücresi verimliliği yaklaşık %32 olarak bulunmuştur (Shockley ve Queisser 1961). Dört bileşenli CZTS, çinko-blende (ZnS) II-V bileşiğinden türetilebilir. Zn atomu, Cu grup-I atomu ve In grup-III atomu ile değiştirilir ve böylece CuInS_2 gibi üçlü bileşik yarıiletken (I-III-VI₂) oluşur. Daha sonra, In atomunun yarısı, Zn grup-II atomu ile ve diğer yarısı ise Sn grup-IV atomu ile değiştirilerek CZTS üretilir. Şekil 2.2 CZTS'nin ZnS 'den türetilmesi olarak gösterilmiştir.



Şekil 2.2 ZnS 'den CZTS türetilmesi.

2.1.3.1. CZTS'in Kristal Yapısı

CZTS, kesterit (uzay grubu $I\bar{4}$) ve/veya stannit (uzay grubu $I\bar{4}2m$) olmak üzere iki farklı kristal yapıya sahiptir. Her iki kristal yapı tetragonal olup aralarındaki tek fark tetragonal yapının köşelerine dizilen Cu ve Zn atomlarının yerlerinin değişmesidir. Kesterit CZTS yapısında, CuSn, CuZn, CuSn, CuZn katyon katmanları sırasıyla $z = 0, 1/4, 1/2$ ve $3/4$ değerlerinde değişirken, stannit CZTS yapısında ZnSn katmanı Cu₂ katmanları ile dönüşümlüdür. Sn, kesterit ve stannit kristal yapılarında aynı yapısal bölgede bulunur (Hall vd. 1978; Paier vd. 2009). Hem kesterit hem de stannit yapısı $c \approx 2a$ ile kütle merkezli tetragonaldir ve örgü sabitleri a ve c her ikisinde de benzerdir (Paier vd. 2009). Şekil 2.3 ile kesterit ve stannit CZTS'nin kristal yapısı gösterilmiştir. Ab initio hesaplamaları, kesterit CZTS yapısının stannit CZTS yapısından daha kararlı olduğunu ve düşük oluşum enerjisinden dolayı meydana gelme olasılığının daha yüksek olduğunu göstermektedir (Chen vd. 2009; Persson, 2010).



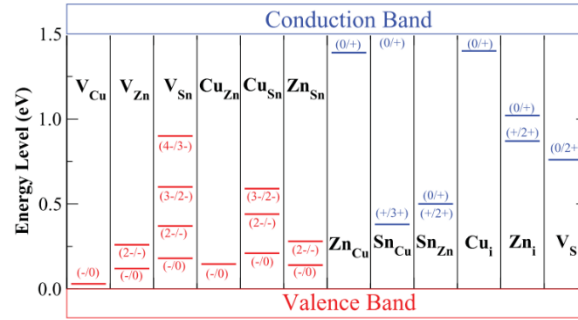
Şekil 2.3 CZTS'in kristal yapıları a) Kesterite, b) Stannite (Kaynak: Paier vd. 2009).

Ayrıca, tetragonal yapı değişiklikleri literatürde gösterilmiştir (Paier vd. 2009; Chen vd. 2009). Kesterit yapıdaki bu değişimler, $P\bar{4}2c$ ve $P\bar{4}21m$ olan tetragonal uzay gruplarına özeldir. Katyon alt örgü üzerinde iki iyon değiştirilerek kristal yapıdaki değişimler gözlemlenebilir. $z = 1/4$ 'deki katmanda bulunan bakır ve çinko atomları değiştirildiğinde, $P\bar{4}2c$ uzay grubuna ait yapı oluşur. $z = 1/2$ katmanındaki Cu atomları ve $z = 3/4$ katmanındaki Zn atomları değiştirilerek $P\bar{4}21m$ uzay grubuna ait yapı oluşur.

2.1.3.2. CZTS'in Yapısal Kusurları

CZTS yarıiletkeni dörtlü bileşiğe sahiptir ve yapısındaki karmaşıklık nedeniyle büyüme sürecinde çeşitli yapısal kusurlar ortaya çıkabilmektedir. Bu yapısal kusurlar arasında boşluklar (V_{Cu} , V_{Zn} , V_{Sn} , V_S), antisit kusurları (Cu_{Zn} , Zn_{Cu} , Cu_{Sn} , Sn_{Cu} , Zn_{Sn} , Sn_{Zn}) ve araya yerleşme kusurları (Cu_i , Zn_i , and Sn_i) bulunmaktadır. Bu kusurlar, CZTS malzemesinin band dizilimi

İçinde tuzaklar veya rekombinasyon merkezi gibi davranabilir. Akseptör kusurlarının oluşma olasılığı donör kusurlarının oluşmasından daha düşüktür. Bakır boşlukları (V_{Cu}) ve çinko üzerinde bakır (Cu_{Zn}) antisit kusuru band yapısında alıcı seviyeyi oluşturmaktadır. V_{Cu} boşluk kusuru, değerlik bandının hemen üstünde daha sığ seviyeye sahiptir. Cu_{Zn} alıcı seviyesi V_{Cu} 'dan daha derindir. Her iki kusur da CZTS'nin p-tipi iletkenliğini ve dolayısı ile aygıt verimliliğini arttırmak için faydalıdır. Cu_{Sn} , Zn_{Sn} , V_{Zn} ve V_{Sn} gibi diğer alıcı kusurları, yüksek oluşum enerjileri nedeniyle CZTS band aralığında enerji seviyeleri oluşturmaktadır. Onların katkısı, tek fazlı kristal yapı için önemsiz olabilir ancak bu enerji seviyeleri rekombinasyon merkezleri gibi davranabilirler. Sn_{Cu} , Sn_{Zn} , Zn_i ve V_s olan derin verici kusurları, elektron-boşluk çifti için rekombinasyon merkezi gibi davranabilir ve bu durum aygıtın performansını olumsuz yönde etkileyebilir. Şekil 2.4'de CZTS band aralığı içindeki yapısal kusurların iyonizasyon seviyesi gösterilmektedir.



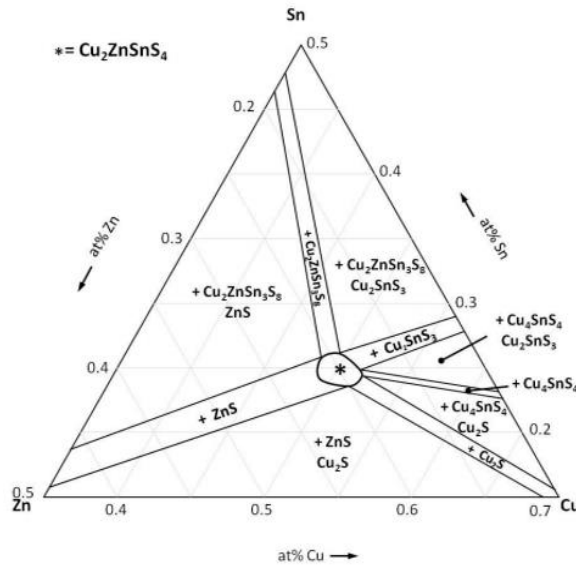
Şekil 2.4 CZTS bant aralığındaki yapısal kusurların iyonizasyon seviyesi (Kaynak: Chen vd. 2013).

Bu kusurların yanında CZTS'de de kusur kümeleri oluşabilir. Kusur kümeleri, verici ve alıcı boşlukları, araya yerleşme ve antisit kusurları nedeniyle oluşan kendiliğinden telafi edilen kusurlardır. Oluşum enerjileri bireysel antisit kusurlarının oluşum enerjilerinden daha düşüktür. CZTS'nin optik ve elektronik özelliklerini etkilediği için bu kusurların anlaşılması önemlidir (Chen vd. 2010). Kusur kümeleri stokiometrik ve stokiometrik olmayan kusurlar olarak karakterize edilebilir. Stokiometrik kusur kümeleri $[Cu_{Zn}+Zn_{Cu}]$, $[Sn_{Zn}+Zn_{Sn}]$, $[Cu_{Sn}+Sn_{Cu}]$ ve stokiometrik olmayan kusur kümeleri $[V_{Cu}+Zn_{Cu}]$, $[Zn_{Sn}+ 2Zn_{Cu}]$ ve $[2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}]$ ' dir. $[Sn_{Zn}+Zn_{Sn}]$ ve $[Cu_{Sn}+Sn_{Cu}]$ olan stoikiyometrik kusur kümelerinden ikisi, CZTS'deki bant boşluğunu azaltarak elektronik yapıyı etkiler ve yararlı kusur olarak kabul edilmezler. Ayrıca, $[Cu_{Zn}+Zn_{Cu}]$ kusur kümelerinin elektronik ve optik özellikleri üzerinde önemli etkisi yoktur ve yararlı kusurlar olarak düşünülebilir (Chen vd. 2013), ancak bu kusur kümeleri kesterit Cu-Zn katmanındaki bozukluk olarak açıklanabilir (Schorr vd. 2007). Stokiometrik olmayan kusur kümesinin CZTS'nin stokiyostrisi üzerinde önemli etkisi vardır. $[2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}]$ kusur kümelerinin sayıca fazla olması ve oluşum enerjilerinin düşük olması nedeniyle CZTS

malzemesinde oluşabilir. Bu kusur kümesi CZTS'nin bant aralığını düşürür ve elektron-boşluk yakalama seviyesine indüklenerek aygıt performansı üzerinde zararlı etki yaratır (Chen vd. 2012). $[V_{Cu}+Zn_{Cu}]$ kusur kümeleri, elektron-boşluk çiftinin ayrılmasını kolaylaştırarak CZTS için faydalı olabilir (Chen vd. 2013). Stokiyometrik kusur kümelerinin oluşumu CZTS'deki stokiyometrik değişime bağımlı değildir, oysa stokiyometrik olmayan kusur kümelerinin CZTS'nin stokiyometrisi üzerinde etkisi vardır. Her iki çalışma da Cu-fakir ve Zn-zengin bileşim koşulları altında CZTS güneş hücreleri için yüksek verimlilik vermektedir.

2.1.3.3. CZTS Bileşiminin Faz Kararlılığı ve Kontrolü

Dört bileşenli CZTS bileşenlerinin herbiri bağımsız şekilde değiştirilebildiği için kimyasal bileşiminin faz kararlılığı ve kontrolü zordur. Cu-Zn-Sn-S dörtlü sistemini açıklamak için dört boyutlu faz diyagramı gereklidir ancak kalkojen olan sülfür bağımsız değişken değildir. Bu nedenle üçlü faz diyagramı alaşımın gösterilmesine ve anlaşılmasına izin verir.

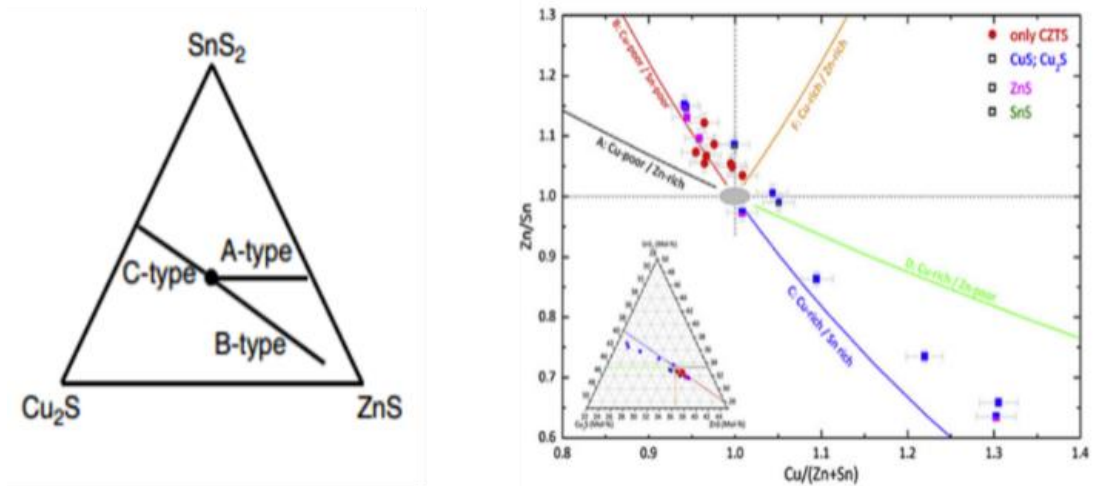


Şekil 2.5 Üçlü faz diyagramı ve olası ikincil fazlar (Kaynak: Scragg, 2010).

Alaşımın içindeki sülfür miktarı, Cu (I), Zn (II) ve Sn (IV) gibi metallerin ve bunların elektronik değerlerine bağlıdır. CZTS yapısındaki metalik elementlerin bileşimini göstermek için atomik yüzdelerin oranı $Cu/(Zn + Sn)$ ve Zn/Sn kullanılır. CZTS yapısının stokiyometrik olması durumunda bu iki oran 1'e eşit olmaktadır. Bu oranlar bağımsız olmadığı için açıkça stokiyometrik sapmayı göstermezler. Olekseyuk ve arkadaşları tarafından 400 °C 'de denge için üçlü faz diyagramı ($Cu_2S-ZnS-SnS_2$) üzerine araştırmalar gerçekleştirilmiştir (Olekseyuk vd. 2004). Faz diyagramında tek fazlı CZTS'nin sadece çok küçük birleşim bölgesinde

oluşturduğunu ve stokiometrik birleşimden küçük sapmanın ikili ya da üçlü ikincil fazların oluşumuna neden olduğu gösterilmiştir. Daha sonra Scragg ve arkadaşları tarafından Oleksyuk çalışmasını temel alarak ve sülfür içeriğinin alaşımda bağımsız değişken olmadığını varsayımına dayanarak basitleştirilmiş üçlü faz diyagramı önerilmiştir (Scragg, 2010). Bu üçlü faz diyagramı Şekil 2.5'de gösterilmektedir.

Şekil 2.5'de verilen faz diyagramı 10 farklı bölge içermektedir. Herbir bölge CZTS'nin oluşumuna ek olarak ikincil faz oluşumunu içerir. Ortadaki on birinci bölge yıldızla işaretlenmiş saf CZTS'nin oluşumunun mümkün olduğu yerdir. Katyonların yer değiştirmesinden kaynaklanan nokta kusurları CZTS soğurucunun stokiometrik olmaması ile ilişkilidir (Lafond vd. 2012; Choubrac vd. 2012). Stokiometrik olmayan kusur kümelerinden üçü, CZTS'nin bileşimi ile ilişkili olan farklı tip oluşuma neden olur. Cu-zayıf ve Zn-zengin bileşimi A- ve B-tipi oluşum olarak gözlemlenebilir. $[V_{Cu}+Zn_{Cu}]$ and $[2Zn_{Cu}+Zn_{Sn}]$ kusur kümeleri, sırasıyla A-tipi ve B-tipi oluşumu ortaya çıkarmaktadır. Cu-zengin ve Zn-zayıf bileşimi için, $[2Cu_{Zn}+Sn_{Zn}]$ kusur kümesinin bulunduğu yerde C-tipi oluşum gözlemlenir (Choubrac vd. 2012; Valle Rios vd. 2016). Oluşum tipleri $Cu_2S-ZnS-SnS_2$ üçlü faz diyagramı ile $Cu/(Zn+Sn)$ ve Zn/Sn metalik oranlarıyla da ilişkilidir (Şekil 2.6). Katagiri ve arkadaşları tarafından hücrelerin kompozisyon oranları ile verimleri arasındaki ilişki araştırılmış ve $Cu/(Zn+Sn)$ ve Zn/Sn oranları sırasıyla 0.85 ve 1.1-1.3 olduğunda en yüksek verimlilik gözlemlenmiştir (Katagiri ve Jimbo 2011). Ayrıca, CZTS tabanlı ince film güneş hücreleri için elde edilen en yüksek verimlilik, $Cu/(Zn+Sn) \sim 0.8$ ve $Zn/Sn \sim 1.2$ metalik oranları için elde edilmiştir (Todorov vd. 2010; Repins vd. 2012; Shin vd. 2013; Todorov vd. 2011; Ericson vd. 2013).



Şekil 2.6 $Cu_2S-ZnS-SnS_2$ üçlü faz diyagramında tip oluşumları (Kaynak: Choubrac vd. 2012) ve CZTS'nin metalik oranı (Kaynak: Valle Rios vd. 2016).

2.1.3.4. CZTS'in İkincil Fazları

Tek fazlı CZTS oluşumu küçük bir bölgede oluşması nedeniyle, ikili ve üçlü ikincil fazlar büyüme işlemi sırasında CZTS'ye ek olarak kolayca oluşmaktadır. Yüksek verimli CZTS güneş hücresine ulaşmada, ikincil faz oluşumunun kontrolü oldukça önemlidir. Olası ikincil fazlar şu şekilde verilebilir.

2.1.3.4.1. Cu_2S İkincil Faz

Bakır sülfür (Cu_2S), Cu bakımından zengin, Sn ve Zn bakımından fakir koşullarda oluşmaktadır. Cu_2S oldukça iletken olup güneş hücrelerinde kısa devreye (shunt) sebep olur. Güneş hücresi içindeki bu faz yük taşıyıcıların rekombinasyonuna neden olarak verimliliği olumsuz yönde etkilemektedir.

2.1.3.4.2. SnS ve SnS_2 ikincil fazlar

Kalay sülfür (SnS_2), 2.2 eV bant aralığına sahip n-tipi yarıiletkenidir (Kumar vd. 2015). Bu ikincil faz, yük taşıyıcılarının rekombinasyonuna neden olarak yalıtkan olarak davranmaktadır. CZTS yapısında yüksek miktardaki SnS_2 bulunduğunda, soğurucu katman içinde yük taşıyıcıları için bariyer görevi yapabilen ve doluluk faktörünü azaltarak güneş hücresinin performansını etkileyebilen ikincil diyot oluşturabilir. Ayrıca, oluşabilecek diğer ikincil faz ise 1.1eV bant aralığına sahip p-tipi yarıiletken SnS 'dir.

2.1.3.4.3. Bakır Kalay Sülfür (CTS) İkincil Faz

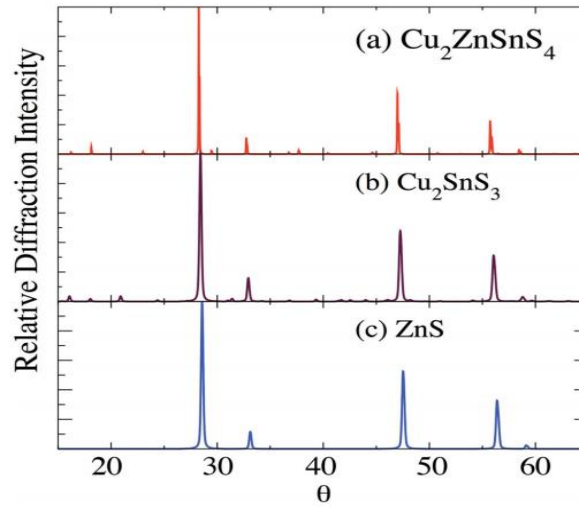
Cu_2SnS_3 (CTS), Zn-fakir koşullar altında CZTS soğurucuda oluşan başka ikincil fazdır. CTS, metalik davranışa sahip p-tipi yarıiletkenidir (Wu vd. 2007; Tiwari vd. 2013). Cu_2S gibi CTS'de yüksek iletkenliğe sahip olduğu için güneş hücreleri için zararlıdır ve V_{oc} değerini azaltabilecek düşük bant aralığı enerjisine sahiptir. (Siebentritt ve Schorr 2012).

2.1.3.4.4. ZnS İkincil Faz

Çinko sülfür (ZnS), Cu-fakir ve Zn-zengin koşullar altında CZTS soğurucuda oluşan ikincil fazdır. Geniş bant aralığına sahip (3.54 eV) malzeme olup yalıtkan gibi davrandığı için elektron-boşluk çiftlerinin üretildiği etkin alanı ve akım toplama işleminin azalmasına neden olabilir (Kumar vd. 2015). Aygıtın açık devre voltajı (V_{oc}) ZnS 'nin düşük iletkenliği nedeniyle etkilenmezken, güneş hücrelerinde yüksek seri dirence neden olabilir (Siebentritt ve Schorr 2012).

2.1.3.5. CZTS Yapısındaki İkincil Fazların Saptanması

X-ışını kırınımı, CZTS'in kristal yapısını tanımlamak ve ikincil faz oluşumunu saptamak için kullanılır. Cu-S ve Sn-S ikincil fazları, X-ışını kırınımı kullanılarak kolaylıkla tespit edilebilmektedir, çünkü kırınım pikleri, CZTS kırınım piklerinden açıkça farklıdır. Bununla birlikte ZnS ve CTS ikincil fazlarını, CZTS fazlarından ayırt etmek zordur. Çünkü bu fazlar kristal yapı ve örgü parametrelerindeki benzerlik nedeniyle aynı pozisyonda ve aynı saçılma piklerine sahiptirler (Fernandes vd. 2011; Cheng vd. 2011). Şekil 2.7 kesterit CZTS, CTS ve ZnS'nin örtüşen XRD piklerini göstermektedir (Walsh vd. 2012).



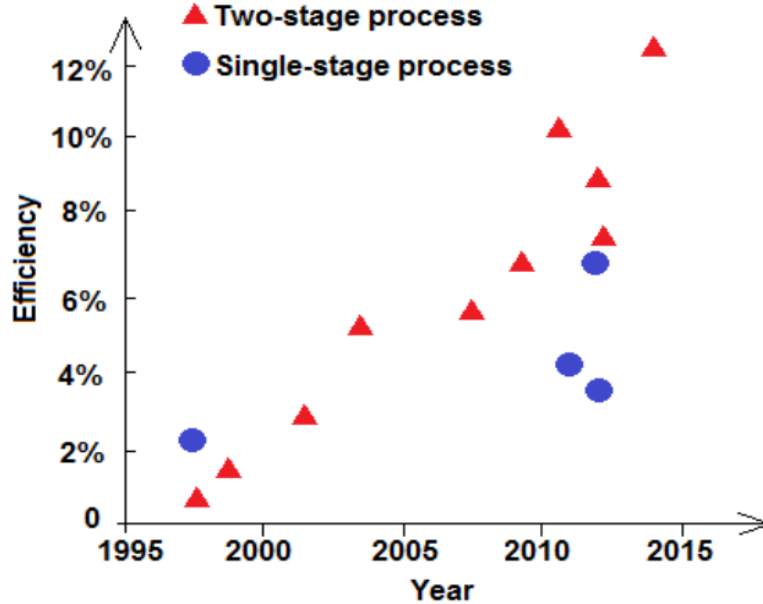
Şekil 2.7 Kesterit CZTS, CTS ve ZnS yapılarının XRD analizleri (Kaynak: Walsh vd. 2012).

CZTS'deki ikincil fazları tanımlamak için kullanılan diğer bir teknik ise Raman spektroskopisidir. Raman spektroskopisi, ikincil fazları tespit etmek ve XRD tekniğine destek sağlamak için önemli bir karakterizasyon tekniğidir. Kesterit CZTS, 288-289 cm^{-1} ve 338-339 cm^{-1} arasında belirgin pikler, 351-352 cm^{-1} aralığında bir pik ve 368-374 cm^{-1} arasında geniş pik noktası sergilemektedir. Tetragonal Cu_2SnS_3 için Raman pik noktaları 297, 337 ve 352 cm^{-1} (Fernandes vd. 2011) ve kübik Cu_2SnS_3 için ise 267, 303 ve 356 cm^{-1} dir (Fernandes vd. 2010a; Fernandes vd. 2010b). Kübik ZnS'nin zayıf Raman piki 275 cm^{-1} de ve en güçlü Raman piki ise 352 cm^{-1} de görülmektedir (Fernandes vd. 2011). Ancak, ZnS'nin 351 cm^{-1} de gözlemlenen en güçlü piki CZTS piki ile hemen hemen aynı konumda bulunmaktadır. Bu nedenle ZnS'nin bant aralığı enerjisinin altında enerjiye sahip lazer kullanıldığında ZnS'yi CZTS'den ayırmak zorlaşmaktadır (Berg vd. 2014). ZnS ikincil fazı, 325 nm'lik dalgaboyuna sahip lazer kullanılarak CZTS'den açıkça ayırt edilebilir (Fontane vd. 2011). Bu nedenlerle de

Raman analizine, CZTS yapısını anlamak amacıyla parmak izi etkisi yaptığı belirtilmektedir. CZTS yapısını ve ZnS ikincil fazını belirlemek, bölgenin veya bireysel tanelerin kimyasal bileşimini tespit etmek için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) kullanılmaktadır. İncelenen bölgeler veya tane içindeki yüksek Zn konsantrasyonu, ZnS fazının varlığını işaret etmektedir (Abusnina 2016).

2.2. CZTS İnce Filminin Üretim Yöntemleri

CZTS üretmekteki ana hedefler; büyük taneli, homojen, tek fazlı, boşluk ve çatlak barındırmadan; yüksek kaliteli ve düşük maliyetli ince film üretim işlemi gerçekleştirmektir. Güneş hücresi uygulaması için yüksek kaliteli CZTS ince film elde etmek için farklı üretim yöntemleri kullanılmaktadır. CZTS, bir veya iki aşamalı üretim kullanılarak, vakum veya vakumsuz kaplama yöntemi ile üretilebilir. Tek aşamalı işlemde, her element (Cu, Zn, Sn, S) aynı anda alttaşa kaplanır. Alttaş ısıtılarak yüksek sıcaklık ile elementlerin karşılıklı difüzyonu sağlanır. İki aşamalı işlemde ise, öncelikle, metal öncül katmanlar oda sıcaklığında alttaşa kaplanır ve ikinci olarak ise, metal öncül katmanlı sistem sülfür atmosferinde yüksek sıcaklıklarda tavllanır. İki ve tek aşamalı işlemler karşılaştırıldığında, iki aşamalı işlem ile büyütülen CZTS ince filmler daha iyi cihaz performansı göstermektedir (Şekil 2.8)



Şekil 2.8 CZTS ince film aygıt performansı için tek aşamalı ve iki aşamalı işlemin karşılaştırılması (Kaynak: Wang, 2016).

2.3. İnce Film Güneş Hücreleri için Esnek Alttaş Kullanımı

Esnek alttaşlı olan FV hücreler, sert alttaş üzerine olanlarla karşılaştırıldıklarında çeşitli avantajlar sağlamaktadırlar. Esnek ve hafif güneş hücreleri, rulodan ruloğa kaplama işlemi için uygundur. Bu nedenle düşük maliyetli güneş modülleri olma potansiyeline sahiptirler. Esnek alttaşlar olarak polimer veya metal folyolar gibi farklı alttaşlar kullanılabilir, ancak alttaş seçimi kritik bir noktadır. Seçilen alttaş vakum koşullarına dayanıklı olmalıdır. Buna ek olarak alttaş malzemesi kimyasal olarak asal olmalı, işlem sırasında paslanmamalı veya parçalanmamalı ayrıca S ile reaksiyona girmemelidir. Alttaş seçiminde termal kararlılık önemli olan diğer bir parametredir. Çünkü kaplama tekniklerinin çoğu 400-600 °C aralığında yüksek sıcaklık gerektirmektedir. Alttaş malzemesinin katman ayrışımı ve yapışma problemlerinden kaçınmak için alttaşın termal genişleme katsayısının (TEC) üzerine büyütülecek olan soğurucu katmanın katsayısına eşit ya da yakın değerde olmalıdır. Yapışma problemi alttaşın yüksek TEC'si nedeniyle oluşabilirken, çatlak oluşumu ise alttaşın düşük TEC'sinden dolayı gerçekleşebilir. TEC uyumsuzluğu, farklı katmanlar arasındaki gerilmeye neden olur ve böylelikle soğurucu tabakada çatlaklar oluşturabilir. Aygıtın performansı, arka ve ön kontaklar arasında kısa devreyolu oluşturan çatlak oluşumundan etkilenir (Bremaud vd. 2007). Tablo 2.1 alttaş malzemesinin özelliklerini göstermektedir (Kessler ve Rudmann 2004; Adachi 2015).

Tablo 2.1 Alttaş malzemesinin özellikleri.

Alttaş Malzemesi	TEC (10 ⁻⁶ K)	Yoğunluk (g/cm ³)
SLG	9	2.5
Çelik	11-16	7.8
Ti	8.6	4.5
Al	23.1	2.7
Polyimide	12-24	1.5
Güneş hücresi malzemesi		
Mo	4.8	10.2
CZTS	7.4/8.6	4.5
CdS	4.5	4.8
ZnO	4.75/2.9	5.6

Esnek alttaşlar, polimer ve metal folyolar olarak sınıflandırılmaktadırlar. Kullanılan polimerler genellikle Upilex veya Kapton gibi özel ısıya dayanıklı polimerlerdir. 450-550 °C'ye kadar olan sıcaklıklara karşı dayanabilmelerine rağmen bu sıcaklık camdaki normal kaplama

sıcaklığından yaklaşık 100 °C daha düşüktür. Paslanmaz çelik (SS), titanyum (Ti) ve molibdenyum (Mo) gibi metal folyo alttaşlar herhangi bir bozulma olmaksızın daha yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmelerine rağmen yine de çözülmesi gereken başka problemler vardır. Birincisi, alttaştan soğurucu tabakaya istenmeyen maddelerin yayılması güneş hücrelerinin FV özelliklerini olumsuz yönde etkilemektedir. Bu difüzyonu ortadan kaldırmak veya azaltmak için alttaş ve arka kontak arasında ek bariyer katmanı kullanılabilir. Ayrıca bariyer katmanı, alttaş iletken olmadığına iletkenlik sağlamak içinde kullanılabilir. Bununla birlikte, tüm bariyer katmanları yüksek sıcaklığa dayanıklı olmalıdır çünkü bu katmanda herhangi bir çatlak oluşursa güneş hücresinin verimliliğine zararlı olacaktır. Diğer önemli nokta ise yüzey düzgünlüğüdür. Yüzey topografisindeki ani değişimler veya boşluklardaki hızlı değişimler, ön ve arka kontak arasında kısa devrelere yol açabilir. Uygun metal folyo alttaşlar arasında krom (Cr) ve Ti gibi saf metalik folyo alttaşlar, difüzyon bariyeri olmadan kullanılabilirler çünkü soğurucu katman difüzyon hızı diğerlerinden daha düşüktür (Hartmann vd. 2000). Difüzyon bariyer katmanı Cr-çelik folyo üzerine büyütüldüğünde güneş hücresinin verimliliğinde gelişme gözlenmekle birlikte, bu katman Ti folyosu üzerinde büyütüldüğünde güneş hücresinin veriminde belirgin değişiklik gözlenmemiştir (Herz vd. 2003). Bu nedenle, Ti folyo alttaşa ek katman gerekmediği için büyütülecek olan güneş hücrelerinin maliyetinin düşük olacağı aşikardır.

Arka kontak katmanı, yüksek verimli güneş hücreleri elde etmek için istenilen elektriksel özelliklere sahip ve kimyasal olarak asal olmalıdır. Örneğin Mo'nun arka kontak olarak kullanıldığı durumda, yüksek sıcaklıktaki sülfürleme işlemi CZTS soğurucu katmanın ayrışmasına neden olup soğurucu katman ve arka kontak arasında MoS₂ fazı oluşmasına neden olmaktadır (Scragg vd. 2012; Scragg vd. 2013). Ara katman açık devre voltajını etkiler ve Mo arka kontak ile CZTS soğurucu katman arasındaki band hizalanmasını değiştirebilir. Ayrıca, Mo boyunca boşluk taşınmasını kısıtlayan MoS₂ arayüz tabakası oluşarak Mo ile CZTS arasında Schottky bariyeri oluşturmaktadır (Wang vd. 2010; Yang vd. 2014).

SS folyonun alttaş olarak kullanılması durumunda, Fe atomları sülfür ile reaksiyona girer ve sülfürleme işlemi sırasında FeS katmanı oluştururlar. Bu oluşum, CZTS'nin normal sülfür reaksiyonunu etkileyebilir ve CZTS yapısının oluşmamasına neden olabilir (Xu vd. 2014). Ayrıca, SS alttaştan CZTS'ye doğru istenmeyen madde difüzyonu gerçekleşebilir. CZTS soğurucu katmana orta derece Fe difüzyonunda kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) etkilenirken, çok yüksek oranda Fe difüzyonunda ise açık devre voltajı (V_{oc}) azalmaktadır (Wuerz vd. 2009). Son zamanlarda, CTZS soğurucu katman çeşitli metalik folyolar üzerinde farklı büyütme yöntemleri ile büyütülmüştür.

CZTS soğurucu katman, elektrot yerleştirme metodu ile esnek Mo folyo üzerine büyütülmüş ve bu katman kullanılarak büyütülen güneş hücresinden elde edilen en yüksek

verimlilik %3.82 olarak açıklanmıştır (Zhang vd. 2014). Ayrıca CZTS soğurucu katman esnek SS folyo üzerine mıkmatıssal saçtırma tekniği ile büyütölmüş ve bu soğurucu katmanı kullanarak elde edilen güneş hücresinin verimliliği %3.07'ye ulaşmıştır (Sun vd. 2016). Bu bilgiler ışığında, güneş hücresinde yüksek verimlilik elde etmek ve ince film güneş hücrelerinin üretim maliyetini düşürmek konusunda alttaş seçimi önemli bir rol oynamaktadır. Birçok metal folyo alttaş (SS, Mo vb.), alttaştan soğurucu katmana istenmeyen safsızlık atomunun difüzyonunu önlemek için bariyer katmanı gerektirir. Ancak Ti folyo bariyer katman gerektirmez böylece üretim maliyetini düşürür. Yeryüzündeki element rezervi ile ticari metal folyoların maliyetinin saflık seviyesine göre değiştini ve Ti elementinin diğerlerinden daha fazla kaynağa sahip olduğuna dikkat çekmek gerekmektedir. Sonuç olarak Ti folyo, bol miktarda bulunmasından dolayı daha ucuzdur.

2.4. Karakterizasyon Metodları

2.4.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağıımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS)

SEM, filmlerin morfolojisini araştırmak için kullanılan önemli bir analiz tekniğidir. İnce filmlerin mikroyapı ve morfolojisi gibi bilgileri vermektedir. Elektron mikroskopunun çalışma prensibi, optik mikroskopa benzer. SEM'de ışık yerine elektronlar kullanılır ve elektronlar çok daha küçük dalgaboyuna sahip olmaları nedeniyle daha yüksek çözünürlük sağlarlar. Taramalı elektron mikroskopunun çalışma prensibi, elektron tabancasında ivme kazanan elektron demeti ile örneği bombardıman etmeye dayanmaktadır. Elektronlar ile örneğin etkileşiminin sonucu olarak örnek yüzeyinden çıkan ikincil ve/veya geri saçılan elektronlar algılanır ve sinyal haline dönüştürölerek incelenen örneğin görüntüleri oluşturulur.

Enerji Dağıımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) ise örneğin temel bileşimi hakkında bilgi edinmeyi sağlar. Herbir element, benzersiz atomik yapıya sahip olduğundan dolayı herbir elementin pikleri bireyseldir. EDS'in çalışma prensibi, yüksek enerjili elektron ışını örneğe odaklanarak buradaki malzemeye bağlı elektronları uyarılması sonucunda bu elektronların atom kabuğundan ayrılmasına dayanır. Böylece her elemente ait karakteristik enerjileri olan X-ışını fotonları üretilir ve bunlar sayesinde ise örneğin içeriğinin belirlenmesi sağlanır.

Bu çalışmada, CZTS ince film morfolojisi Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM; Phillips XL 30S FEG) kullanılarak incelenmiş ve SEM görüntüleri 5 kV hızlandırma voltajı altında alınmıştır. CZTS yapısının elementel kompozisyonu ise SEM cihazına bağlı EDS ile belirlenmiştir. EDS ölçümleri, 15 kV hızlandırma voltajı altında yüksek vakumda, 5 spot ölçüsü kullanılarak yapılmıştır.

2.4.2. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı, malzemelerin kristal yapısını analiz etmek için yaygın olarak kullanılmaktadır. XRD'nin çalışma prensibi, X ışını dalgasının kristal örgü tarafından kırılması ile ilgilidir. Kullanılan ışığın dalgaboyunun, dalgaboyu kırınımının oluşumu için kristalin örgü sabiti ile aynı olmalıdır. XRD kullanılarak incelenen örneğin kristal yapısı, iç gerilme, kristal boyutu ve ince filmlerin kalitesi gibi diğer yapısal karakteristik özellikler belirlenebilmektedir. İncelenen filmlerdeki kristal boyutu aşağıda verilen, Scherrer denklemi kullanılarak hesaplanabilir:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2.1)$$

Bu formülde λ , X-ışını kaynağının nanometre cinsinden dalgaboyunu, k , genellikle 0.9 olarak kabul edilen kristalleşme şekli ile ilgili sabit (Monshi vd. 2012); β , radyan cinsinden pikin maksimum değerinin yarısının tam genişliği (FWHM) ve θ Bragg kırınım açısıdır. ZnS (JCPDS: 00-05-0566) ve Cu_2SnS_3 (JCPDS: 00-027-0198) gibi ikincil fazların pikleri kesterit yapıdaki CZTS (JCPDS: 026-0575) pikleri ile çakıştığı için XRD kırınım analizi CZTS kristal yapısını belirlemek için yeterli değildir. Bu nedenle, ek olarak Raman spektroskopisi analizine gerek duyulmaktadır.

Bu çalışmada XRD kırınımı CZTS filmlerin kristal yapısını analiz etmek ve filmlerdeki ZnS ve CTS haricindeki ikincil fazları belirlemek için kullanılmıştır. CZTS filmlerin XRD ölçümleri, Bragg-Brentano odak geometrisi kullanılarak 20° ile 80° açı aralığında (Phillips X'Pert Pro) Cu $K\alpha$ X-ışını kaynağı ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) kullanılarak 0.016° 'lik adımlarla 15 dak süresince alınmıştır.

2.4.3. Raman Spektroskopisi

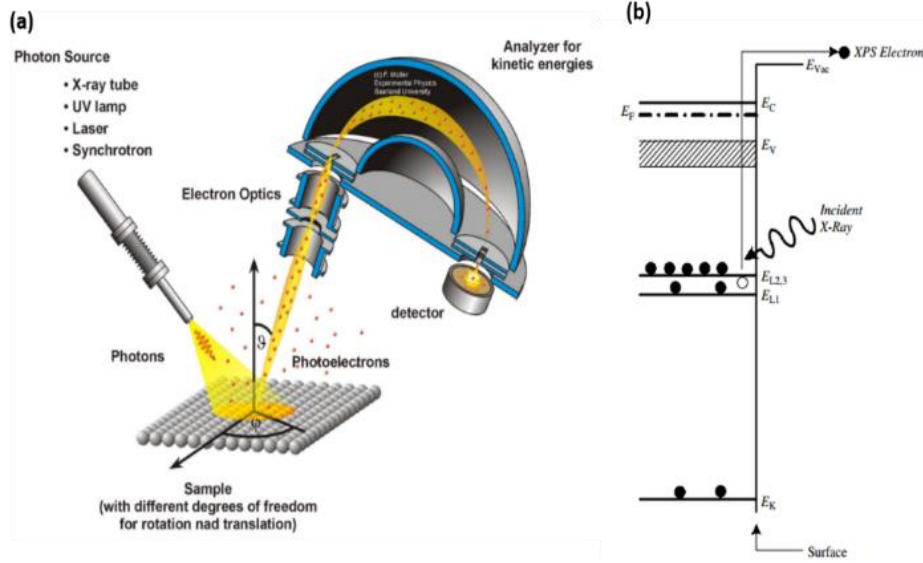
Raman spektroskopisi, malzemenin bağ yapısını araştırmak için kullanılmaktadır ve ikincil fazların belirlenmesinde kaçınılmaz bir tekniktir. Örnek lazer ile aydınlatıldığında, lazerden gelen monokromatik ışık, örnek üzerindeki moleküllerle veya fononlarla etkileşime girer ve örnek yüzeyinden dağılır. Yayılan ışığın dalgaboyu, örneği aydınlatan monokromatik ışığın dalgaboyuyla aynı ise, buna Rayleigh (elastik) saçılması adı verilir. Bununla birlikte, dağılan ışığın dalgaboyu örneği aydınlatan monokromatik ışığın dalgaboyundan farklıysa, buna Raman (inelastik) saçılması denir. Bunun sonucunda Raman dalgaboyları kaydırılmış oluşur ve fotodetektörler tarafından algılanır. Dağınık ışık dalgaboyları, yapıyı tanımlamak için örnekteki titreşim modları hakkında bilgi verir.

Bu çalışmada, 100 mW Melles-Griot Ar iyon lazeri ve 750 mm odak uzaklığı monokromatörü (Princeton Instrument, Acton SP2750 0.750mm Görüntüleme Üçlü Izgaralı Monokromatör) ile donatılmış mikro-Raman spektroskopi sistemi (S & I Mono Vista) kullanılmıştır. Raman sinyali, 1600 x 200 piksel ile yüksek çözünürlüklü CCD kamera ile toplanmıştır. CZTS filmlerinin Raman aktif fonon modlarını ve olası fazların titreşim modlarını görebilmek için 514.5 nm dalgaboyuna sahip lazer kullanılmıştır.

2.4.4. X-Işını Fotoelektron Spektroskopi (XPS)

X-ışını fotoelektron spektroskopi (XPS) analizi, incelenen örneğin kimyasal ve elektronik yapısını belirlemek için kullanılmıştır. XPS çalışma prensibi, fotoelektrik olaya dayanmaktadır. XPS te kullanılan monokromatik fotonlar, ölçüm yapılmakta olan örneğin çekirdek seviyelerinde bulunan elektronlarla etkileşime girer. Elektronlar, foton enerjisinin elektronların yörüngeye bağlanma enerjilerinden daha büyük olması durumunda, elektronlar buldukları yörüngeden fotoemisyon ile çıkarılırlar. Bağlanma enerjisi, dışarı atılan fotoelektronların kinetik enerjisi ve X ışını enerjisi ile spektrometre iş fonksiyonu arasındaki enerji farkı ile tanımlanır. Bağlanma enerjisi X ışını enerjisine bağlıdır, bu nedenle X ışını enerjisi monokromatik olmalıdır. İncelenen örneğin kimyasal yapısı deneysel ve referans verilerin karşılaştırılmasıyla belirlenir. Her elektronun bulunduğu yörüngede karakteristik bağlanma enerjisi bulunmaktadır. Kimyasal bileşikler ve elementler, XPS spektrumundaki enerji tepelerinin konumuna göre belirlenir. XPS tepeleri, çekirdek seviyesinde ve değerlik bandında kinetik enerji ile dışarı atılmış elektrondan kaynaklanır. XPS, düşük foton enerjisi nedeni ile örnek yüzeyine yakın bölgeden (0.5-5 nm) ölçüm alması nedeniyle yüzeye duyarlı analiz tekniğidir.

XPS spektrumundaki çekirdek seviyeleri, n 'nin temel kuantum sayısı, l 'nin açısal momentum kuantum sayısı ve j 'nin toplam açısal momentum kuantum sayısı olduğu nlj terminolojisi kullanılarak tanımlanmaktadır. Toplam açısal momentum kuantum sayısı (j), spin açısal momentum kuantum sayısı (s) ve orbital açısal momentum kuantum sayısının (l) toplamına eşittir. Eğer l sıfıra eşitse, singlet (tekil) durum oluşur. Eğer l 1'den büyükse, farklı bağlama enerjilerine sahip iki tepe noktası gözlemlenir. Bu durum, spin-yörünge (l - s) kuplajı olarak bilinir. Ayrıca, herbir spin halinin dejenerasyonuna dayalı olarak piklerin altındaki alanların özel değerdeki oranları mevcuttur. Spektrumları analiz ederken bu oranlar dikkate alınmalıdır. Foton kaynağı ile XPS kurulumunun şematik çizimi ve XPS yönteminin enerji bant diyagramı Şekil 2.9 (a)-(b)'de gösterilmektedir.



Şekil 2.9 a) XPS cihazının şematik yapısı ve b) enerji band diyagramı (Kaynak: Schroder 2006).

Bu çalışmada, kimyasal bağlanma ve ikincil faz oluşumlarını belirlemek için X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS; SPECS Phoibos 150 3D-DLD) analizi gerçekleştirilmiştir. XPS ölçümleri, 200 W ve 1.5 kW'lık güce sahip monokromatik Mg K_{α} radyasyon kaynağı ($h\nu = 1254$ eV) ile gerçekleştirildi. Ölçüm sırasında örneğin bulunduğu vakum odacığının basıncı 10^{-9} – 10^{-10} Torr arasında olacak şekilde ayarlanmıştır. CZTS soğurucu katmanların yüksek çözünürlükteki ölçümleri 30 eV geçiş enerjisi, 2 saniye bekleme süresi ve 0.05 eV/s tarama hızında gerçekleştirilmiştir. Yüksek çözünürlükteki ölçümler 284.6 eV'de gözlemlenen C 1s pikine göre kalibre edilmiştir (Cantas Bagdas, 2017). XPS ölçümleri CasaXPS yazılımı yardımıyla, Shirley tipi arka planı ve Gauss/Lorentzian tipi eğriler kullanılarak analiz edilmiştir.

2.4.5. Spektrofotometre

Spektrofotometre, bir malzemenin dalgaboyunun fonksiyonu olarak yansıma veya geçirgenlik özelliklerinin ölçümleri için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Aygıt yapımında kullanılan tüm ince filmlerin optik özellikleri, Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre kullanılarak 200-2600 nm dalgaboyu aralığında geçirgenlik ölçümleri ile araştırılmıştır.

2.4.6. Spektroskopik Ellipsometre (SE)

Spektroskopik elipsometre, incelenen örneğe zarar vermeden optik özelliklerini incelemeye yarayan bir yöntemdir. Örnek üzerine düşürülen ışığın yansdıktan sonra polarizasyonundaki değişim elipsometre tarafından ölçülür. Yansıyan ışığın polarizasyon

durumundaki değişim denklem 2.2 ile hesaplanmaktadır. Bu denklemde verilen Psi (Ψ) ve Delta (Δ) elipsometrik parametreler olup sırasıyla gelen ışığın faz ve genlik değişimlerini vermektedirler.

$$\tan \psi e^{i\Delta} = \rho = \frac{r_p}{r_s} \quad (2.2)$$

Burada ρ , p -polarize (r_p) ile s -polarize (r_s) ışığın yansıtma oranlarını ve Δ ise gelen ve yansıyan ışık arasındaki genlik farkını temsil etmektedir. Yüksek doğruluk, hassaslık ve aynı zamanda çok katmanlı örneklerin özelliklerini belirlemeye yarayan SE, ince film teknolojisinde yaygın olarak kullanılmaktadır. Ancak, incelenen örneğin kalınlığı ve optik sabitlerini belirlemek için uygun optik model oluşturulmalı ve SE verileri bu modele uygun olmalıdır (Cantaş, 2010).

Bu çalışmada, CdS tampon katman kalınlıklarını belirlemek için (Ψ , Δ) elipsometrik ölçümleri spektroskopik ellipsometre (SE; AWoollam M-2000X) ile alınmıştır. Işık kaynağı olarak Xenon ark lambası kullanılmış olup tüm ölçümler için geliş açısı 65.82° olarak sabitlenmiştir.

2.4.7. Güneş Hücresi Aygıt Karakterizasyonu

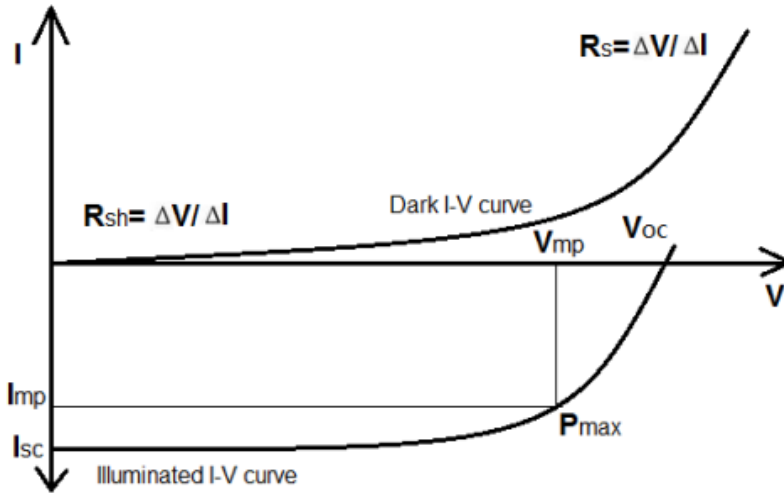
Bu çalışmada üretilen CZTS ince film güneş hücrelerinin performansı, açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akımı (I_{sc}), doluluk faktörü (FF) ve hücre verimliliği gibi parametreler, akım voltajı (I-V) karakterizasyonu ile belirlenmiştir. Üretilen CZTS güneş hücrelerinin elektriksel karakterizasyonları laboratuvar ortamında kurulan akım-voltaj sistemi ile yapılmıştır (Şekil 2.10) Üretilen güneş hücrelerinden bazılarının elektriksel ölçümleri Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Laboratuvarlarında bulunan Newport 91192 300 W modeline sahip güneş simülatörü kullanılarak standart test koşullarında ($25^\circ C$, $1000 W/m^2$, AM 1.5G aydınlatma) alınarak laboratuvar ortamında kurulan I-V sisteminden alınan sonuçlar ile karşılaştırılmış ve gerekli kalibrasyonlar yapılmıştır. Kurum içi ölçümlerimizin ODTÜ'de ölçülen değerlere çok yakın olduğu kanıtlanarak, hücre verimliliği farklılıklarının %0.5'ten daha az olduğu gösterilmiştir.

Şekil 2.10 kurum içi kullandığımız I-V deney sistemini göstermektedir. Bir CZTS hücresinin I-V eğrisini elde etmek için gerekli voltajı oluşturmak amaçlı bir fonksiyon üretici kullanılmıştır. Kullanılan testere dalgasının genliği ve frekansı sırasıyla $2.0-2.5 V_{p-p}$ ve 0.005 Hz olarak ayarlanmıştır. Güneş hücresi üzerine düşürülen ışığın enerji yoğunluğu $1 kW/m^2$ olup ölçümler oda sıcaklığında ($25^\circ C$) alınmıştır. Grafik programı olan Labview ile, x-ekseni üzerinde uygulanan voltaja karşılık y-ekseninde güneş hücresi üzerinden geçen akımın gösterildiği I-V eğrisini görmeyi sağlamaktadır. Karanlık altında alınan I-V ölçümleri seri direnç (R_s) ve kısa devre direnci (şönt direnci, R_{sh}) gibi güneş hücrelerinde verimlilik kaybına neden olan parametreleri belirlemek için kullanılırken, aydınlık I-V ölçümleri ise V_{oc} , I_{sc} , V_m , I_m , FF ve

hücre dönüşüm verimliliği değerlerini belirlemek için kullanılmıştır. Şekil 2.11 bir güneş hücresinden karanlık ve aydınlık durumlarda elde edilen akım-voltaj eğrilerini göstermektedir.



Şekil 2.10 I-V deney sistemi.



Şekil 2.11 Cihaz hakkındaki bilgilerin nasıl belirlendiğini gösteren karanlık I-V (üstte) ve aydınlık I-V (altta) eğrisi.



BÖLÜM 3

İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN ESNEK TİTANYUM FOLYO ALTTAŞ ÜZERİNE MIKNATISAL SAÇTIRMA YÖNTEMİYLE HAZIRLANAN Cu_2ZnSnS_4 SOĞURUCU KATMANI SÜLFÜRLEME SICAKLIĞININ FİLMİN YAPISINA OLAN ETKİSİNİN İNCELENMESİ

3.1. DENEYSEL ÇALIŞMALAR

Bu proje kapsamında 1 adet Yüksek Lisans ve 2 adet Doktora tez çalışması yapılmıştır. Bölüm 3 Yüksek Lisans tez çalışmasının sonuçlarını içermektedir. Bu çalışma da, Ti folyo üzerine büyütülmüş olan CZTS soğurucu katmanın sülfürleme sıcaklığının üretilen filmin mikro yapısı ve kompozisyonu üzerindeki etkisi incelenmiştir. Bölüm 4 Doktora tez çalışmasının sonuçlarını içermektedir. Bu çalışma da, Mo kaplı cam alttaş üzerine farklı sürelerde sülfürleme yapılarak büyütülen CZTS filmler ile güneş hücreleri üretilmiş, CZTS soğurucu katmanın sülfürleme süresinin güneş hücresinin verimliliğine olan etkisi incelenmiştir. Bölüm 5 Doktora tez çalışmasının sonuçlarını içermektedir. Bu çalışma da, Mo kaplı cam alttaş üzerine aynı süre ve sıcaklıkta sülfürlenen CZTS filmlerden farklı kalınlıklarda CdS tampon katman kullanılarak güneş hücreleri üretilmiştir. CdS katman kalınlığının güneş hücresinin verimliliği üzerine olan etkisi incelenmiştir.

CZTS soğurucu katman iki aşamalı yöntem kullanılarak büyütülmüştür. İlk olarak metalik öncül, geniş alan büyütme ve büyütülen filmin kalınlık kontrolünün sağlanabilmesi gibi avantajlar sağlayan bir yöntem olan miknatissal saçtırma tekniği ile büyütülmüştür (Tuna vd. 2010 ; Wang, 2011). İkinci aşamada ise, Ti folyo alttaş üzerine büyütülen metalik öncül film, CZTS ince filmini oluşturmak için sülfürleme işlemi olarak bilinen sülfür buharı altında ısıtılıp işleme tabi tutulmuştur. Ti alttaş üzerine büyütülen CZT metalik öncüller sıcaklık değeri 530 ile 580 °C arasında değişen sülfürleme işlemine tabi tutularak CZTS soğurucu katmanlar oluşturulmuş ve bu soğurucu katmanların yapısının verimli güneş hücresi eldesi üzerine etkisi incelenmiştir.

3.1.1. Alttaş Hazırlama

Katı soda kireç camı (soda lime glass - SLG) üzerine üretilen güneş hücreleri ile karşılaştırıldığında esnek alttaşların kullanıldığı yapıların birçok çarpıcı avantajı vardır. Alttaş olarak kullanılan malzemenin sert yüzey yapısı, güneş hücresi uygulamaları için sınırlamalar getirmektedir. Bu sınırlamalar esnek folyo alttaşlar kullanılarak aşılabilir. Ayrıca, esnek alttaşlara, endüstri için önem taşıyan rulodan ruloya işleme kolaylıkla uygulanabilir. Bu

çalışmada, Ti folyo Bölüm 2.3'de belirtilen avantajları nedeniyle esnek alttaş olarak kullanılmıştır. CZTS soğurucu katmanlar, esnek metalik Ti folyo üzerine büyütülmüştür. Folyo alttaşın yüzey pürüzsüzlüğü, yüksek verimli CZTS güneş hücreleri uygulamaları için en önemli parametreden biridir. Ti yüzeyin O₂ ile yüksek reaksiyona girme eğilimine sahip olduğu bilinmektedir. Bu nedenle TiO₂ katmanları Ti folyolarda kolaylıkla ortaya çıkar. Ti metali, oda sıcaklığında havaya maruz kaldığında yüzeyinde oksit tabakası oluşur. Bu doğal oksit, pasif film, amorf yapıya sahiptir ve yaklaşık 5-10 nm kalınlıkta olup, üç tabakadan oluşmaktadır. Bu üç tabaka alttan yukarıya sırasıyla metalik titanyum alttaş ile kontak halinde olan TiO'dan, ikincisi Ti₂O₃ orta katmanından ve üçüncüsü ise ortamla kontak halinde olan TiO₂ katmanından oluşmaktadır. Bu oksit tabakasının amorf yapıdan anataz (anatase) faza geçişi yaklaşık 276 °C gerçekleşir ve anataz yapısı 276-457 °C sıcaklık aralığında kalır. 457 °C ve 718 °C arasındaki film anataz ve rutil (titanyum dioksit) alt katmandan oluşmakta ve 718 °C'nin ötesinde saf rutil gözlemlenmektedir (Gemelli vd. Camargo 2007).

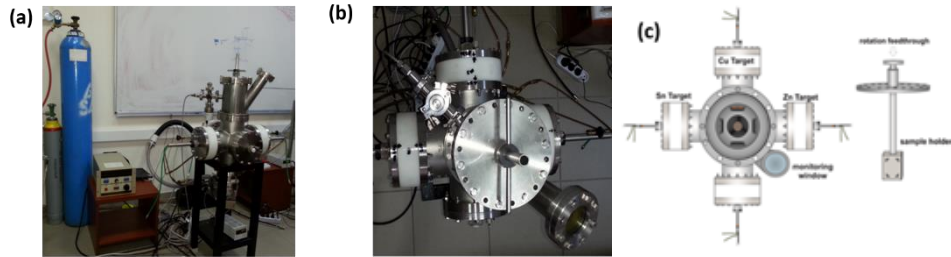
Ti alttaş üzerinde oluşan oksit tabakasını kaldırmak için asit solüsyonu işlemi uygulanmaktadır. İyondan arındırılmış suda HF ve HNO₃ katkılı asit çözeltisi veya sadece HF asidi, oksit tabakasını çıkarmak için kullanılmaktadır (Walker vd. Tarn 1991). Bu nedenle Ti folyo alttaşlar kaplama işlemi öncesinde üzerindeki oksit tabakasını kaldırmak için oda sıcaklığında 90.0 ml iyondan arındırılmış su ve 10.0 ml seyreltilmiş HF katkılı asit solüsyonunda 1.5 dakika süreyle kimyasal olarak aşındırılmıştır. 200 µm kalınlık ve 0.8 x 2.5 cm² boyutundaki Ti folyoların kalınlıkları kimyasal aşındırılma sonrasında yaklaşık 150 um olmuştur. Ti folyonun yüzey morfolojisi, kimyasal aşındırma işleminden önce ve sonra SEM ile incelenmiştir.

3.1.2. Metalik Öncül Üretimi

Bu bölüm, CZTS ince filmlerin üretimi için gerekli olan ilk aşamayı içermektedir. Cu-Sn-Zn gibi katmanları içeren metalik öncüler, mıkmatıssal saçtırma sistemi kullanılarak % 99.9'dan fazla saflığa sahip Ti folyo alttaş üzerine büyütülmüştür. Metalik öncüller oda sıcaklığında sırasıyla 2-inç'lik Zn (% 99.99), Sn (% 99.99) ve Cu'ın (% 99.99) DC mıkmatıssal saçtırma yöntemi ile büyütülmesi ile oluşturulmuştur (Şekil 3.1). Bu süreçte, büyütmenin yapıldığı vakum odacığı öncelikle mekanik pompa (Rough Pump) ile daha sonra turbo moleküler pompa (TMP) ile vakuma alınarak büyütmeden önce vakum odacığının içindeki basıncın 10⁻⁶ Torr'un altına inmesi sağlanmıştır. Büyütme sırasında, 30 sccm akışa sahip saf argon gazı vakum odacığına gönderilmiş ve çalışma basıncının 1.5x10⁻² Torr değerine düşürerek bu değerde sabit kalması sağlanmıştır. Kullanılan metal hedeflerin yüzeylerinin kirliliğini gidermek için 5 dakika boyunca ön-saçtırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Cu/Sn/Zn metalik öncü katmanı, dönebilen örnek tutucu kullanarak Ti folyo alttaş üzerine büyütülmüştür. Hedef ile alttaş arasındaki mesafe 8 cm'de

sabitlenmiştir. CZT metalik öncül kalınlığı 609 nm olup, sülfürleme işleminden sonra CZTS film kalınlığı ise yaklaşık 1.2 μm olarak belirlenmiştir.

Literatüre göre en etkili CZTS, Cu bakımından zayıf ve Zn bakımından zengin bileşime sahip olan filmlerdir. CZTS ince filminin bileşimsel oranı miknatıssal saçtırma sistemi ile kolayca kontrol edilebildiğinden, metal öncülerin istifleme sırası önemlidir. Ayrıca, tabakaların istifleme sırası, CZTS oluşumu üzerinde etkilidir ve sülfürleme işlemi sırasında Zn ve Sn kaybını önlemektedir. Cu katmanı ilk kat olarak büyütüldüğünde, yüzey ve film arasında boşluk oluşumuna neden olmaktadır. Bu nedenle Cu katmanı üst katman olmalıdır (Yoo vd. Kim 2010). Sn ve Zn kaybına, Zn ve Sn'nin uçucu özelliğinden dolayı sülfürleme işlemi sırasında karşılaşılır, ancak, kayıplar üst katman olarak Cu katmanının kaplanması ile önlenebilir (Thota vd. 2017). Öte yandan, Cu katmanının kalınlığı CZTS ince filmler üzerindeki etkilerini anlamak için araştırılmış ve daha kalın Cu katmanına sahip öncü için Sn ve S kaybı gözlemlenirken, daha ince Cu üst katmanına sahip öncü için Zn kaybı gözlemlenmiştir (Koseoglu, 2017). Araki ve arkadaşları istifleme sırasının CZTS ince film oluşumu üzerindeki etkilerini anlamak için altı farklı istifleme sırasını araştırmışlardır. Bu çalışma, CZTS ince film oluşumunun, sülfürleme işlemi sırasında CTS ve ZnS fazının birbiriyle reaksiyona girmesi gerektiği göstermiştir; ancak Cu katmanı Sn katmanına bitişik değilse, CTS fazı oluşumu güçleşmekte ve bu durum CZTS oluşumunu etkilemektedir (Araki vd. 2008).



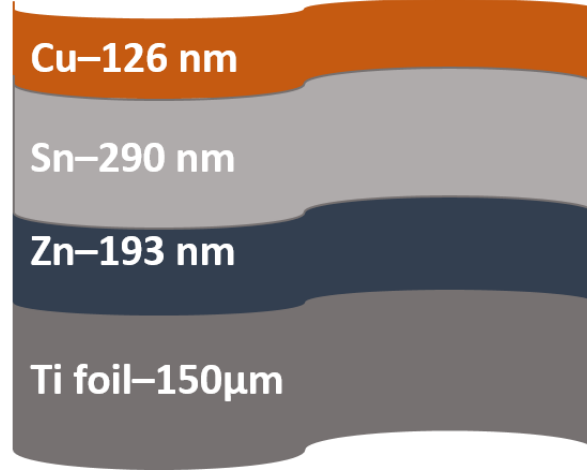
Şekil 3.1 (a) Miknatıssal saçtırma sistemi, (b) sistemin üstten görünümü ve (c) dönebilen tutucu aparatın ve saçtırma sisteminin içerisinin üstten görünümünün şematik gösterimi (Kaynak: Yazıcı vd. 2015)

Bu bilgiler ışığında bu çalışmada istifleme sırası Cu/Sn/Zn olarak seçilmiştir. Hedeflenen Cu-fakir Zn-zengin bileşimini elde etmek için katmanların kalınlığı optimize edilmiştir. Tablo 3.1 öncü metalik katmanların büyütme parametrelerini ve kalınlıklarını (Şekil 3.2). göstermektedir.

Tablo 3.1 Metalik katmanların büyütme parametreleri ve kalınlıkları

Hedef	DC Güç (W)	Büyütme zamanı(s)	Kalınlıklar (nm)
Zn	20	200	193

Sn	40	360	290
Cu	41	300	126



Şekil 3.2 Ti folyo alttaş üzerinde metalik öncü katmanların şematik olarak gösterilmesi.

3.1.3. Mıknatıssal Saçırma Tekniği

İnce film katmanları vakum esaslı ve vakum esaslı olmayan olarak iki gruba ayrılabilen birçok farklı teknik ile büyütülebilirler. Bu projede, deney esnasında vakuma dayalı teknik olan mıknatıssal saçırma yöntemi kullanılmıştır.

Fiziksel kaplama metodu olan saçırma, ince film katmanlarının alttaş üzerine büyütülmesi için en çok kullanılan tekniklerin başında gelir. Bu tekniğin çalışma prensibi, kaynak malzemenin (hedef) enerjili iyonlarla bombardıman edilmesiyle, kaynak malzemenin yüzeyinden kopan atomların alttaş üzerine biriktirilmesine dayanır.

Sistemin vakum odacığı, büyütmeden önce 10^{-5} - 10^{-6} Torr'luk basınca kadar vakuma alınır. Saçırma başlangıcında, hedef materyali enerjik iyonlarla bombardıman etmek için hazne genellikle inert gaz olan argon ile doldurulur. Çalışma basıncına ulaştıktan sonra (1 ile 10 mTorr arasında) hedef malzeme (katot) ve alttaş (anot) arasında yüksek DC potansiyel uygulanır. Çalışma basıncının ve uygulanan voltajın doğru koşulları altında gaz, nötr gaz atomları, iyonları ve elektronları içeren plazma deşarjına dönüştürülür. Hedefin yakınında bulunan elektrik alan, enerjik Ar^+ iyonlarını hedef atomlarıyla çarpışması için hedefe doğru hızlandırır. Yüksek kinetik enerjiyle gelen iyonlar, hedef yüzeyinden atom kopartır ve koparılan atomlar alttaş üzerinde birikir.

DC ve mıknatıssal saçırma arasındaki fark, mıknatıssal saçırma yönteminde, yerleştirilen mıknatıslar sayesinde hedefin yakınında güçlü manyetik alan uygulanmasıdır. Bu

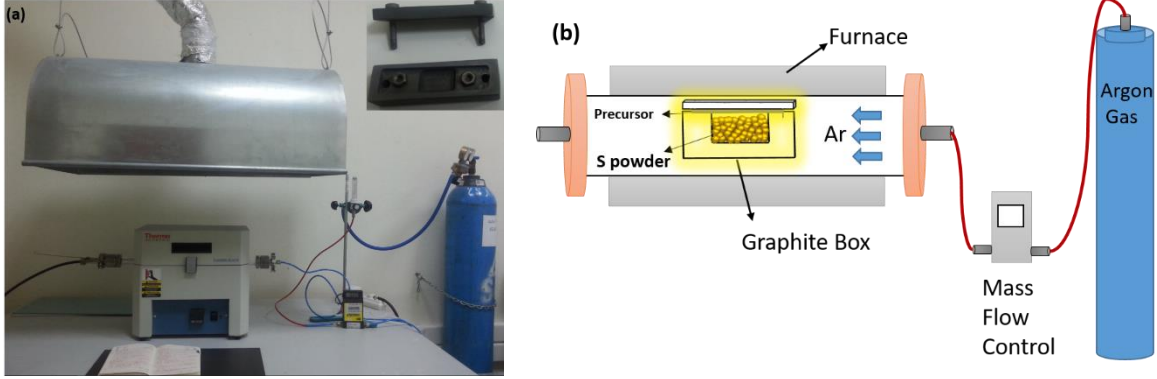
şekilde ikincil elektronlar hedef yüzeyin yakınında tutulur. Hedef yüzeye yakın ikincil elektronların sınırlandırılmasıyla Ar atomları ve bu elektronların arasındaki çarpışma olasılığı artar. Bu, gaz atomlarının daha büyük iyonizasyonuna, daha yoğun plazmaya ve daha yüksek kaplama oranına neden olur.

3.1.4. Sülfürleme İşlemi

CZT metalik öncü katmanın CZTS soğurucu katman haline dönüşebilmesi için metalik öncü katmanın sülfür buharı ortamında ısıl işleme tabi tutularak tavlama gerekmektedir. Sülfürleme sıcaklığı ve süresi, ısıtma hızı, borudaki buhar basıncı ve taşıyıcı gaz akışı gibi sülfürleme parametreleri literatürde araştırılmıştır. Bununla birlikte yayınlanan çalışmaların çoğu sülfürleme sıcaklığının ve süresinin CZTS ince filminin büyüme mekanizması ve özellikleri üzerine etkisini araştırmıştır. Emrani ve arkadaşları 500 °C ve 575 °C arasındaki sülfürleme sıcaklığının CZTS soğurucu katmanın yüzey morfolojisi üzerindeki etkisini incelemişler, düşük sülfürleme sıcaklığında bazı ikincil fazların oluştuğunu, yüksek sülfürleme sıcaklıklarının ise tanelerin irileşmesi için gerekli pürüzlü yüzey morfolojisine yol açtığını göstermişlerdir (Emrani vd. 2013). Amal ve çalışma grubu miknatısal saçtırma tekniği ile ürettikleri metal öncü katmanları 530 °C, 550 °C ve 570 °C 'de 30 dakika sülfürleyerek düşük sıcaklıkların üretilen soğurucu katmanda boşluğa, yüksek sıcaklıkların ise ikincil faz oluşumuna neden olduğunu göstermişlerdir (Ikhlasul Amal ve Kim 2013). Sülfürleme sıcaklığı metal öncü katmanları CZTS ince filmine dönüştürmek için önemli bir rol oynamaktadır. Ayrıca Yang ve arkadaşları ile Amal ve arkadaşları aynı sülfürleme sıcaklıklarının üretilen CZTS filmin yapısına olan etkisini araştırmışlar ve daha yüksek sülfürleme sıcaklıklarının filmin morfolojisini ve kristallenmesini geliştirdiğini ve ikincil fazların oluşumunun baskılandığını göstermişlerdir (Yang vd. 2015). Yapılan çalışmalar sülfürleme sıcaklığının filmlerin kristal yapısını ve film kompozisyonunu geliştirmek için kritik role sahiptir. Ayrıca bu çalışmalar filmin morfolojik ve yapısal özelliklerinin artan sülfürleme sıcaklığı ile geliştirildiğini göstermişlerdir.

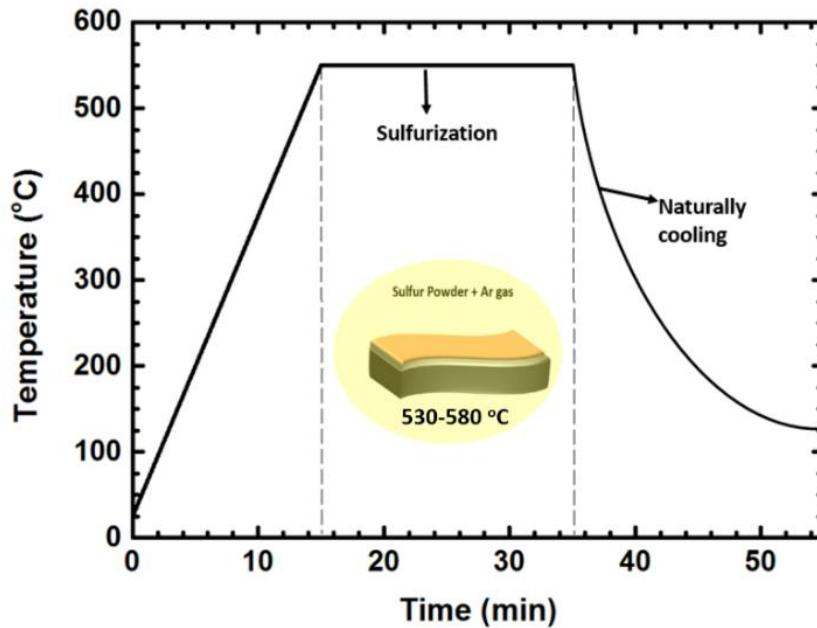
Sülfürleme sıcaklığı gibi sülfürleme süresinin de CZTS ince film yapısı üzerinde etkili olduğu rapor edilmiştir. Singh ve arkadaşları tarafından 5 ile 40 dak arasındaki çeşitli sülfürleme süreleri araştırılmış ve uzun sülfürleme sürelerinde CZTS ince filminin bozunmasına bağlı olarak ikincil fazların oluştuğu gözlemlenmiştir (Singh vd. 2014). Bu çalışmada, sülfürleme işlemi Lindberg/Blue M tüp fırında, 2.6 cm çapında ve 60 cm uzunluğunda kuvarz tüp kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sülfürlemeden önce, kuvars tüp 150 sccm (standart kübik santimetre/dakika) argon gazı akışı ile 15 dak boyunca temizlenmiştir. Taşıyıcı gaz olarak N₂ gazı yerine Ar seçilmesinin nedeni, N₂ ile Ti'un reaksiyona girerek Ti arka kontak üzerinde

CZTS yapısında bozulmaya neden olabilecek TiN arayüzünün oluşumunu engellemektir. Şekil 3.3 (a) - (b) sülfürleme sistemini, kullanılan grafit kutu ve sülfürleme işlemini göstermektedir.



Şekil 3.3 (a) Sülfürleme sistemi ve kullanılan grafit kutu, (b) sülfürleme işlemi.

Yukarıda bahsedilen çalışmalar farklı sülfürleme sistemlerinde olduğu için, filmlerin sülfürleme sistemine bağlı olarak aynı sıcaklıkta farklı özelliklere sahip oldukları söylenebilir. Bu bilgiler ışığında, bu çalışmada, yüksek verimli üretim için kısa sülfürleme süresi kullanılmış ve çeşitli sülfürleme sıcaklıkları araştırılmıştır. Malzeme kalitesini iyileştirmeye yönelik ön deneyler sırasında çeşitli sülfürleme süreleri denenmiştir. Sülfürleme süresi optimize edilmiş süreden (20 dak) daha kısa veya daha uzun tutulduğunda filmlerde Ti altaş üzerine tutunma sorunu ve Zn kaybı gözlenmiştir.



Şekil 3.4 CZT metalik öncü katmanların sülfürleme parametreleri.

Bu çalışma, sülfürleme sıcaklığının Ti folyo alttaş üzerine büyütülen CZTS ince filmin yapısı üzerindeki etkilerinin araştırıldığı ilk çalışmadır. CZT metalik öncü katmanların sülfürlenmesi grafit kutu içerisinde gerçekleştirilmiştir. Grafit kutunun ortasına 250 mg'lık sülfür tozu (% 99.98) yerleştirilmiş, daha sonra metalik öncü madde sülfür tozunun üzerini örtecek şekilde yerleştirilmiştir. Grafit kutunun kapağı kapatıldıktan sonra, fırın içindeki kuvars tüpün ortasına yerleştirilmiştir. Fırının istenilen sülfürleme sıcaklığına ulaşma süresi 15 dak olarak ayarlanmıştır. Sülfürleme süresi, tüm CZT metalik öncüller için 20 dak olarak sabit tutulmuştur. Herbir örnek için sabitlenmiş sülfürleme sıcaklığı 530 °C ile 580 °C arasında değiştirilmiştir. Sülfürleme işlemi sırasında, 47 sccm saf Ar gazı taşıyıcı ve koruyucu gaz olarak kullanılmıştır. Sülfürleme işlemi atmosfer basıncında gerçekleştirilmiştir. Sülfürleme işleminden sonra CZTS filmler doğal olarak Ar atmosferi altında soğumaya bırakılmıştır. Şekil 3.4 CZTS filmlerinin sülfürleme parametrelerini göstermektedir.

3.1.5. Güneş Hücresi Üretim Süreci

Bu çalışmada Ti folyo'nun alttaş olarak kullanılmasının yanı sıra SLG üzerine büyütülen Ti katmanı da ayrıca alttaş olarak kullanılmıştır. SLG üzerine Ti katmanı DC mıknatıssal saçtırma tekniği ile büyütülmüştür. Şekil 3.5 Ti, Mo, Zn(O,S), ZnO ve AZO katmanlarının kaplanması için kullanılan mıknatıssal saçtırma sistemini göstermektedir.



Şekil 3.5 Ti, Mo, Zn(O,S), ZnO ve AZO katmanlarının kaplanması için kullanılan mıknatıssal saçtırma sistemi.

Ti filmler, 2 inçlik % 99,95 saflıkta Ti hedef kullanılarak SLG alıtış üzerine DC miknatıssal saçtırma yöntemi ile kaplanmıştır. SLG alıtışlar sisteme yüklendikten sonra kaplamanın yapılacağı vakum odacığı 2.0×10^{-6} Torr'luk bir gaz basıncına kadar vakuma alınmıştır. Vakum odacığına 36 sccm (standart sıcaklık ve basınçta dakikada kübik santimetre) Ar gazı gönderildikten sonra, hedef yüzeyin kirliliğini gidermek için 5 dakika boyunca ön saçtırma gerçekleştirilmiş ve daha sonra kapak açılarak Ti kaplanmıştır. Alıtış ile hedef arası mesafe 9 cm olarak ayarlanmış ve kaplama süresince sabit tutulmuştur. Kaplama sırasında kullanılan optimum parametreler Tablo 3.2'de verilmiştir.

Tablo 3.2 Ti katmanı için kaplama parametreleri

DC Güç	150 W
Gaz Akışı	36 sccm Ar
Çalışma Basıncı	2.88 mTorr
Valf Pozisyonu	Açık
Kaplama Süresi	4 saat

CZTS tabanlı güneş hücresi üretim aşamasında, CZTS ince filmlerin oluşumu iki aşamalı bir işlemlerle gerçekleştirilmiştir: birincisi, Cu/Sn/Zn/Cu metal öncü katmanlar miknatıssal saçtırma tekniği ile büyütülmüş, daha sonra bu yığın sülfür atmosferi altında ısıl tavlama tabi tutularak 609 nm CZTS soğurucu katman oluşturulmuştur.

Metalik film CZT'nin CZTS soğurucu katmana dönüştürülebilmesi için sülfür buharında ısıl tavlama gereklidir. Bu çalışmada sülfürleme 600 mg kükürt tozunun (Scharlau, sentez derecesi, %99 saflık) kuvars tüp içerisinde fırının merkezinden 18 cm uzaklığa yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. Sülfürleme sırasında örnek fırının merkezine yerleştirilmiş, 100 sccm Ar taşıyıcı gaz olarak kuvars tüp içerisinde geçirilmiştir. Sülfürleme sırasında kuvars tüpün basıncı atmosferik seviyede tutulmuştur. Sülfürleme sonrasında CZTS film kalınlığı 1.2 μm 'dir. Metalik öncüllerin sülfürlenmesi için kullanılan sistem Şekil 3.3 (a)'da gösterilmektedir.

Sülfürleme sırasında kullanılan fırının sıcaklığı 5 dakikada 270 °C sıcaklığına kadar çıkartılıp önce CuS, SnS ve ZnS gibi ikili fazların oluşması için 3 dak bu sıcaklıkta bekletilmiştir. Daha sonra 5 dak'da 550 °C'ye yükseltilerek bu sıcaklıkta farklı sürelerde sülfürleme gerçekleştirilmiştir. 50 nm kalınlığa sahip Zn(O,S) ($\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$) tampon katmanı, 2 inç çaplı ZnS hedef kullanılarak reaktif RF miknatıssal saçtırma yöntemi CZTS soğurucu katman üzerine kaplanarak p-n eklemi oluşturulmuştur. Kaplama sırasında vakum odacığının basıncı 2.0×10^{-6} Torr olup 40 W RF gücü kullanılarak alıtış ile hedef arası mesafe 8 cm olacak şekilde kaplama yapılmıştır. Kaplama sırasında filmin kristal yapısını iyileştirmek ve alıtış üzerine tutunmasını arttırmak için alıtış 200 °C sıcaklıkta ısıtılmıştır.

40 nm kalınlıktaki n-tipi ZnO katmanı pencere katman olarak Zn(O,S) tampon katman üzerine Şekil 3.5'de gösterilen RF miknatıssal saçtırma sistemi ile 2 inç çaplı ZnO (% 99,99) hedef, 80 sccm Ar, 50 W'lık RF gücü ve 9 cm alttaş-hedef arası mesafe gibi parametreler kullanılarak kaplanmıştır.

Güneş hücresinin son katmanı optiksel geçirgen ve elektriksel iletken özelliklere sahip Al katkılı ZnO (AZO) tabakasıdır. AZO katmanı (% 98 ZnO ve % 2 Al₂O₃) oda sıcaklığında 2 inç çaplı AZO hedef kullanılarak Şekil 3.5'de gösterilen DC miknatıssalsaçtırma yöntemi ile ZnO pencere katmanı üzerine büyütülmüştür. AZO katmanın büyütülmesi ile tamamlanan CZTS güneş hücrelerinin yüzeyi, alanları 0.05-0.5 cm² arasında değişen küçük hücreler olacak şekilde şekillendirilmiştir. Son olarak, hücrelerin en son katmanı olan AZO üzerinden ve Ti alttaş üzerinden gümüş epoksi ile kontak alınarak güneş hücreleri elektriksel karakterizasyona hazır hale getirilmiştir.

3.2. Sonuçlar

Sonuçların birinci bölümünde, Ti folyo alttaş üzerine büyütülen CZTS soğurucu katmanı sülfürleme sıcaklığının filmin yapısı ve morfolojisi üzerindeki etkisi araştırılmış olup sonuçlar bu bölümde verilmektedir. Tablo 3.3 CZTS soğurucu katmanların büyütme parametrelerini göstermektedir.

Tablo 3.3. CZTS ince filmlerin büyütme parametreleri.

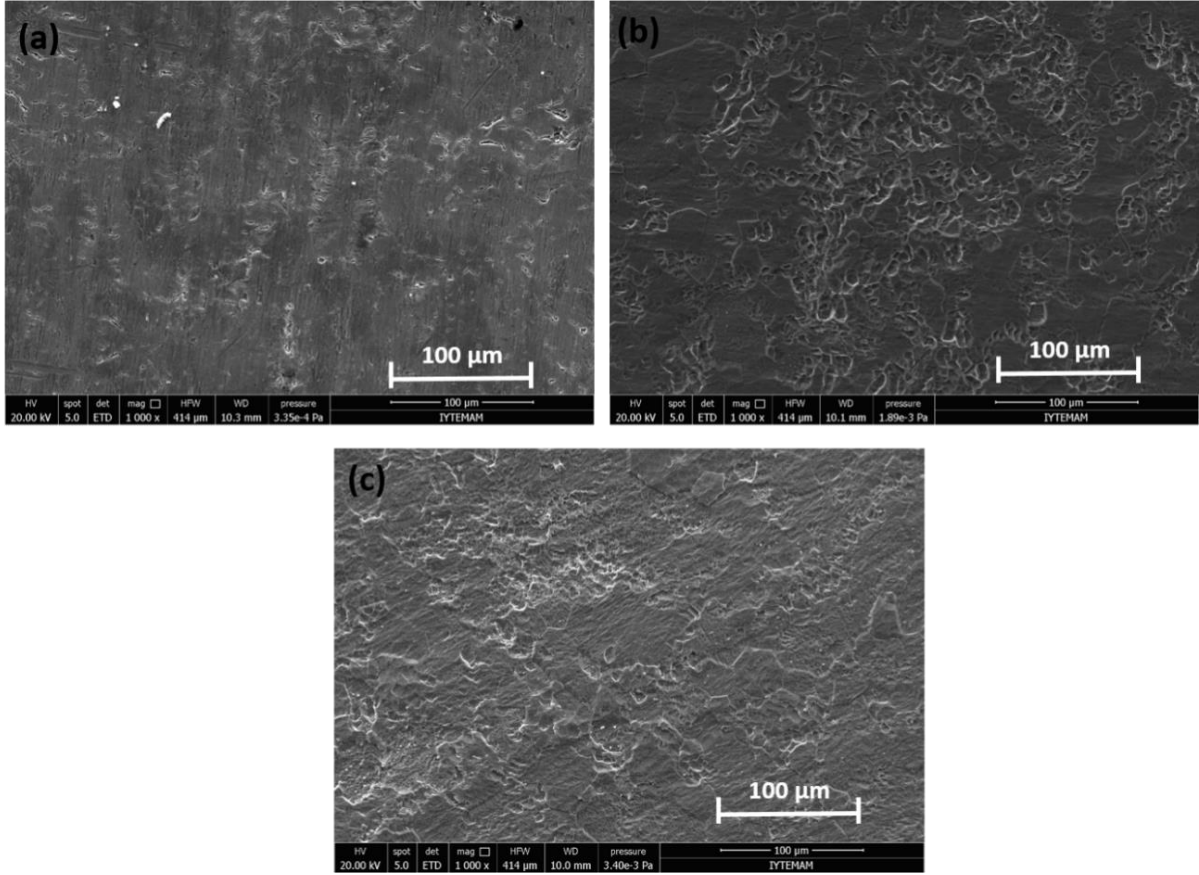
Örnek Adı	Metalik Katman Sırası	Sülfürleme Sıcaklığı (°C)	Sülfürleme Süresi (min)
A	Cu/Sn/Zn	530	20
B	Cu/Sn/Zn	540	20
C	Cu/Sn/Zn	550	20
D	Cu/Sn/Zn	560	20
E	Cu/Sn/Zn	570	20
F	Cu/Sn/Zn	580	20

3.2.1. SEM Analizi

3.2.1.1 Ti Folyo Alttaş SEM Analizi

Metalik Ti folyo alttaş yüzey yapısı, üzerine kaplanacak olan metalik öncü katmanın morfolojisini etkilemesi nedeni ile araştırılmalıdır. Bölüm 3.1.1'de belirtildiği üzere, Ti alttaş üzerinde oluşan doğal oksit tabakasını kaldırmak için iyonize olmuş su ile seyreltilmiş HF kimyasalı kullanılmıştır. Şekil 3.6 (a-c) ile sırasıyla oksit tabakasından arındırılmamış, oksit tabakasından arındırılmış, oksit tabakasından arındırılmış ve üzerine CZT metalik öncü katmanın kaplandığı Ti folyo alttaşa ait SEM görüntüleri verilmektedir. Kimyasal aşındırma işleminden sonra, Ti folyosu yüzeyinde bir takım boşluklar görülmüştür. Bu boşlukların bir kısmı, metalik öncü katmanlar kaplandıktan sonra düzleştirilmiştir, ancak büyütülmüş metalik öncü katman Ti alttaşa ait yüzey morfolojisine benzer morfoloji sergilemiştir. Bununla birlikte, alttaş yüzey topografyasındaki sivri uçlar veya boşluklar, ön ve arka kontak arasında kısa devreye neden olabilir (Kessler ve Rudmann, 2004). Ayrıca, yüzey pürüzlülüğü, soğurucu katman ve diğer katmanın büyümesini ve soğurucu katmanın tane morfolojisinde etkilemektedir (Hodges, 2008).

Bizim çalışmamızda, Ti folyonun kimyasal aşındırma işlemi alttaş üzerinde boşluklara neden oldu, ancak alttaş üzerine büyütülecek olan katmanların iyi şekilde tutunması için alttaş temizliği güçlü bir şekilde etkili oldu.



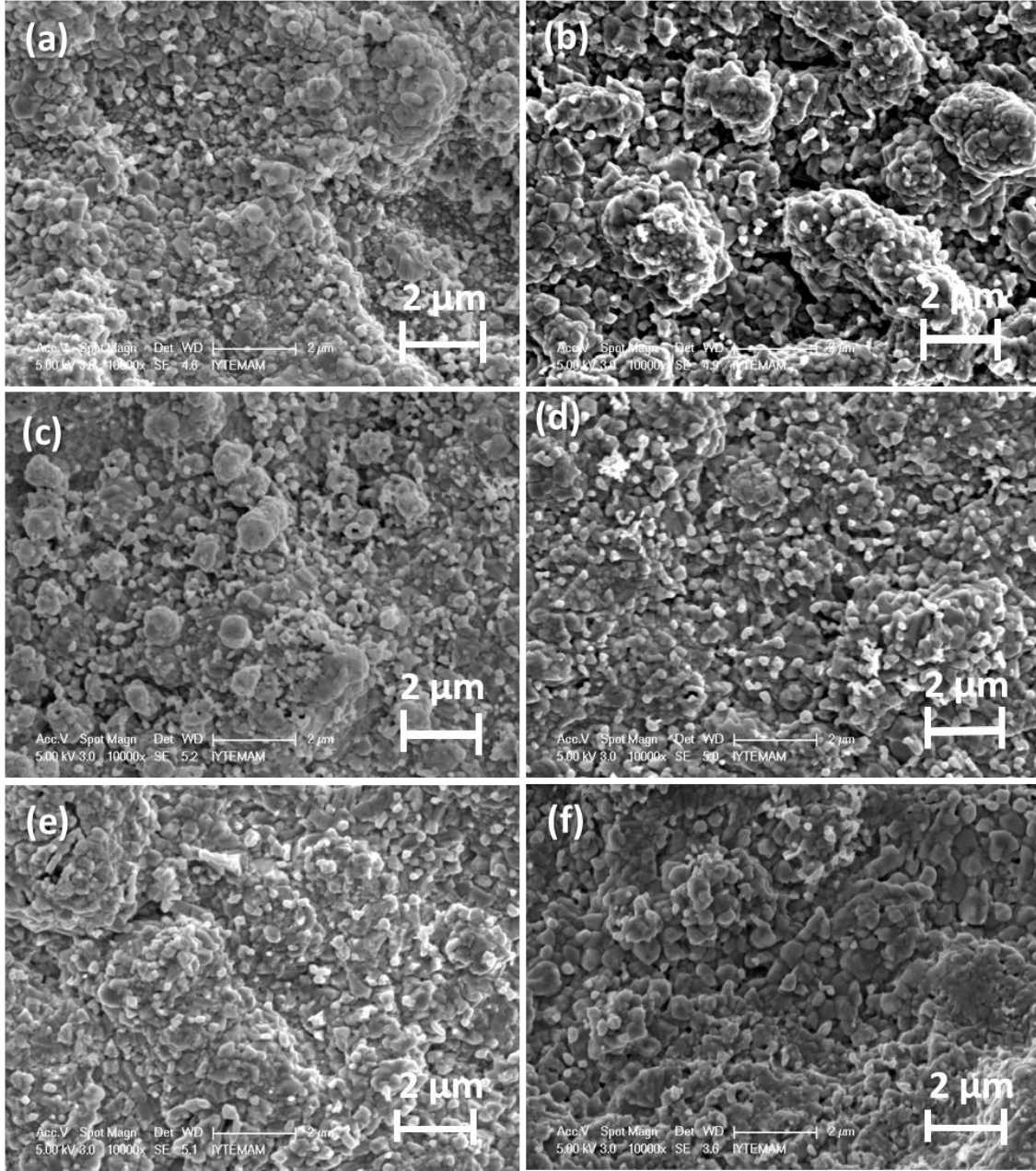
Şekil 3.6 (a) Oksit tabakasından arındırılmamış Ti folyo, (b) Oksit tabakasından arındırılmış Ti folyo ve (c) Oksit tabakasından arındırılmış Ti folyo üzerinde CZT öncü katmanına ait SEM görüntüleri.

3.2.1.2. CZTS İnce Filmlerin SEM Analizi

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ soğurucu katman kalınlığını ayarlamak için içeriğinde bulunan her elementin kalınlığı molekül ağırlıkları ve yoğunluk değerleri kullanılarak hesaplanmıştır. CZTS'nin karmaşık yapısından dolayı, kaplama ve sülfürleme aşamasının kontrolü, iyi kalitede CZTS elde etmek için önemli bir rol oynamaktadır.

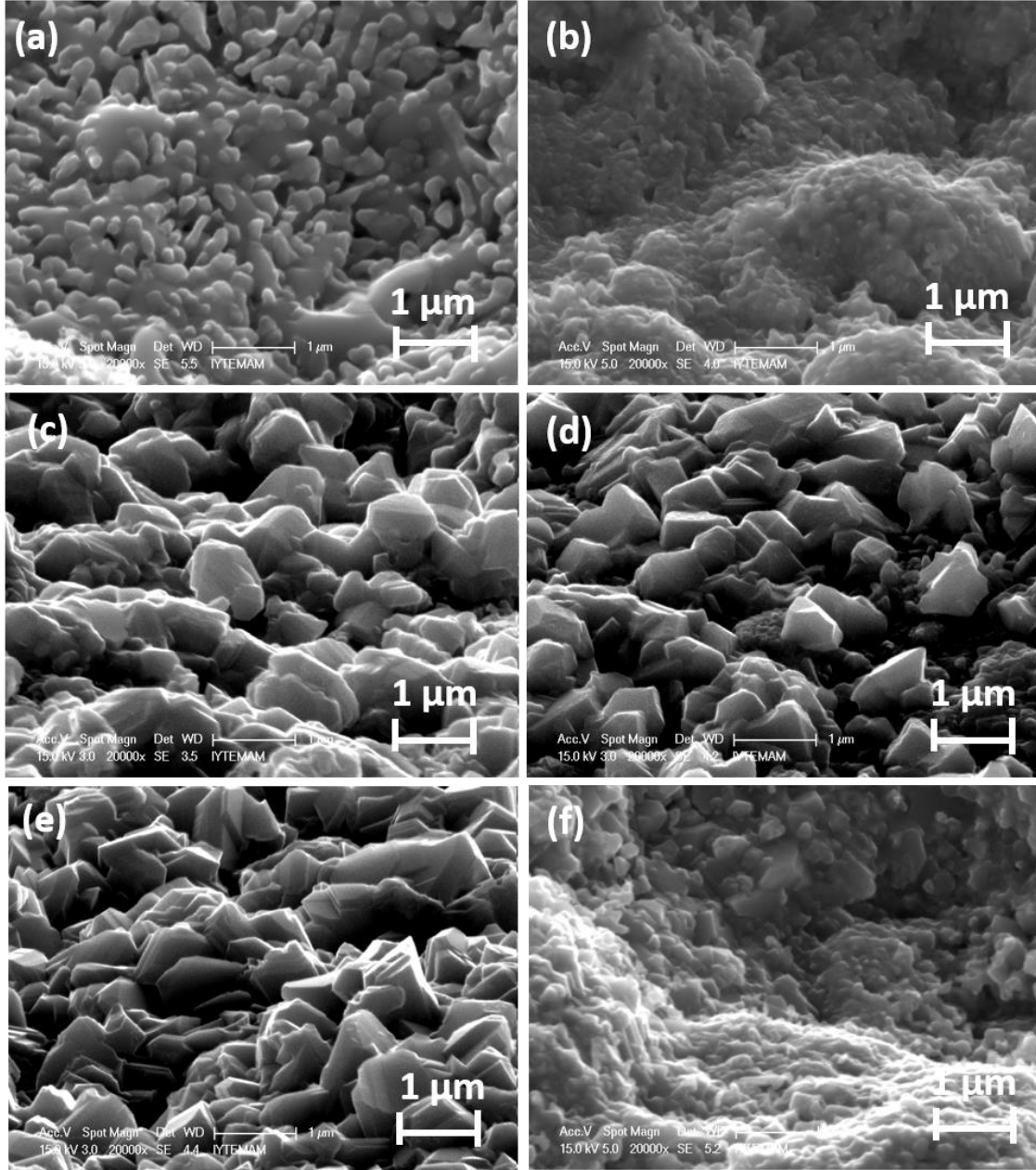
Sülfürleme işlemi olan ikinci aşamada, sülfürleme süresi ve sıcaklığı CZTS bileşiğinin oluşmasında önemli bir rol oynamaktadır. Bu çalışmamızda kısa sülfürleme süresi kullanılmış olup sülfürleme sıcaklığının Ti folyo alttaşüzere büyütülen CZTS ince film üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Kısa süreli sülfürleme işlemi yüksek verim için önemlidir. Şekil 3.7 farklı sülfürleme sıcaklıklarındaki CZTS filmlerin SEM görüntülerini göstermektedir. SEM görüntüleri incelendiğinde, belirgin mikroyapı değişiklikleri gözlemlenmemiştir. Tüm filmlerde adaya benzer şekilde biraraya gelmiş CZTS yapıları gözlemlenmiştir. Bu yapıların oluşma nedeni kullanılan sülfürleme sıcaklığı veya alttaş morfolojisi olabilir. Bununla birlikte, 540 °C'de

sülfürlenmiş CZTS filmde çatlak oluşumu gözlenmiştir. Eğilmiş şekilde alınmış SEM görüntülerinde sülfürleme sıcaklığı ile mikroyapı değişiklikleri daha belirgin olarak gözlenmektedir (Şekil 3.8). 530 °C'de sülfürlenmiş filmin SEM görüntüsünden (Örnek A), bu filmin tane boyutlarının diğer sıcaklıklarda sülfürlenmiş filmlerin tane boyutundan daha küçük olduğu gözlenmektedir. SEM görüntülerinde gözlenen küçük parlak taneler ZnS ikincil fazını temsil etmektedir ve aynı zamanda EDS sonuçlarından elde edilen yüksek Zn/Sn oranı ile Zn bakımından zengin bir yapının (ZnS) oluştuğu kanıtlanmıştır (Scragg 2010). Bunun yanı sıra bu yapının oluşması tamamlanmamış kristallenmeyi göstermektedir. 540 °C'de sülfürlenmiş CZTS filmlerin tanecik yapılarının daha büyük olduğu gözlenmiştir. 540 °C'nin üzerindeki sülfürleme sıcaklıklarında, tanecik büyüklüğünün ve kristallenmenin arttığı ve filmin daha yoğun bir yapı gösterdiği gözlenmiştir. 570 °C de en büyük taneler ve daha yoğun morfoloji gözlenmiştir. Bununla birlikte, tane boyunun 580 °C'de (örnek F) düştüğü gözlenmiştir. Bunun nedeninin, CZTS'nin yüksek sıcaklıkta ikili fazlara ayrılarak Cu₂S ve ZnS ikincil fazlarının oluşması (Guilin vd. 2017), ve Sn buharlaşması nedeni ile atomik oranının düşmesi (Weber vd. 2010) olduğu düşünülmektedir. Yapılan diğer analizler örnek F'nin SEM ve EDS analizleri ile uyum içerisindedir.



Şekil 3.7 Ti folyo alttaş üzerinde (a) 530 °C, (b) 540 °C (c) 550 °C, (d) 560 °C, (e) 570 °C, ve (f) 580 °C sıcaklıkta sülfürleşmiş CZTS ince filmlerin eğimli SEM görüntüleri.

(Kaynak: Buldu vd. 2018)



Şekil 3.8 Ti folyo üzerinde (a) 530 °C, (b) 540 °C (c) 550 °C, (d) 560 °C, (e) 570 °C ve (f) 580 °C sıcaklıklarda sülfürlenmiş CZTS ince filmlerin SEM görüntüleri.

3.2.2. EDS Analizi

Metalik öncüllerin her katmanının kalınlığı sülfürleme işlemi boyunca, Cu bakımından fakir ve Zn bakımından zengin bileşime sahip olan CZTS ince filmini büyütmek için ayarlanmıştır. Çünkü Cu-fakir bir bileşim, filmlerde siğ akseptör üreten Cu boşluklarının oluşumunu arttırdığından Cu-fakir Zn-zengin CZTS filmler daha yüksek performansa sahiptirler (Chen vd. 2010). Bildirilen çalışmalar, Cu-fakir ve Zn bakımından zengin bileşimler içeren

CZTS filmlerin daha iyi cihaz performanslarına ve yüksek verimliliklere sahip olduğunu ortaya koymaktadır (Katagiri vd. 2009a; Platzer-Björkman vd. 2012). Zn/Sn ve Cu/(Zn + Sn) element oranları için verilen değerler 1.2 ve 0.8'dir (Katagiri vd. 2009b; Shin vd. 2013; Tajima vd. 2017). Büyütülen CZTS filmlerin elementel kompozisyonları EDS analizleri ile belirlenmiştir. Tablo 3.4 ile her elementin atomik yüzdeleri ve farklı sülfürleme sıcaklıkları için Zn/Sn ve Cu/(Zn + Sn) oranları listelenmiştir.

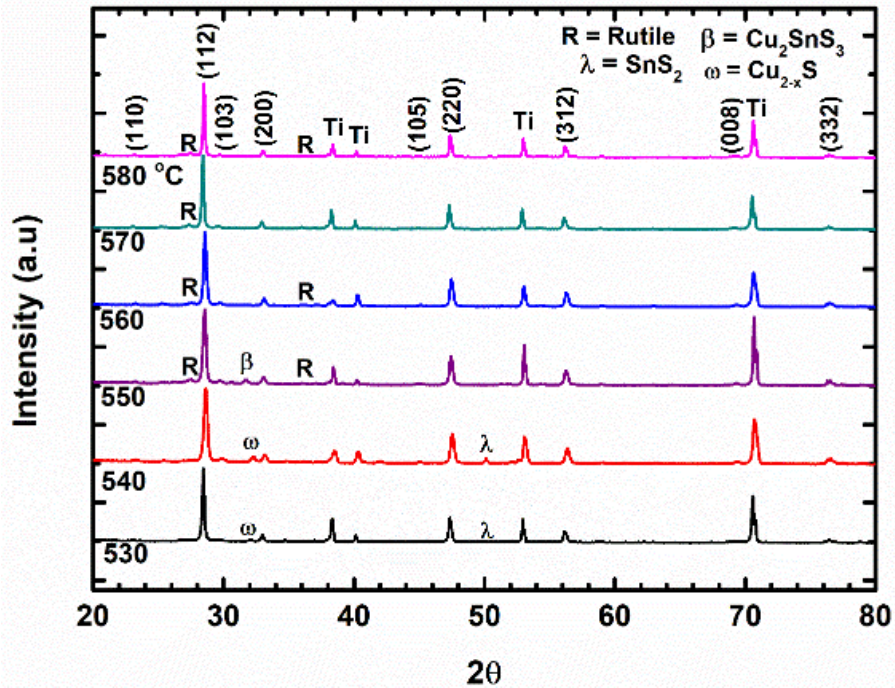
Tablo 3.4 Ti folyo üzerine büyütülen CZTS filmlerin atomik kompozisyon yüzdeleri.

Elementler	Farklı sülfürleme sıcaklıkları için atomik yüzdeler (°C)					
	530 °C	540 °C	550 °C	560 °C	570 °C	580 °C
Cu	23.83	29.41	26.30	27.39	27.12	27.34
Zn	20.25	15.20	17.07	14.01	16.14	16.87
Sn	11.46	12.74	12.57	12.74	12.69	12.08
S	44.46	42.65	44.06	45.86	44.06	43.71
Oranlar						
Zn/Sn	1.76	1.20	1.36	1.09	1.27	1.38
Cu/(Zn+Sn)	0.75	1.04	0.88	1.02	0.94	0.94

540 - 580 °C sıcaklık aralığında (örnek B'den örnek F'ye) süflürlenen filmlerin yapısında bulunan metal oranlarını incelediğimizde, literatürde rapor edilen oranlara benzer oldukları görülmektedir. Bununla birlikte, örnek A, literatürde verilenden çok daha yüksek bir Zn/Sn oranına sahip olmasıyla CZTS filminde ZnS fazının varlığına işaret etmektedir. EDS analizlerinden, Sn kaybını önlemek için Cu katmanı ile Sn katmanının ardışık kaplanmasına rağmen Sn kaybının önlenemediği anlaşılmaktadır. Metalik oranlara bakıldığında, 540 ve 560 °C'de süflürlenen ince filmlerin $Cu_{Zn}+Sn_{Zn}$ içsel kusurlarından dolayı C-tipi stokiyometrik olmayan CZTS oluşumunu göstermektedirler. Bu durum bahsi geçen filmlerin Cu bakımından fakir ve Zn bakımından zengin stokiyometriye sahip oldukları anlamına gelir. 530, 550, 570 ve 580 °C'de süflürlenen filmler, $V_{Cu} + Zn_{Cu}$ içsel kusurlarına bağlı olarak B-tipi stokiyometrik olmayan CZTS oluşumunu göstermektedirler. Bu durum bahsi geçen filmlerin Cu bakımından fakir ve Zn bakımından zengin stokiyometriye sahip oldukları anlamına gelir. Metalik oranlar ile süflürleme sıcaklığı arasındaki ilişki incelendiğinde, metalik oranlarda süflürleme sıcaklığı ile anlamlı bir artış veya azalış eğilimi gözlenmemektedir. Sonuç olarak, 570°C'de süflürlenen CZTS filmi yüksek verimli güneş hücresi üretimi için gerekli olan metalik oranlara sahiptir.

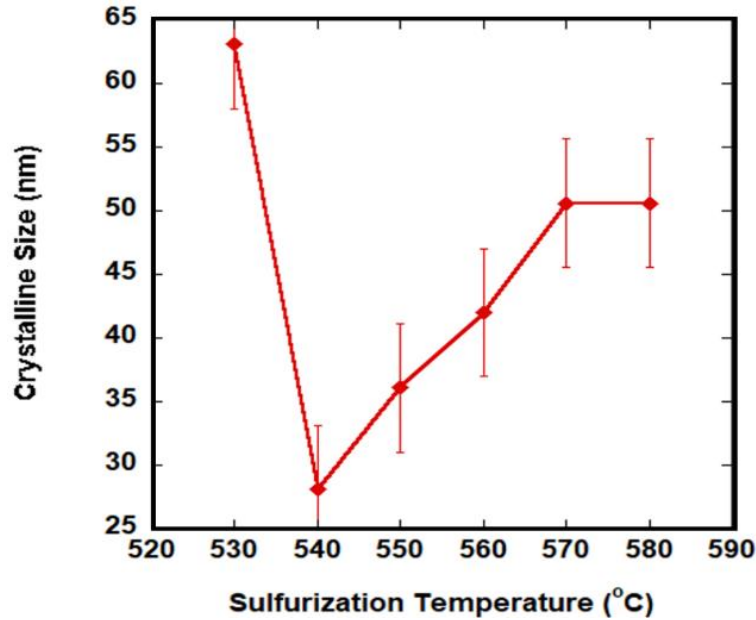
3.2.3. XRD Analizi

XRD analizi, incelenen örneğin kristal yapısı hakkında bilgi vermek üzere kullanılmıştır. Ancak, XRD analizi tek başına CZTS yapısını tanımlamak için yeterli değildir. Cu_2SnS_3 (CTS) ve ZnS ikincil fazlarının kristal yapılarının kesterite CZTS yapısı ile benzer olması nedeni ile sahip oldukları XRD pikleri neredeyse üst üste çakışmaktadır. Bu nedenle, CZTS yapısını bu ikincil fazlardan ayırabilirmek için daha güvenilir teknik olan Raman analizi kullanılmıştır. Filmlerin XRD karakterizasyonu sırasında, filmlerimizin yapısını tanımlamak için CZTS (JCPDS-26-0575) veri tabanı kullanılmıştır. Şekil 3.9 farklı sülfürleme sıcaklığında büyütülen CZTS filmlerin XRD analizlerini göstermektedir. Kırınım pikleri sırasıyla (110), (112), (103), (200), (105), (220), (312), (224), (008) ve (332) düzlemlerinde gözlenmiştir. Gözlenen XRD desenleri kesterite $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 'ün (JCPDS 26-0575) standart XRD modeliyle oldukça iyi eşleşmektedir. Ayrıca $2\theta = 38.31, 40.13, 52.93$ ve 70.94° 'de Ti alttaşa (JCPDS 44-1294) ait pikler gözlemlenmiştir. Ayrıca titanyumun rutil fazına (JCPDS 44-1294) ait küçük pikler $2\theta = 27.34$ ve 36.12° 'de gözlemlenmiştir. Tüm filmlere ait XRD analizleri kesterit CZTS yapısının başlıca piki olan (112) kristal yöneliminin varlığını göstermişlerdir. 550°C sıcaklığa kadar sülfürlenen CZTS örneklerinde kesterit yapıya ek olarak SnS_2 , Cu_{2-x}S ve Cu_2SnS_3 gibi ikincil fazların varlığı gözlemlenmiştir. Ancak, 550°C 'nin üzerinde yapılan sülfürlemelerde ikincil faz oluşumuna rastlanmamıştır.



Şekil 3.9 (a) 530°C , (b) 540°C , (c) 550°C , (d) 560°C , (e) 570°C , ve (f) 580°C sıcaklıkta sülfürlenen ince filmlerin XRD analizlerinin normalize edilmiş halleri (Kaynak: Buldu vd. 2017).

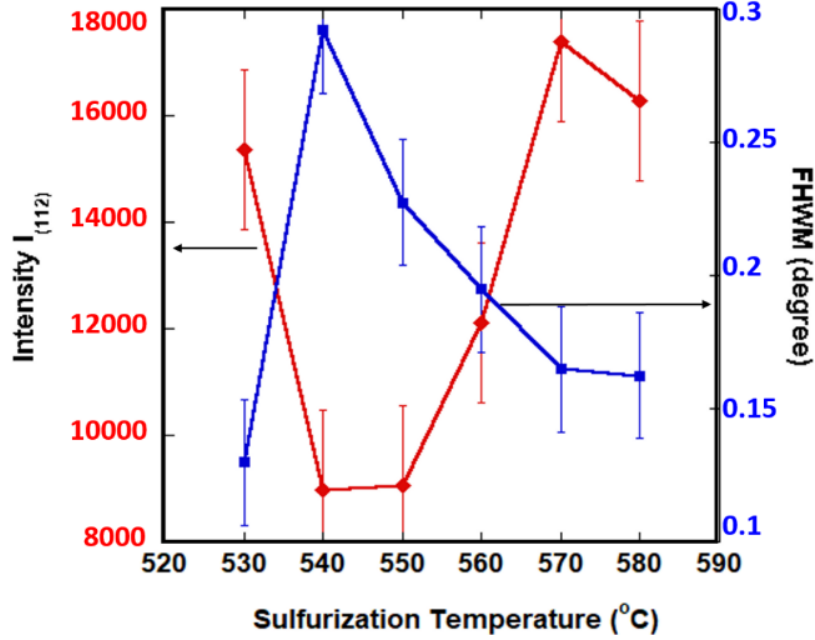
Ortalama kristalin boyut Scherrer'in formülü kullanılarak bulunabilir. $d = k\lambda/\beta\cos\theta$, $\lambda=0.1506$ nm dir. Buda X ışının da kullanılan ışınların dalgaboyudur. k , genellikle 0.9 olarak alınan bir sabittir (Monshi vd. 2012), β yarım maksimumun tam genişliğidir, radyan cinsinden yarı maksimum yükseklikte (FWHM) kırınım piki, ve θ Bragg'ın kırınım açısıdır. Şekil 3.10 (112) düzlemine ait kristal boyutunun sülfürleme sıcaklığı ile değişimini göstermektedir. 540 °C'nin üzerinde, filmlerin kristalin boyutu sülfürleme sıcaklığı ile birlikte artmaktadır, 570 ve 580°C'de sülfürlenmiş ince filmlerin kristal boyutu 50.60 nm olup daha büyüktür. Örnek A (530 °C), 63.1 nm kristalleşme boyutuna sahiptir, fakat filmde yüksek miktarda ZnS fazının varlığına bağlı olarak büyük bir kristal boyutu gözlemlenmiştir. 540 °C'nin üzerinde, filmlerin kristalin boyutu sülfürleme sıcaklığı ile birlikte artmaktadır. 570 ve 580 °C'de sülfürlenmiş ince filmlerin kristal boyutu 50.60 nm olup daha büyüktür. Örneklerin (112) düzlemine ait XRD piklerinin FWHM değerlerinin sülfürleme sıcaklığının bir fonksiyonu olarak değişimi Şekil 3.11'de gösterilmektedir. 540 °C'nin üzerinde, (112) düzleminin yoğunluğu artmakta ve örneklerin (112) düzlemine ait FWHM değeri artan sülfürleme sıcaklığı ile azalmaktadır. Ancak 530°C (örnek A) ve 580°C (örnek F) sıcaklıklarda sülfürlenen filmler farklı bir eğilim göstermektedir. Morfolojik analizlere bakıldığında, örnek F'nin (112) düzlem yoğunluğunun, CZTS'nin ayrışması nedeniyle azalabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3.10 Sülfürleme sıcaklığı ile kristallenme büyüklüğünün değişimi.

XRD analizine göre sülfürleme sıcaklığının CZTS filmlerinin kristallenmesinde kritik bir rol oynadığı sonucuna varılmaktadır. Sülfürleme sıcaklığı arttıkça, daha yoğun ve keskin pikler gözlemlenmiştir, bu da kristallenmenin sülfürleme sıcaklığının artmasıyla daha iyi hale geldiği

anlamına gelmektedir. Şimdiye kadar yapılan analiz sonucunda örnek E (570 °C), daha iyi özelliklere sahip olduğu için güneş hücreleri uygulamaları için daha uygundur.



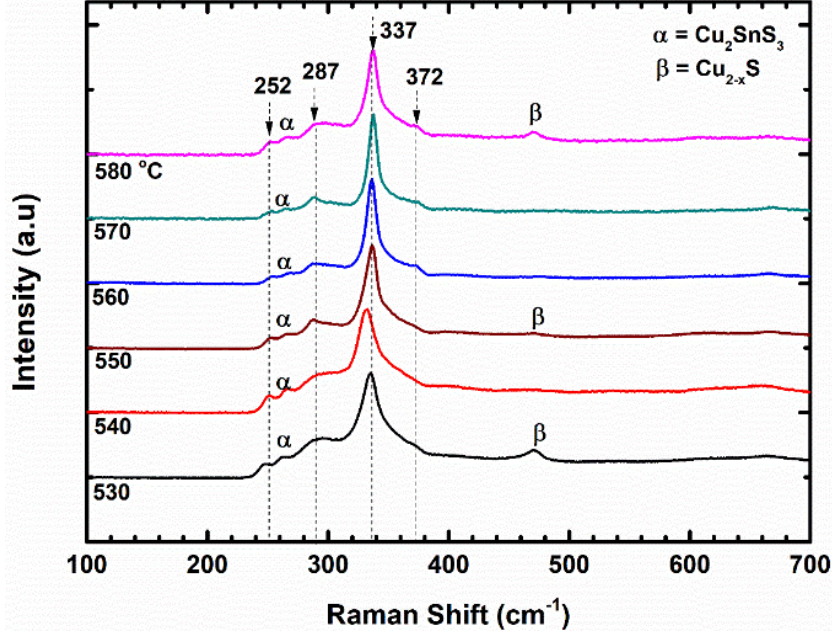
Şekil 3.11 Farklı sülfürleme sıcaklıklarının fonksiyonu olarak filmlerin (112) kırınım pikine ait şiddeti (kırmızı daireler)ve FWHM değeri (mavi kareler).

3.2.4. Raman Analizi

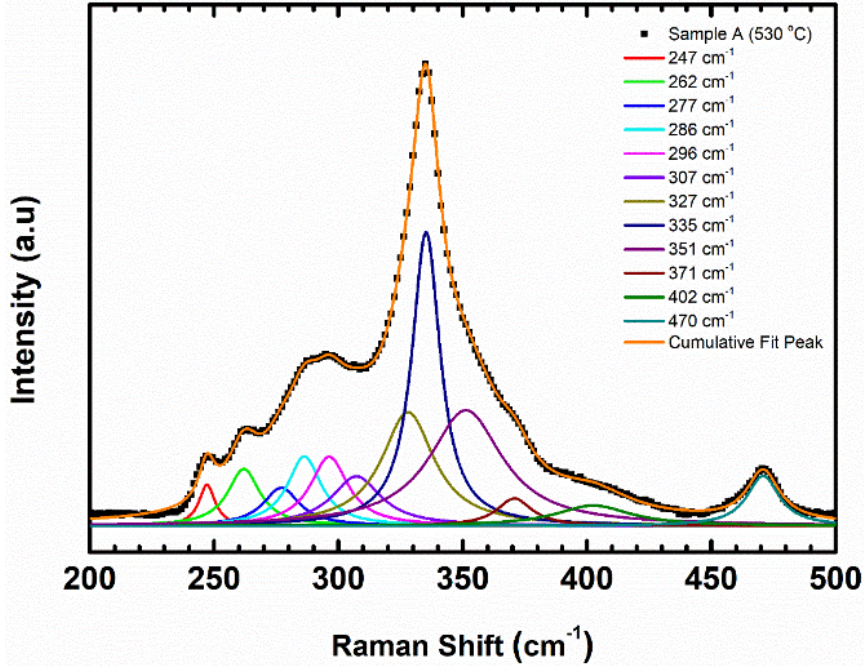
CZTS ince filmlerinin güvenilir yapısal karakterizasyonu ve ikincil fazların tanımlanması için Raman spektroskopi ölçümleri yapılmıştır. Farklı sıcaklıklarda süflülenen CZTS ince filmlerin Raman spektrumu Şekil 3.12'de gösterilmektedir. Herbir Raman spektrumu, herbir örnek yüzeyinden 4 farklı yerden alınan ölçümlerin ortalamasıdır ve alınan ölçümler, filmlerimizin homojenliğini gösteren benzer Raman spektrumları göstermiştir.

İnce filmlerin Raman spektrumu, Şekil 3.12'de gösterilmektedir. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 'ün karakteristik Raman pikleri, filmlerin yapısının kesterite olduğunu belirten 252, 287, 337 ve 372 cm^{-1} 'dir (He vd. 2014; Yoo ve Kim 2010). 267 cm^{-1} 'deki zayıf pik, tüm filmler için gözlenmiş olup Cu_2SnS_3 ikincil fazına aittir (Fernandes vd. 2011). Ancak Cu_2SnS_3 ikincil fazına ait pik, 570 °C süflürleme sıcaklığına sahip örnekte gözlemlenmemiştir. 470 cm^{-1} 'de tespit edilen zayıf pik 530, 550 ve 580 °C'de süflürlenmiş filmler için gözlenen Cu_{2-x}S ikincil fazına aittir (Kumar vd. 2015). Raman ölçümlerinde düşük dalga sayıları bölgesinde spektrum genişlemesi gözlenmiş olup, bu bölge 200 ve 500 cm^{-1} dalga sayısı aralığında Lorentz eğrisi kullanılarak pik ayırıştırma işlemine tabi tutulmuştur. Bu yöntem ile CZTS filmlerinin yapısı daha derin bir

şekilde karakterize edilmiştir. Şekil 3.13 A (530 °C) örneğine ait Raman spektrumunu ve fit edilerek elde edilmiş Raman piklerini göstermektedir.

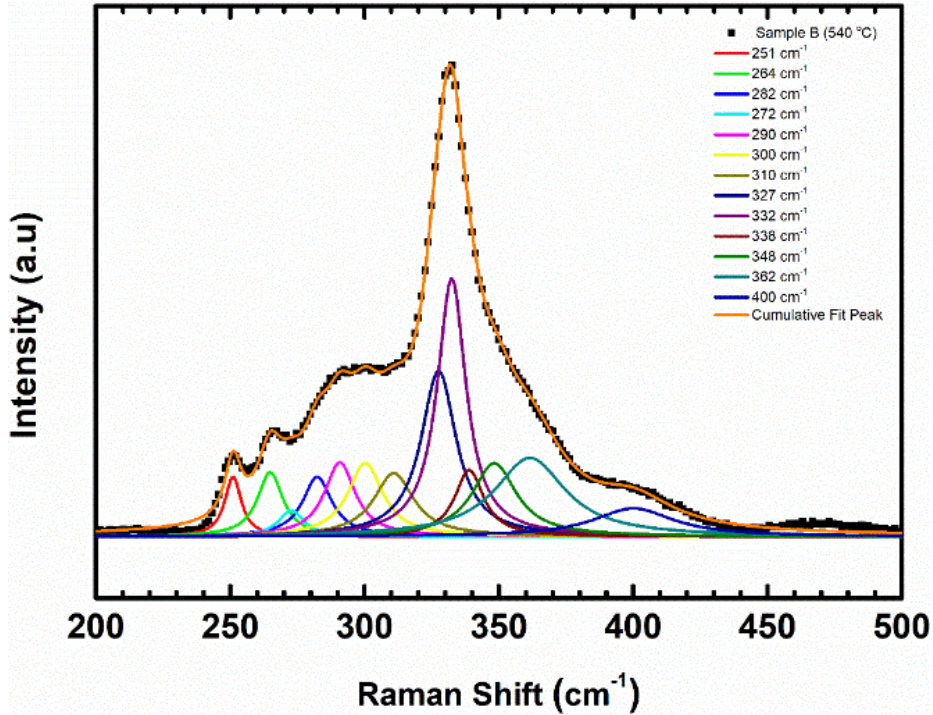


Şekil 3.12 (a) 530 °C, (b) 540 °C (c) 550 °C, (d) 560 °C, (e) 570 °C, and (f) 580 °C sülfürleme sıcaklıkları için ince filmlerin Raman spektrumları.



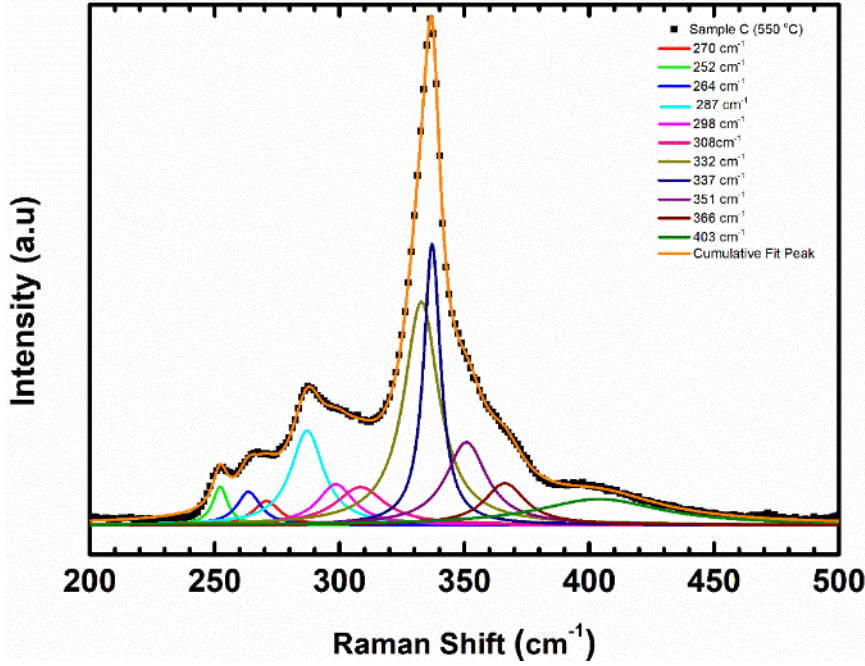
Şekil 3.13 CZTS A örneğine ait Raman spektrumu.

En güçlü pik A mod kesterite CZTS'ye ait olan 335 cm^{-1} 'de gözlemlendi (Gurel vd. 2011). Diğer kesterite CZTS pikleri 247 , 262 , 286 , 307 , 351 ve 371 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Guc vd. 2016; Fontané vd. 2012). Bununla birlikte, pikleri ayrıştırma işlemi uygulandığında kesterite CZTS yapısına ait olmayan diğer pikler gözlemlenmiştir. Stannite CZTS'nin pikleri 277 cm^{-1} ve 327 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Khare vd. 2012a; Altamura vd. 2014). Cu_2SnS_3 ikincil fazına (Chalapathi vd. 2015) ait olan Raman piki 296 cm^{-1} 'de maksimum göstermiştir. Pik ayrıştırma işlemi uygulandığında 402 cm^{-1} 'de gözlenen pik anataz TiO_2 'ye aittir (Wang vd. 2015).



Şekil 3.14 Örnek B'nin Raman spektrumu.

Örnek B'nin Raman spektrumu Şekil 3.14'de gösterilmektedir. Daha güçlü pikler, A_1 modunda stannite yapısına ait olan 332 ve 327 cm^{-1} 'de gözlenmektedir (Gurel vd. 2011; Altamura vd. 2014). Diğer stannite CZTS yapı pikleri 264 ve 282 cm^{-1} 'de gözlemlenmiştir (Khar vd. 2012a). Kesterit CZTS'nin A modu ve diğer kesterite CZTS pikleri 272 ve 362 , 338 cm^{-1} 'de ek Raman pikleri bulunmaktadır (Khare vd. 2012a; Himmrich and Haeuseler 1991). Fit edilmesi sonucunda, örnek B ince filmde stannite yapının baskın olduğu görülmektedir. Ayrıca, film 290 ve 300 cm^{-1} 'de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$ (Fontane vd. 2011; Scragg vd. 2014) ve 310 cm^{-1} 'de SnS_2 (Yazici vd. 2015) ve 348 cm^{-1} 'de ZnS gibi ikincil fazları içermektedir (Calderón vd. 2015). $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_3$ ve ZnS ikincil fazları, üst üstte binen yapısal pikler nedeniyle XRD analizinde tespit edilememiştir. Ancak XRD analizi ile tespit edilen SnS_2 ikincil fazının varlığı Raman analizi ile de desteklenmiştir.

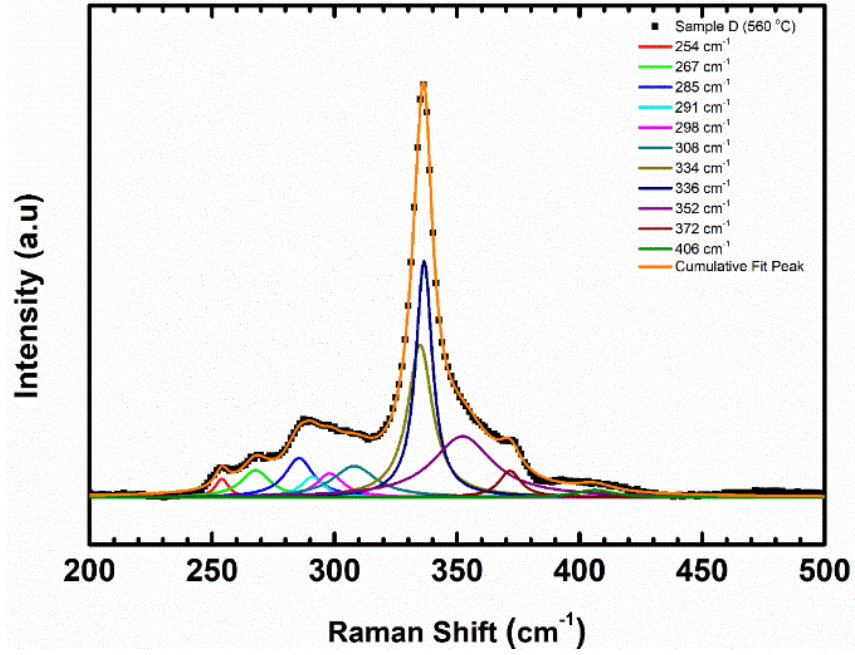


Şekil 3.15 Örnek C'nin Raman spektrumu.

Kesterite CZTS yapısının karakteristik Raman piki olan A modu genellikle 337 cm^{-1} 'de (Valakh vd. 2013) gözlemlenmekte olup buna ek olarak 332 cm^{-1} 'de de ek pikler gözlemlenmiştir (Gurel vd. 2011); A_1 modu kesterite CZTS'nin stannite veya B (LO) modudur. 332 cm^{-1} 'deki ek pik, kısmen düzensiz kesterite yapının veya stannite yapının varlığını gösterebilmektedir. Raman analizine dayanarak CZTS filmlerimizin iki tür yapıdan oluştuğunu ve bunlardan birinin daha üstün olduğu söylenebilmektedir. Diğer kesterite yapı pikleri 252 , 272 , 287 ve 366 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Khare et al. 2012a; Khare et al. 2012b). İkincil fazların pikleri sırasıyla Cu_{2-x}S ve Cu_2SnS_3 fazlarına ait olup 264 ve 299 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Berg 2012); (Ge et al. 2012). XRD ve Raman analizleri, ikincil fazların varlığının belirlenmesi konusunda birbirleriyle uyum göstermektedir.

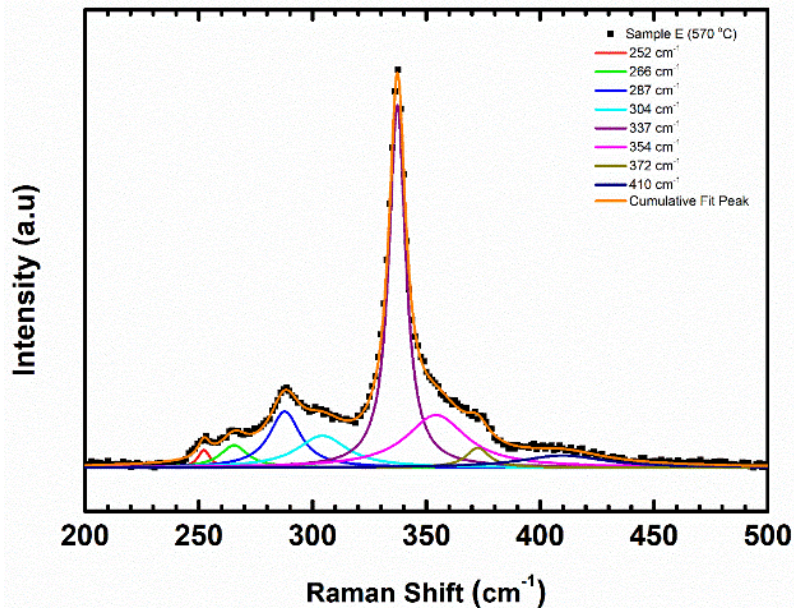
Örnek D'nin Raman spektrumu Şekil 3.16'da verilmiştir. Kesterite yapının B (LO) modeli olan 336 cm^{-1} 'de en kuvvetli pike rastlanmıştır (Gurel et al. 2011), ek pik 334 cm^{-1} 'de A_1 mod stannite yapısında bulunmuştur (Khare et al. 2012). Bu durum, kısmen düzensiz kesterite yapının varlığına bağlı olarak oluşmuş olabilmektedir.

Kesterite CZTS yapısının diğer karakteristik pikleri 254 , 285 , 308 , 352 ve 371 cm^{-1} gözlenmiştir (Fontané vd. 2012). Cu_2SnS_3 ikincil fazının pikleri, 267 cm^{-1} (Chalapathy vd. 2013), 291 cm^{-1} (Berg vd. 2012) ve 298 cm^{-1} (Ge vd. 2012) gözlenmiştir. Bu faz, CZTS yapısının XRD spektrumu ile eşleşmesi nedeni ile XRD analizinde belirlenememiştir. Bu filmde iki tür yapının da varlığından söz etmek mümkündür.



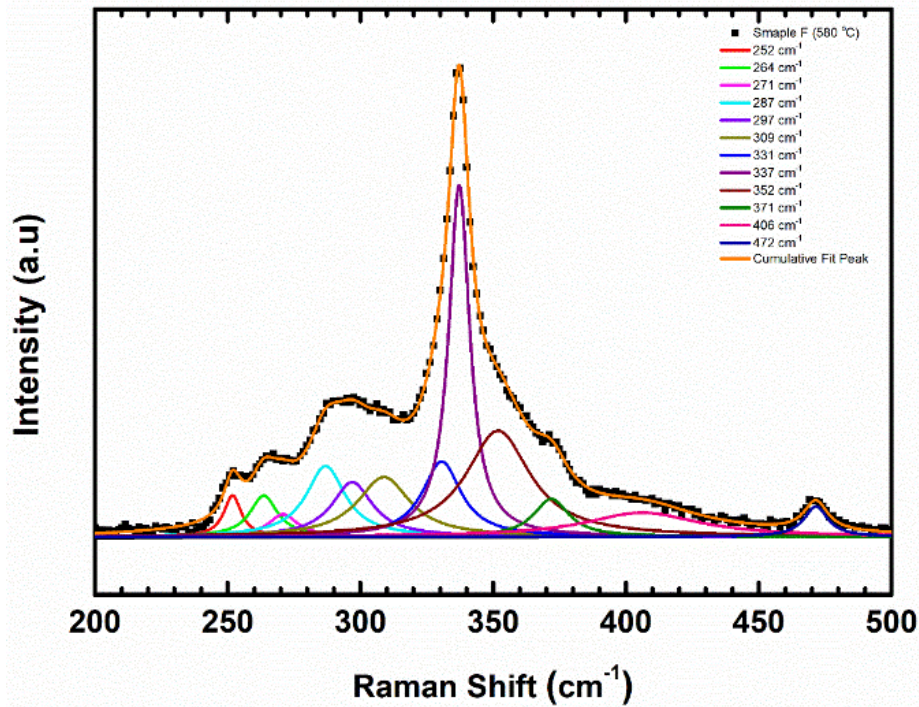
Şekil 3.16 Örnek D'nin Raman spektrumu.

Örnek E 'nin Raman spektrumu Şekil 3.17'de gösterilmektedir. Kesterite yapısının A modu 337 cm^{-1} 'de şiddetli pik vermiştir (Jawhari vd. 2014) ve diğer karakteristik kesterit pikleri 252 , 287 , 354 ve 372 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Gurel vd. 2011; Fontané vd. 2012). Cu_2SnS_3 ikincil fazının pikleri 266 ve 304 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Chalopathy vd. 2013). Pik ayrıştırma işlemi uygulandığında örneğin stannite yapısını içermediğini ve ikincil fazın güçlükle gözlemlendiği sonucuna varılmıştır (Şekil 3.12). Bu sonuç, örnek E'nin güneş hücreleri uygulamalar için daha elverişli film olabileceği anlamına gelmektedir.



Şekil 3.17 Örnek E'nin Raman spektrumu.

Şekil 3.18 Örnek F'nin Raman spektrumlarını göstermektedir. Ana pik, Kesterite yapısının A moduna ait olan 337 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Jawhari vd. 2014). Bununla birlikte, 331 cm^{-1} 'de ek pik bulunmuştur. Bu pik, özellikle Zn_{Cu} ve V_{Cu} yapısal kusurlar ile ilgili olarak, Cu-zayıf CZTS ince filmlerindeki antisit kusurların yüksek konsantrasyonundan kaynaklandığı düşünülmektedir (Walsh vd. 2012; Schorr ve Gonzalez-Aviles 2009, Schorr vd. 2007; Valakh vd. 2013). Düzensiz kesterite yapısının sonucu olarak, kesterite yapının alanı değişir ve stannite ile aynı hale gelir (Washio vd. 2011). Örnek F'nin düzensiz kesterite yapıya sahip olduğunu söyleyebiliriz. Ayrıca, diğer kesterit yapı pikleri 252 , 271 , 287 , 309 , 352 ve 371 cm^{-1} 'de gözlenmiştir (Khare vd. 2012a; Fontané vd. 2012; He vd. 2015). İkincil fazların oluşumu sırasıyla Cu_{2-x} ve CuS ikincil faza ait 264 ve 472 cm^{-1} ve 297 cm^{-1} 'de ve Cu_2SnS_3 ikincil fazının varlığı da tespit edilmiştir (Fernandes vd. 2009; Chaudhari vd. 2016).



Şekil 3.18 Örnek F'nin Raman spektrumu.

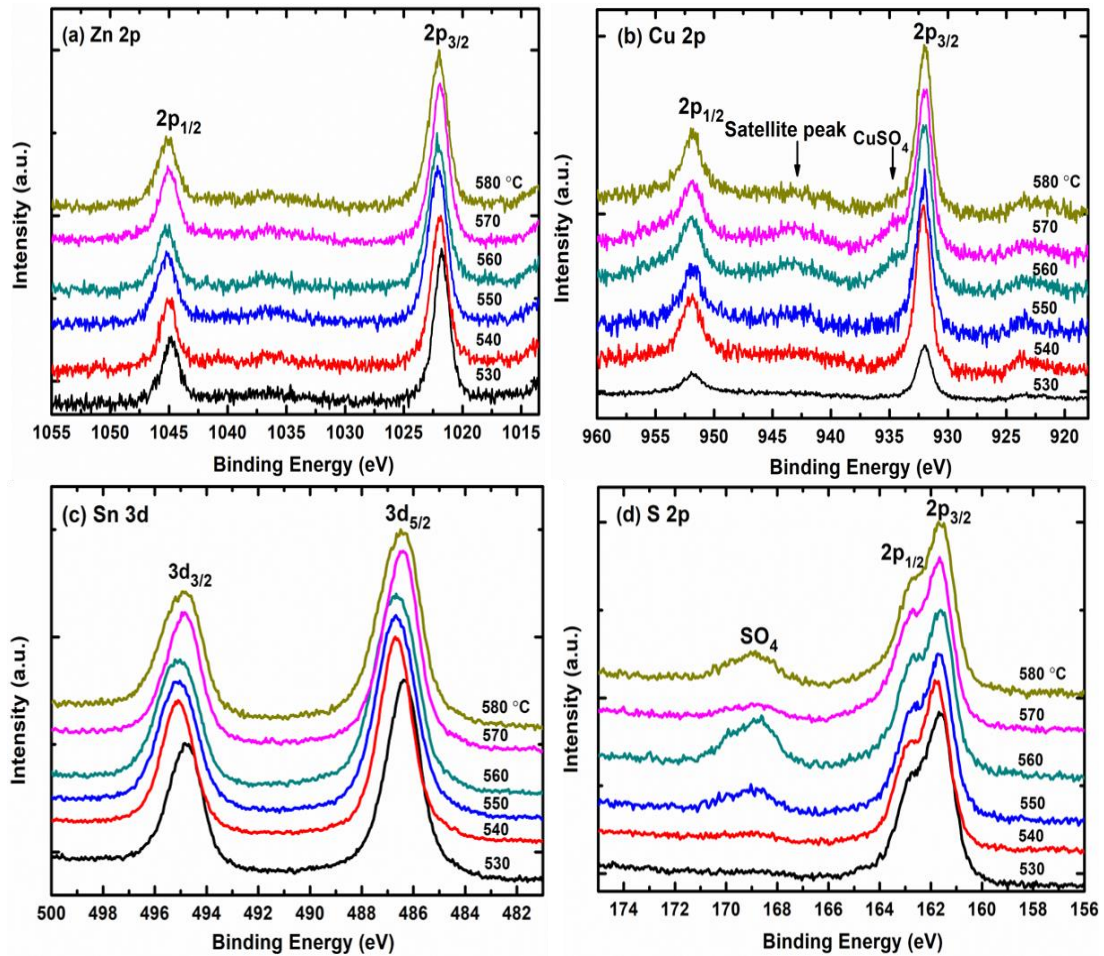
Raman analizinde Lorentz modeli kullanılarak yapılan pik ayrıştırma işlemi ile filmlerin ana pik noktasının sülfürleme sıcaklığı ile değişmeye başladığı gözlenmiştir. Sülfürleme sıcaklığının artmasıyla mavi kayma (blue shift) gözlemlenmiştir, ancak Örnek B, stannite yapısı nedeniyle mavi kaymayı içermediği tespit edildi. İncelenen CZTS filmde karışık faz yapısı (stannite yapı ile kesterite yapı) görülmüştür. Örnek E'nin daha kaliteli CZTS yapısına sahip olduğu anlamına gelmektedir. Sülfürleme sıcaklığının ikincil fazlar üzerinde önemli etkisi yoktur, ancak ikincil fazlar diğer örneklerle karşılaştırıldığında örnek E'de çok az gözlenmiştir.

Bu, iki aşamalı CZTS film üretiminde sülfürleme işleminin ikincil fazların azaltılmasında kritik bir rol oynadığını göstermektedir. Bununla birlikte, karmaşık yapısı nedeniyle tek fazlı kesterite CZTS filmi üretmek zor bir süreçtir fakat en iyi sülfürleme işlemi ile daha kaliteli filmler elde edilebilir. Yaptığımız bu çalışmada, XRD ve Raman analizleri birbiriyle tutarlı sonuçlar sergilemişlerdir.

3.2.5. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

Ti folyo üzerine büyütülmüş CZTS filmlerinin bileşiminde bulunan elementler, ikincil faz oluşumu ve yüzey atomik konsantrasyonu XPS kullanılarak belirlenmiştir. Daha önce bahsedildiği gibi, XPS ve EDS sonuçlarının ile eşleşmemiş olmasının sebebi XPS'in örnek yüzeyinin (yaklaşık 5 nm'den) analizini yapıyor olmasıdır.

Zn 2p, Cu 2p, Sn 3d, ve S 2p değerlik bölgelerinin yüksek çözünürlüklü ölçümleri alınarak detaylı analiz edilmiştir. Şekil 3.19, CZTS filminin yapısını oluşturan elementlerin XPS spektrumunu göstermektedir. Şekil 3.19 (a) - (d) sırasıyla Zn 2p, Cu 2p, Sn 3d ve S 2p değerlik bölgelerini göstermektedir.



Şekil 3.19 (a) Zn 2p, (b) Cu 2p, (c) Sn 3d, ve (d) S 2p değerlik bölgelerinin yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

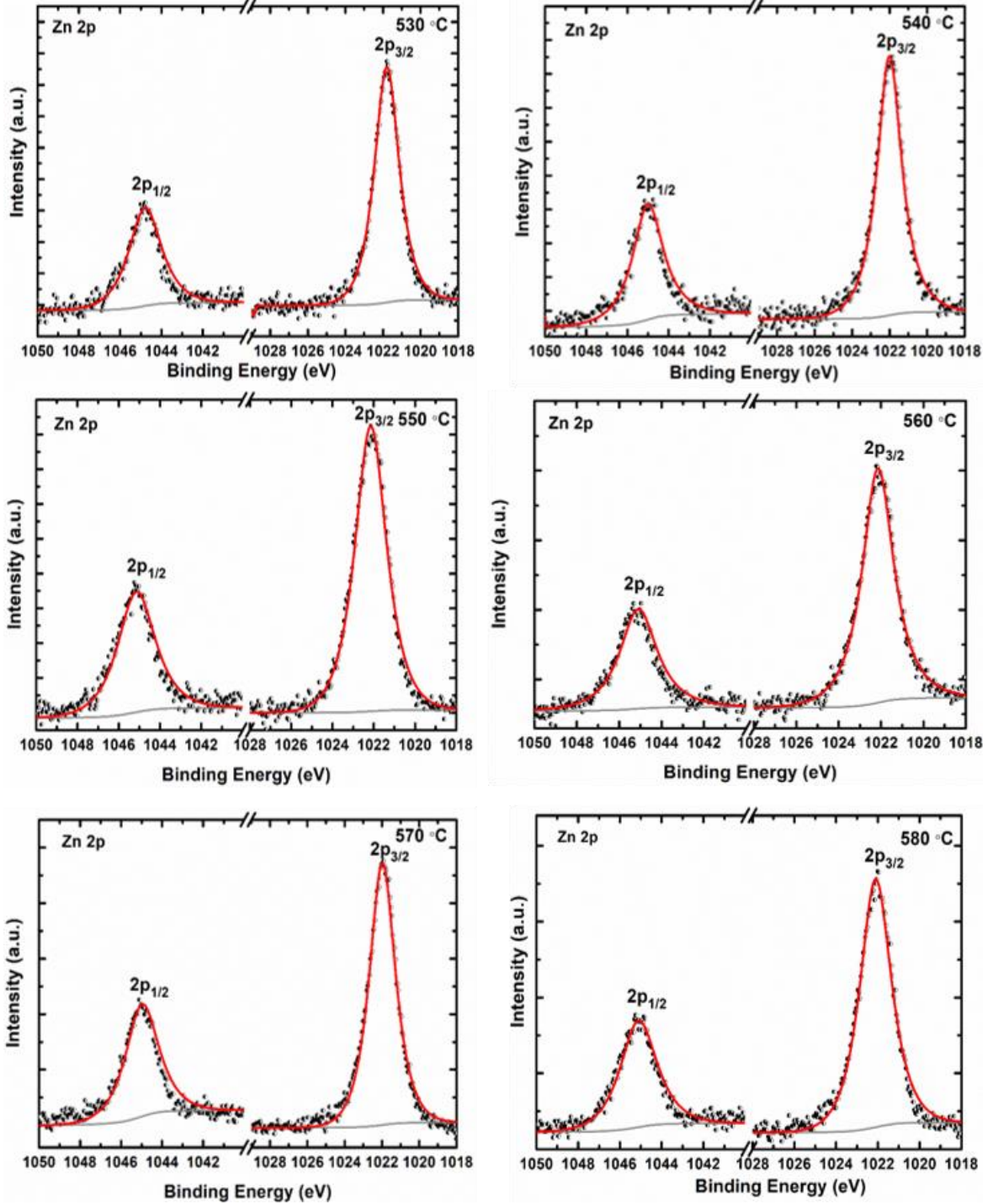
Film yüzeyinin kimyasal durumunu ve ikincil fazları belirlemek için, her elementin yüksek çözünürlüklü spektrumu için Shirley tipi arka zemin kullanılmış ve bu pikler Gauss/Lorentzian $GL(p)$ fonksiyonu kullanılarak alt piklere ayrıştırılmıştır. Pik ayrıştırma işlemi sırasında $2p$ değerlik bölgesi için $2p_{3/2}$ ile $2p_{1/2}$ piklerinin alan oranı 2:1 ve $3d$ değerlik bölgesi için ise $3d_{5/2}$ ile $3d_{3/2}$ piklerinin alan oranı 3:2 olarak kullanılmıştır. Pikleri ayrıştırma işlemi sırasında her bir element için spin-yörünge ayrışma (spin-orbit splitting) enerji değeri sabit parametre olarak seçilmiştir. Kimyasal bağ yapma sırasında piklerin pozisyonundaki kayma, net yük değişimi ile sonuçlanan bir elektron transferini göstermektedir (Moholkar vd. 2011). Bununla birlikte, farklı CZTS filmlerindeki aynı elementin bağlama enerjisinde çok az veya neredeyse hiç kayma gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla, faz değişikliği göstermeyen herhangi bir yük transferinin gerçekleşmediği sonucuna varılmıştır. Farklı sülfürleme sıcaklıklarında üretilen CZTS filmlerinde gözlemlenen piklerin ayrıştırıldıktan sonraki pik pozisyonları Tablo 3.5'de verilmiştir. Tüm $2p$ ve $3d$ bantlar sırasıyla $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ve $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ olarak çiftlenmiştir.

Tablo 3.5 Yüksek çözünürlüklü XPS piklerinin ayrıştırıldıktan sonra elde edilmiş sonuçları.

Sülfürleme Sıcaklıkları (°C)						
	580	570	560	550	540	530
Zn $2p_{1/2}$	1045.1	1044.9	1045.1	1045.1	1045.0	1044.8
Zn $2p_{3/2}$	1022.1	1021.9	1022.1	1022.1	1022.0	1021.8
Cu $2p_{1/2}$	951.8	951.8	951.8	951.8	951.9	951.7
Cu $2p_{3/2}$	932.0	932.0	932.0	932.0	932.1	931.9
Cu $2p_{1/2}$	953.3	954.6	954.5	953.0	-	-
Cu $2p_{3/2}$	933.5	934.8	934.7	933.2	-	-
Sn $3d_{3/2}$	494.9	494.8	495.0	495.1	495.1	494.8
Sn $3d_{5/2}$	486.5	486.4	486.4	486.7	486.7	486.4
Sn $3d_{3/2}$	-	-	-	-	496.6	495.5
Sn $3d_{5/2}$	-	-	-	-	488.2	487.1
S $2p_{1/2}$	162.8	162.8	162.8	162.8	162.9	162.8
S $2p_{3/2}$	161.6	161.6	161.6	161.6	161.7	161.6
S $2p_{1/2}$	164.8	164.7	164.5	164.7	164.7	164.8
S $2p_{3/2}$	163.6	163.5	163.3	163.5	163.5	163.6

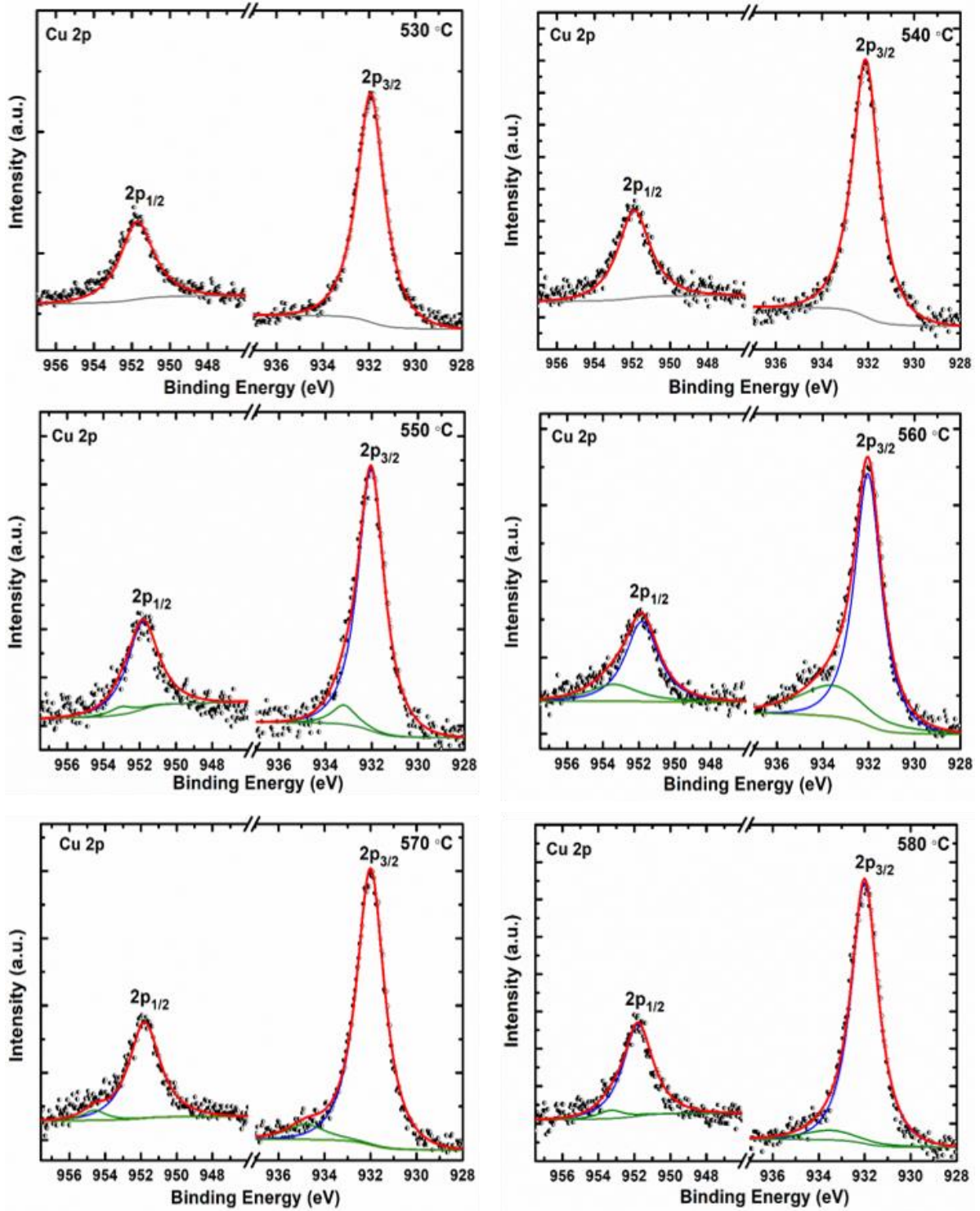
Şekil 3.20 Zn $2p$ spektrumunu göstermektedir. Bu bölge alt piklere ayrıştırılırken tüm CZTS filmleri için 23.0 eV spin-yörünge ayrışma enerjisi ve $GL(80)$ fonksiyonu kullanılmıştır.

Bu çalışmada Zn $2p_{3/2}$ değerlik piki 1021.8 ve 1022.2 eV arasında gözlenmiş olup Zn için + 2 yük durumunu göstermektedir (Shin vd. 2011; Singh vd. 2012).



Şekil 3.20 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için Zn 2p bölgelerinin XPS spektrumları.

Şekil 3.21 Cu2p spektrumunu göstermektedir. Bu bölge alt piklere ayrıştırılırken tüm CZTS filmleri için 19.8 eV spin-yörünge ayrışma enerjisi ve GL(90) fonksiyonu kullanılmıştır.



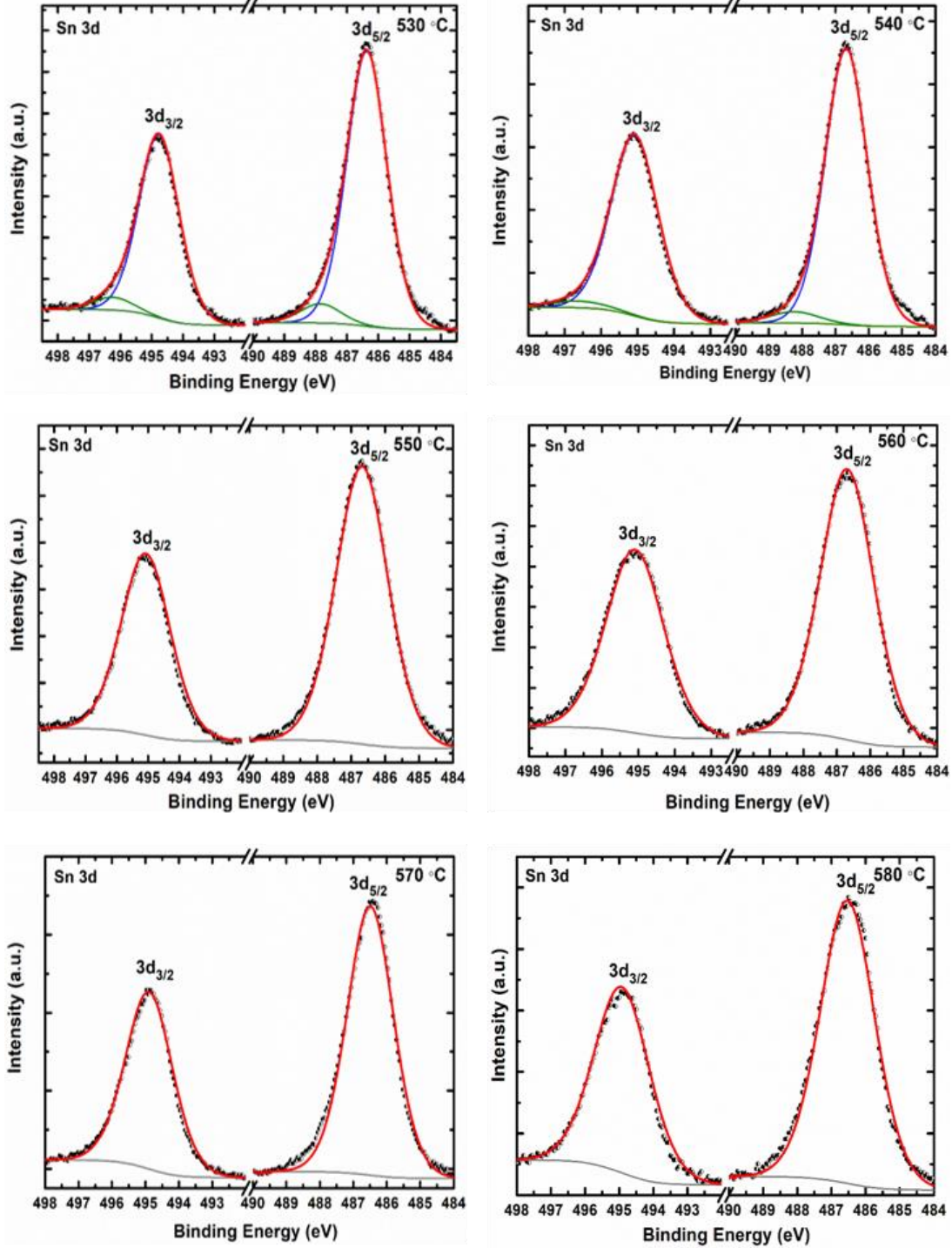
Şekil 3.21 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için Cu 2p bölgelerinin XPS spektrumları.

Sülfürleme sıcaklığı ≥ 550 °C sıcaklıkta sülfürlenmiş filmler için 2p bandı iki eş zamanlı kümeden oluşur. İlk ikili bantta, CZTS'de Cu^{1+} şarj durumu için bir kanıt olan yaklaşık 932 eV'de iki $\text{Cu}2p_{3/2}$ piki gözlemlenmiştir (Singh vd. 2012; Das vd. 2012). Sülfürleme sıcaklığı ≥ 540 °C olan filmlerin Cu 2p spektrumunda, geniş sırt olarak da bilinen Cu (II) bağlarını belirten 940-945 eV arasında görülür. Literatürde bu bağların yüzeydeki sülfür oksit oluşumlarından kaynaklandığı bildirilmektedir (Krylova ve Andrulevicius 2009). CuO fazının varlığı, Cu 2p spektrumunda görülen ikinci çift ile desteklendi. 933.2-934.8 eV enerji aralığı arasında gözlemlenen ikinci Cu $2p_{3/2}$ bandı, CZTS yüzeyinde, ≥ 550 °C'den fazla sülfürleme sıcaklıkları ile görüntülenen bir CuO oluşumunu göstermektedir (Krylova ve Andrulevicius 2009); (Biesinger vd. 2010). Sülfürleme sıcaklıkları ≥ 550 °C olan örneklerin Cu $2p_{3/2}$ bandı, CuSO_4 oluşumuna bağlı olarak 935.0 - 935.5 eV aralığında geniş sırt sergilemektedir (Krylova ve Andrulevicius 2009). Genellikle, yüzeyde CuO ve CuSO_4 gibi ikincil fazların çıkarılması için Ar^+ iyon demeti aşındırma gereklidir. Ancak, yüzeyin kimyasal durumunu değiştirebilir (Aygün vd. 2011), dolayısıyla XPS ölçümleri öncesinde herhangi bir CZTS filminin yüzeyine uygulanmamıştır. Bu nedenle gözlemlenen tepeleri CuO ve CuSO_4 fazlarına açıkça atfedebiliriz.

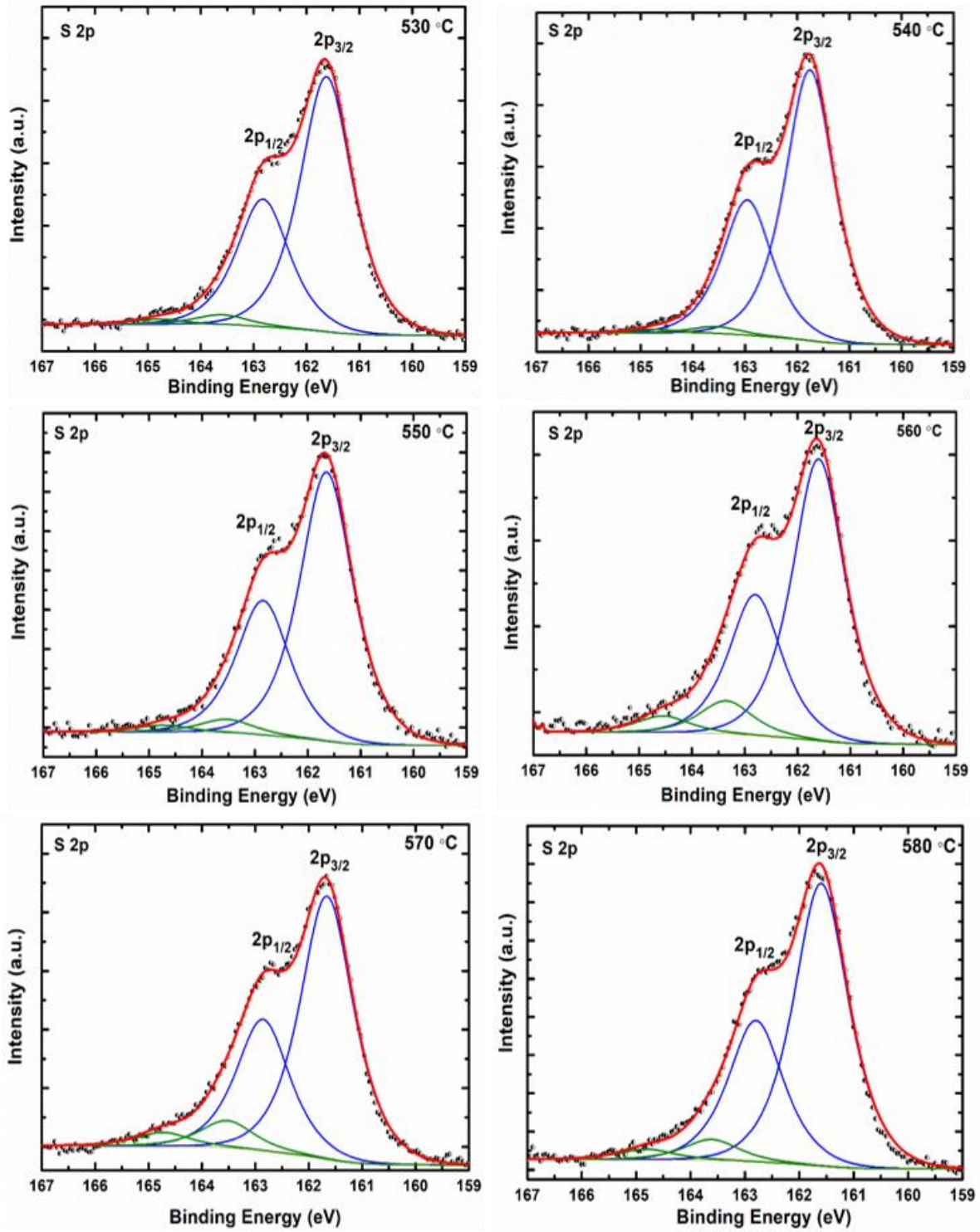
Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip örnek için Sn 3d bantlarının XPS spektrumu Şekil 3.22'de verilmiştir. Fitleme, GL (55) fonksiyonu kullanılarak yapıldı. Her grup, 8.4 eV'lik bir spin-yörünge bölme enerjisi değeri ile donatılmış bir veya iki çift pik noktasını göstermektedir. Tüm CZTS filmleri için, Sn $3d_{5/2}$ bandı, 486.3-486.6 eV enerji aralığı arasında birkaç pik noktası görüntüleri. Bunlar CZTS'de Sn (IV) durumuna tayin edildi (Singh vd. 2012; Das vd. 2012). 530 ve 540°C sülfürleme sıcaklıklarına sahip CZTS filmlerinin 3d spektrumu, 487.8 ve 488.4 eV enerjilerinde ikinci bir çift Sn 3d doruk noktası görüntüleri. 487.0 eV'de gözlemlenen Sn $3d_{5/2}$, SnS_2 fazında Sn'den kaynaklanmaktadır (Shin vd. 2011). 487.1 ve 488.2 eV'deki pikler sırasıyla SnS ve Sn_2S_3 fazlarına atıf yapılmıştır (Cruz vd. 2003). Sn $3d_{5/2}$ sırasıyla SnS ve SnS_2 'den 487.2 ve 488.3 eV'de pik yapmaktadır (Yang vd. 2013). Bu nedenle, tüm bu referanslara göre, örneklerimize, aynı CZTS filmlerinin XRD ve Raman sonuçlarına uygun, Sn bazlı ikincil faz oluşumları bulunduğunu söylemek doğru olacaktır.

Şekil 3.23 CZTS filmleri için S 2p enerji durumu için XPS spektrumlarını göstermektedir. Her spektrum, 1.2 eV'lik bir dönme yörüngesi bölme enerjisine sahip iki çift grubundan oluşur. Pik analizi için bir GL (75) çizgi şekli işlevi kullanılmıştır. 161.7 veya 161.6 eV'lik bir pik noktasında gözlemlenen $2p_{3/2}$ bant, beklenen bir monosülfür fazını temsil eder (S^{2-}) (Singh vd. 2012; Acres vd. 2010a). İkinci $2p_{3/2}$ bandı, tüm örnekler için 163.3e V (Acres vd. 2010b) ile 163.6 eV (Mikhlin vd. 2004) arasında bir pik noktasında gözlemlendi. 530 ve 540 °C'lik sülfürleme sıcaklıkları haricindeki tüm CZTS filmleri, daha yüksek bir bağlanma

enerjisi bölgesinde (168.8 eV) başka sülfür bağlanma durumu içerir ki bu Cu 2p pik analizinden (Şekil 3.21) bakır sülfatın (CuSO_4) oluşumudur. Buna ek olarak, yukarıda belirtildiği gibi, gözlenen CuSO_4 fazı, oksitlenmiş bir CZTS yüzeyinde CuO-S bağlarıyla ilişkili olabilir. 580, 560 ve 550 °C'de sülfürlenen CZTS filmleri güçlü bir CuSO_4 oluşumuna sahipken, 570 °C'de sülfürlenmiş filmler neredeyse hiç gösterilmemiştir.



Şekil 3.22 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için Sn 3d bölgelerinin XPS spektrumları.



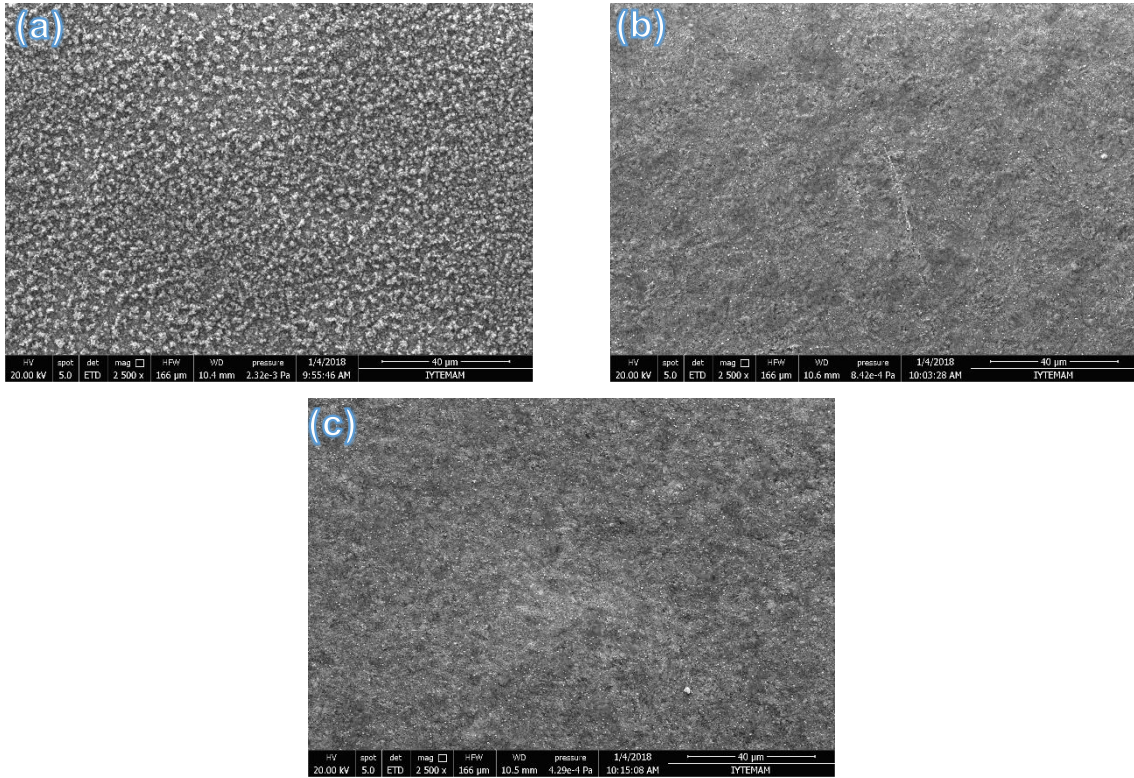
Şekil 3.23 Farklı sülfürleme sıcaklığına sahip CZTS ince filmler için S 2p bölgelerinin XPS spektrumları.

XPS analizinin sonucu olarak, farklı sülfürleme sıcaklıklarındaki süflü CZTS filmlerinin hepsinin güneş hücresi soğurucu katman için bir aday olduğu söylenebilir. Bununla

birlikte, 570°C sülfürleme sıcaklığına sahip olanlar en uygun olanıdır, çünkü çok az sülfat oluşumu ile neredeyse hiç ikincil faz göstermemektedir.

3.2.6. Elektriksel Karakterizasyon (IV Ölçümü)

SLG üzerine mıkmatıssal saçtırma tekniği ile büyütölen Ti, alttaş olarak kullanılmıştır. Şekil 3.24 ve Tablo 3.6 sırasıyla SLG/Ti alttaş üzerine büyütölen CZTS filmlerin SEM ve EDX sonuçlarını vermektedir. Genel olarak düzgün yayılmış bir göröntü elde edilmiş olmasına rağmen, yer yer çatlaklar göze çarpmaktadır.



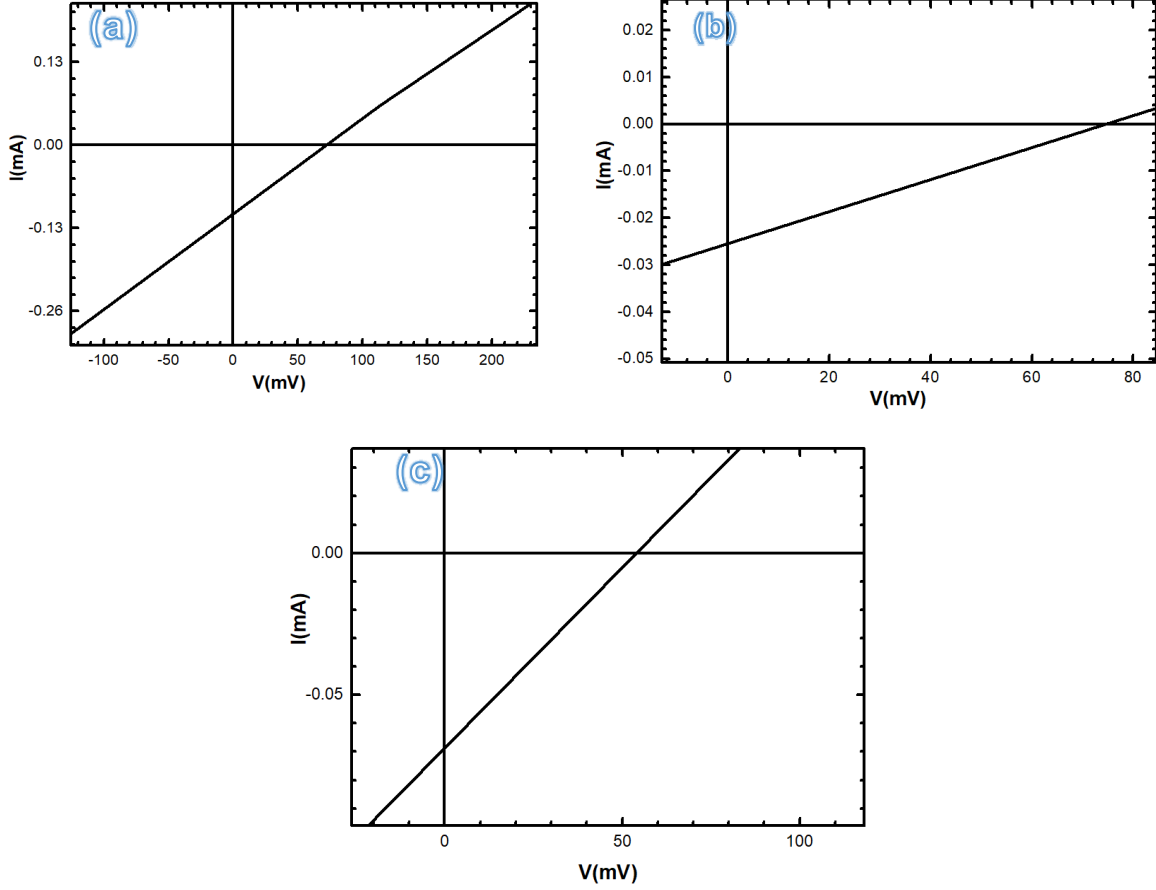
Şekil 3.24 SLG/Ti alttaş üzerine büyütölen (a)Ti-A (b)Ti-B (c)Ti-C örneğlerine ait SEM göröntüleri.

Tablo 3.6 SLG/Ti alttaş üzerine büyütölen örneğlerin EDX sonuçları

	Cu Atomic %	Sn Atomic %	Zn Atomic %	S Atomic %
Ti-A	21.44	10.19	14.08	54.29
Ti-B	20.39	9.61	15.97	54.03
Ti-C	20.68	10.18	14.96	54.19

Büyütölen bu CZTS filmleri güneş hücresi yapımında kullanılmış, verimlilik analizleri yapılmıştır. Elektriksel ölçümlerinin sonucu olan I-V grafikleri Şekil 3.25'de verilmektedir.

Üretilen örneklerin açık devre voltajı ve kısa devre akımları çok düşük olduğu için, yüksek performansa ulaşılamamıştır.



Şekil 3.25 SLG/Ti alttaş üzerine büyütülen (a)Ti-A (b)Ti-B (c)Ti-C güneş hücrelerinin aydınlık altında I-V grafikleri.

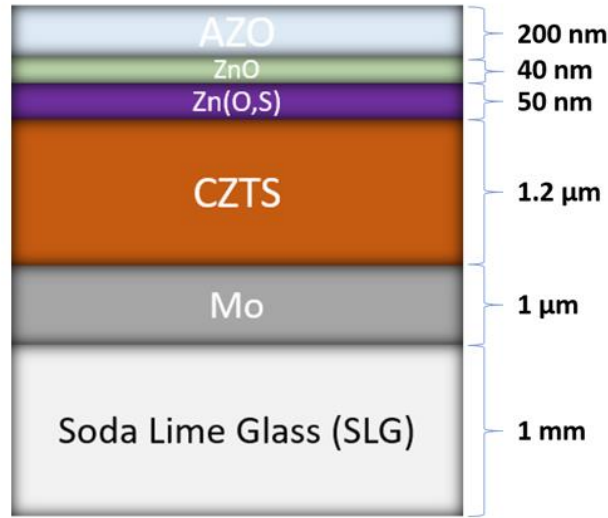
BÖLÜM 4

Cu₂ZnSnS₄ İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ İÇİN AZO/ZnO/Zn(O,S) ÇOKLU KATMANLARININ MIKNATISAL SAÇTIRMA TEKNİĞİ İLE BÜYÜTÜLMESİ: MALZEME VE AYGIT KARAKTERİZASYONU

4.1. Deneysel Çalışmalar

4.1.1. Cihaz Yapısı

Bu çalışmada kullanılan CZTS güneş hücresinin yapısı şematik olarak Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Miknatısal saçtırma metodunun ince filmlerin yüzeye iyi tutunması, büyük ölçekli uygulamalara kolay adaptasyon ve tekrarlanabilir üretim gibi sağladığı avantajlar nedeniyle tüm ince filmler bu yöntemle büyütülmüştür.



Şekil 4.1 İnce Film güneş hücresi yapısı.

SLG alt katmanı ince güneş pil katmanlarına destek ve sağlamlık kazandırır. Yaklaşık 1 µm kalınlığa sahip, düşük dirençli molibden (Mo) tabaka, ohmik arka katman olarak kullanılır. Bu katman ayrıca soğurulan ışığı CZTS soğurucu katmanına yansıtır. Mo tabakasının üstüne, p-tipi CZTS soğurucu tabaka iki aşamalı bir işlemlerle büyütülür. Soğurucu tabakanın kalınlığı arttıkça daha fazla sayıda foton soğurularak daha fazla sayıda taşıyıcı üretilmektedir. Bu durum yüksek verimlilik sağlar. Ancak, soğurucu tabakanın kalınlığında artışla daha fazla foton soğurulduğundan, sonlu taşıyıcı difüzyon uzunluğu nedeniyle yeniden birleşme artar. Ayrıca,

kalın soğurucu tabaka imalat maliyetini arttırmaktadır. Bu nedenle, mevcut çalışma için 1.2 mikrometre (um) kalınlıktaki CZTS soğurucu tabaka kullanılmıştır. Daha önce belirtildiği gibi, CZTS ile p-n eklemine tamamlamak için bir n-tipi katmana ihtiyaç bulunmaktadır. Geçmişte, bu katman sadece bir materyalden oluşmaktaydı, ancak daha sonra pencere katman yığını olarak adlandırılan üç ayrı tabakaya dönüşmüştür. Bu yığının pencere katmanı olarak adlandırılmasının nedeni, yığındaki tüm materyallerin şeffaf (veya neredeyse şeffaf) olmasıdır. CZTS soğurucunun ile pencere tabakasının arasına ince bir n-tipi Zn(O,S) tampon katmanı (50 nm) eklenmektedir. Bu tabakanın önemi, p-n eklemine kalitesini ve cihaz performansını arttırmaktır. Tampon katmanın kalınlığı ise, cihazın seri direncini azaltmak için mümkün olduğunca küçük olmalıdır. Ancak, aşırı ince tampon tabaka ise, birleşme bölgesinin alan yükü genişliğini azaltığından dolayı foto-akımının azalmasına ve aynı zamanda daha yüksek kaçak akımına neden olabilir. Öte yandan, daha kalın tampon tabaka ise CZTS soğurucuya ulaşamayan daha fazla sayıda fotonu soğurduğu için cihazın kuantum verimliliğini düşürür. Bu nedenlerden dolayı optimum kalınlık olarak belirlediğimiz, 40 nm kalınlığındaki n-katkılı ZnO ara tabakası tampon katmanın üzerine biriktirilir. Bu tabaka, üst katmana kıyasla önemli ölçüde gereklidir. Pencere katman yığınının en üst kısmı, elektronları cihazdan toplayıp ileten yaklaşık 200 nm kalınlığında Al katkılı ZnO katmanıdır.

4.1.2. Alttaş Hazırlama Aşaması

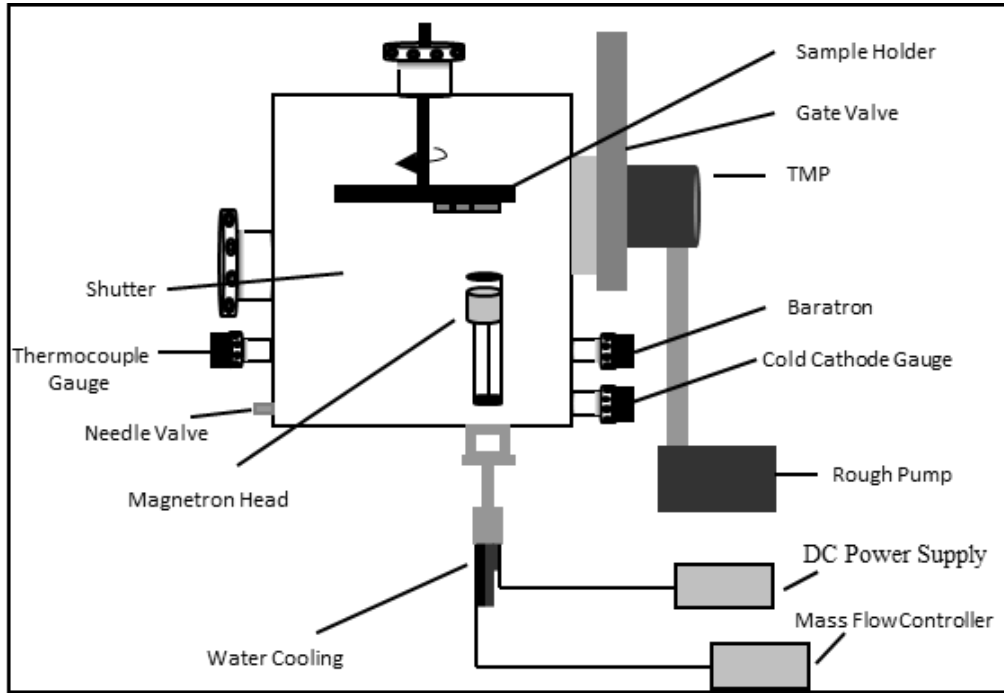
Bu çalışmada, Mo katlı soda kireç camı (SLG) alt katmanı, güneş pilli yığınlarının performansını araştırmak için kullanılmıştır. Mo kaplamasından önce, SLG'ler sırasıyla 10 dak boyunca aseton, metanol ve deiyonize suda ultrasonik olarak temizlenmiş ve daha sonra 100 W RF plazma üretici ile 10 dakika süreyle N₂ plazmasına maruz bırakılmıştır.

4.1.3. Molibdenyum Arka Kontak

SLG alttaşına molibdenyum (Mo) büyütmek için DC manyetik saçırtma yöntemi kullanıldı. Saçırtma işleminin kaplama parametreleri Mo ince filmlerin kalitesini belirler. Çalışma basıncı, SLG alttaşına tutunabilirliğini ve Mo filminin direncini belirlediği için, Mo ince filmlerin özellikleri üzerinde önemli bir etkiye sahiptir. Daha düşük çalışma basıncında üretilen Mo filmleri daha yüksek yoğunluklu, düşük dirençli ve pürüzsüz yüzeylidir, ancak sıkışma streslerinden dolayı yüzeye tutunma problemleri ortaya çıkar. Buna ek olarak, yüksek saçırtma gücü ve düşük saçırtma voltajı, Mo filminin SLG alttaşına tutunmasını artırır (Karthikeyan, Zhang, ve Campbell, 2014; Scofield, Duda, Albin, Ballard, ve Predecki, 1995). Çift tabakalı saçırtma işlemi, SLG'ye iyi tutunmayı ve iyi elektrik özelliklerini sağlamak için kullanılır. Mo

biriktirilmesi daha yüksek bir çalışma basıncında (12.5 mTorr) başlatıldıktan sonra daha düşük çalışma basıncına (2.5 mTorr) düşürülür.

Mo, Zn(O,S), ZnO ve AZO tabakalarının biriktirilmesi için kullanılan mıknatısal saçtırma sisteminin şematik gösterimi Şekil 4.2 verilmektedir. Mo ve AZO tabakaları DC saçtırma yöntemi ile büyütülmüştür. Mo ve AZO'nun biriktirilmesi sırasında, örnek tutucusu, katmanların daha iyi yüzey homojenliğini elde etmek için döndürülmüştür. Zn(O,S) ve ZnO katmanları sabit örnek tutucu ve RF saçtırma yöntemiyle kaplanmıştır.



Şekil 4.2 Döner örnek tutuculu mıknatısal saçtırma sisteminin şematik gösterimi.

Tablo 4.1 İki katmanlı Mo filmi için kaplama parametreleri

	Mo Katman 1	Mo Katman 2
DC Güç	75 W	75 W
Gas Akışı	30 sccm Ar	30 sccm Ar
Çalışma Basıncı	12.5 mTorr	2.5 mTorr
Valf Pozisyonu	50 % Açık	100 % Açık
Kaplama Süresi	140 dk	70 dk

Mo filmleri, %99.95 saflıkta 2 inçlik Mo hedeflerinden SLG alttaşları üzerine DC mıknatısal saçtırma yöntemi ile biriktirilmiştir. SLG'ler sisteme yüklenmiş ve hazne 2.0×10^{-6} Torr'luk bir basınca vakumlanmıştır. Vakum odacığı, 30 sccm (standart sıcaklık ve basınçta

dakikada kübik santimetre) argon ile doldurulduktan sonra, hedefin yüzeylerinin kontaminasyonunu gidermek için 5 dak boyunca ön-saçtırma (presputtering) gerçekleştirilmiştir, daha sonra hedef üzerindeki kapak açılmıştır. Mo biriktirilmesi, daha yüksek bir çalışma basıncında (12.5 mTorr) başlatılmış ve daha sonra, iki tabakalı bir yapıya sahip Mo katmanları için düşük çalışma basıncına (2.5 mTorr) düşürülmüştür. Çalışma basıncı valf pozisyonunu değiştirerek ayarlanmıştır. Daha iyi bir yüzey homojenliği elde etmek için örnek tutacağı döndürme yoluyla odacık çevresinde döndürülmüştür. Hedef yüzeyi ile alttaş arasındaki uzaklık 9 cm'de sabitlenmiştir. Film büyütme parametreleri Tablo 4.1'de listelenmiştir. İki katmanlı bir yapıya sahip Mo tabakalarının toplam kalınlığı 1 µm civarındadır.

4.1.4. CZTS Soğurucu Tabaka

Bu çalışmada, CZTS ince filmlerin üretimi iki aşamalı bir işlemle gerçekleştirilmiştir: İlk aşamada, Cu/Zn/Sn metal öncül yığını miknatısal saçtırma yöntemi ile büyütüldü, daha sonra bu yığın, sülfür atmosferi altında tavlandı. İki aşamalı süreçler (CIGS'de olduğu gibi) büyük ölçekli modül üretimi (Luque ve Hegedus, 2011) ve yüksek hücre verimliliği elde etmek için uygundur.

4.1.4.1. Metalik Öncü Kaplanması

İşlemin ilk aşamasında bakır, çinko ve kalay metalik öncülleri, 1 µm Mo kaplı SLG alttaşların üzerine Cu (%99.999), Zn (%99.99) ve Sn (%99.999) 2-inç-hedefleri ile oda sıcaklığında büyütülmüştür (Şekil 4.1). Bu sistem, su soğutma kanalı, gaz girişi ve güç bağlantısı bulunan 4 tabancaya sahiptir. Yüksek vakum bölgesine (8.0×10^{-6} Torr) ulaşmak için mekanik bir pompa ve bir TMP (Turbo Moleküler Pompa) kullanılmıştır. Sistemin taban basıncını ölçmek için bir termokupl ve bir soğuk katot göstergesi kullanılmıştır. Baz basıncına ulaştıktan sonra, bir kütle akış kontrolörü kullanarak odacığa Argon gazı (safılık %99.99) yollandırılmıştır. Odacıktaki plazmayı üretmek ve korumak için tüm hedefler için DC voltaj kaynağı kullanılmıştır. Döner örnek tutucu, Mo kaplı SLG alttaşlarına metalik öncüllerin sırayla büyütülmesi için kullanılmıştır. Film büyütmesi esnasında, vakum haznesindeki basıncı ölçmek için baratron kullanılmıştır.

Mo kaplı SLG'ler sisteme yerleştirilmiş ve hazne 8.0×10^{-6} Torr'luk minimal basınca getirilmiştir. Odacık, argon gazı ile 5.0×10^{-3} Torr'luk basınca getirildikten sonra, hedeflerin yüzeylerinin kontaminasyonunu gidermek için hedefe 5 dak boyunca ön-saçtırma uygulanmıştır. Sırasıyla Cu/Sn/Zn/Cu tabakası sıralı katmanlı metalik öncülleri büyütme için sırasıyla Cu, Zn, Sn ve Cu hedeflerine DC güç uygulanmıştır. Metal öncüllerinin birikme parametreleri ve kalınlıkları Tablo 4.2'de verilmektedir. Tüm deneylerde, hedef yüzey ile alttaş

uzaklığı 8 cm'de sabitlenmiştir. Saçtırma adımlarından sonra, haznenin basıncı, hazne tutacağına hazneden çıkarmak için atmosfer basıncına ulaştırılmıştır.

Arzu edilen kompozisyon ve iyi yapışma özelliklerine sahip öncüler elde etmek için, uygun Ar basıncını ve her hedefin saçtırma gücü belirlenerek optimize edilmiştir. Sırasıyla 175, 165 ve 290 nm kalınlığında Cu, Sn ve Zn katmanlarını elde etmek için saçtırma gücü ve saçtırma süresi, 630 nm kalınlığında bir ön-katmanlı sistem elde etmek üzere ayarlanmıştır. Bu metal oranları, Cu:Zn:Sn:S = 1.80:1.20:1.00:4'e yakın Zn-zengin ve Cu-zayıf nominal bileşime sahip en etkili CZTS tabanlı güneş pilleri için literatürde belirtilen stokiometri dikkate alınarak hesaplanmıştır. Metalik öncülerin molar kütlesi, Tablo 4.3'te listelenen metallerin yoğunluğu ve atom ağırlığı kullanılarak aşağıdaki gibi belirlendi.

$$M_{Cu} = 1.8 \text{ mol} * 63.55 \text{ g/mol} = 114.39 \text{ g}$$

$$M_{Zn} = 1.2 \text{ mol} * 65.38 \text{ g/mol} = 78.456 \text{ g}$$

$$M_{Sn} = 1.0 \text{ mol} * 118.7 \text{ g/mol} = 118.70 \text{ g}$$

Her bir elementin hacimleri aşağıdaki gibi hesaplanmıştır;

$$V_{Cu} = 114.39 \text{ g} / 8.96 \text{ g.cm}^{-3} = 12.766 \text{ cm}^3$$

$$V_{Zn} = 78.456 \text{ g} / 7.14 \text{ g.cm}^{-3} = 10.988 \text{ cm}^3$$

$$V_{Sn} = 118.7 \text{ g} / 7.31 \text{ g.cm}^{-3} = 16.240 \text{ cm}^3$$

Tablo 4.2 Metal öncül katman için kalınlık ve büyütme parametreleri

	Cu (120 nm)	Sn (290 nm)	Zn (165 nm)	Cu (55 nm)
Uygulanan Güç	41 W	40 W	20 W	41 W
Gaz miktarı	30 sccm	30 sccm	30 sccm	30 sccm
Kaplama Süresi	4 dk	6 dk+9 s	55 s	1 dk+50 s

Işık emilimini optimize etmek için CZTS filminin kalınlığı belirli bir aralıkta olmalıdır. Çok ince soğurucu tabaka tüm gelen radyasyonu soğurmaz, bu nedenle CZTS güneş pilinin aktif alanında elektron-boşluk çiftlerinin oluşumunu azaltılır. Öte yandan, kalın soğurucu tabakalar kullanımı malzemelerin boşa gitmesine neden olur. 1 ila 3 μm arasındaki bir film kalınlığı, 10^4 cm^{-1} 'den daha büyük bir soğurma katsayısı ile CZTS soğurucu tabaka için ışınımın çoğunu soğurmak için yeterlidir. 630 nm öncül kalınlıkları, sülfürleme esnasında sülfür dahil edildiğinde 1 μm 'den daha kalın olan CZTS filmlerine sahip olmak için uygundur.

Tablo 4.3 Zn ve Sn'nin atom kütleleri ve yoğunlukları

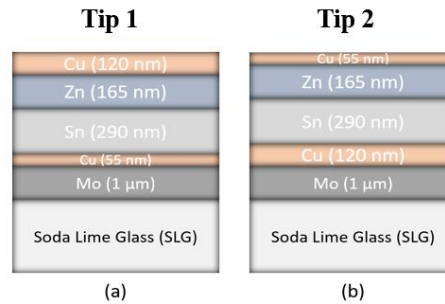
Element	Yoğunluk (g/cm ³)	Atomik Ağırlık (g/mol)
Cu	8.96	63.55
Zn	7.14	65.38
Sn	7.31	118.7

Cu, Zn ve Sn'nin kalınlık yüzdesi sırasıyla %31,92, %27.47 ve %40.61 olarak hesaplanmıştır. 630 nm kalınlıktaki bir öncü için Cu, Zn ve Sn katmanlarının kalınlığı sırasıyla yaklaşık 201, 173 ve 255 nm olmalıdır. Bununla birlikte, CZTS ince filmlerinde yüksek miktarda Sn kaybı gördüğümüz için sırasıyla Cu, Zn ve Sn katmanlarının kalınlığını 175, 165 ve 290 nm olarak ayarlanmıştır. Mo kaplı SLG üzerinde Cu-fakir ve Zn-zengin bileşim ile birikmiş yığın metal öncülünün kimyasal bileşimi Tablo 4.4'te gösterilmektedir.

Tablo 4.4 Mo kaplı SLG üzerine kaplanmış metalik öncüllerin kimyasal bileşimi

Cu (at %)	Zn (at %)	Sn (at %)	Zn/Sn	Cu/(Zn+Sn)
42.5	30.65	26.85	1.14	0.74

Bununla birlikte, bakır, kalay ve çinko metalik öncü yığınları, özel olarak tasarlanmış bir sırayla alt katman üzerine biriktirilmiştir. Öncü katmanı sıralaması, sülfürleme işlemi sırasında kalay kaybını en aza indirmek, CZTS yüzeyinde ZnS oluşumunu önlemek ve Cu difüzyonunun neden olduğu boşlukları önlemek için Cu / Sn / Zn / Cu olarak seçilmiştir. Aynı istif sırasını kullanarak, Cu'nun farklı kalınlıklarına sahip iki tür öncü imal edilmiştir. Tip 1'in yapısı SLG / Mo / Cu (55 nm) / Sn (290 nm) / Zn (165 nm) / Cu (120 nm) ve Tip 2'nin yapısı SLG / Mo / Cu (120 nm) / Sn (290 nm) / Zn / Cu (55 nm) şeklindedir (Şekil 4.3).

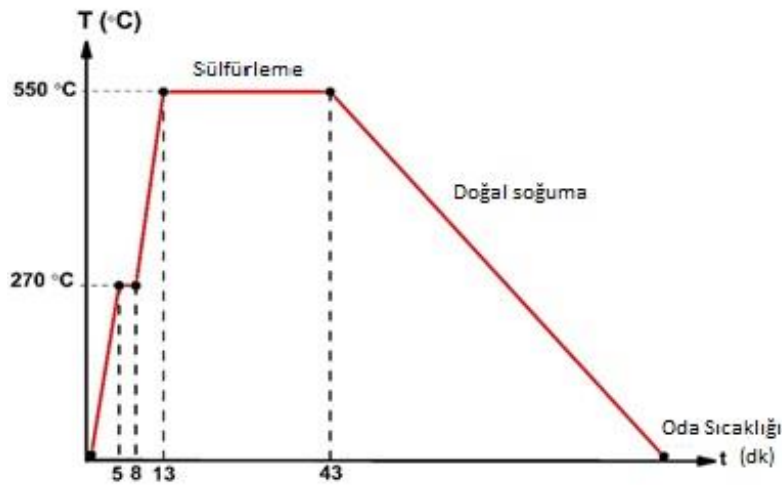


Şekil 4.3 (a)Tip 1 ve (b)Tip 2 için metalik öncü şematik gösterimi.

4.1.4.2. Metalik Öncülerin Sülfürlenmesi

CZTS soğurucu tabaka sentezlemek için metalik öncülün sülfürlenmesi Ar atmosferi altında Lindberg / Blue M tüp fırında gerçekleştirilmiştir. Sülfürizasyon sistem şeması Şekil 4.4'de gösterilmektedir. Metalik öncü yığını, iyi bir termal iletkenliğe sahip olan ve örnek kalınlığı boyunca düşük bir sıcaklık gradyanı sağlamak üzere kullanılan bir grafit desteğinde kuvars tüpünün ortasında konumlandırılmıştır. Grafit kutu içinde 600 mg sülfür tozu (Scharlau, sentez derecesi,%99 saflık) metalik öncüden 18 cm uzakta kuvars tüpüne yerleştirilmiştir. Sülfürleme işlemi sırasında, 70 sccm Ar taşıyıcı gaz olarak MKS 647C kütle akış kontrolörü tarafından kuvars tüpüne gönderilmiştir. Kuvars tüpünün basıncı atmosferik seviyede tutulmuştur. Belirli bir sıcaklığa ulaşım ve bekleme süresi bu fırın kullanılarak programlanabilmektedir. Sülfürizasyon sırasında özel bir sıcaklık profili kullanılmıştır (Şekil 4.4). Dakikada 10°C'lik artış sağlayacak şekilde fırın programlanmıştır ve önce CuS, SnS, ZnS gibi çiftlerin oluşmasını sağlamak için üç dakika süreyle 270 ° C'de bekletilmiş ve daha sonra 550 ° C'ye yükseltilmiştir, CZTS filmlerinin özellikleri üzerindeki sülfürleme süresinin etkisini araştırmak için 30, 45 ve 60 dakika boyunca 550°C'de bir sıcaklık uygulanmıştır. Daha sonra, filmler doğal olarak yaklaşık 1 saat soğutulmuştur. Tablo 4.5 bu çalışmada kullanılan CZTS filmlerinin sülfürleme süreci parametrelerini göstermektedir.

Malzeme kalitesinin hem morfoloji hem de FV performansları açısından iyileştirilmesi için ön deneyler sırasında sülfür sıcaklığı, sülfür tozu miktarı ve Ar gaz akışı etkisi araştırılmıştır. Ön çalışmalarımızın sonuçlarına dayanarak, CZTS ince filmleri, 600 mg ve 70 sccm Ar akışında sabitlenmiş bir sülfür miktarı ile 550°C'de üretilmiştir.



Şekil 4.4 Sülfürleme sürecinin sıcaklık profili

Tablo 4.5 Örnek büyütme parametreleri

	Örnek	Öncül Sıralaması	Cu Kalınlığı (nm)		Sülfürleme Sıcaklığı (°C)	Sülfürleme Süresi (min.)
			bottom	top		
Tip 1	A	Cu/Sn/Zn/Cu	55	120	550	30
	B	Cu/Sn/Zn/Cu	55	120	550	45
	C	Cu/Sn/Zn/Cu	55	120	550	60
Tip 2	D	Cu/Sn/Zn/Cu	120	55	550	30
	E	Cu/Sn/Zn/Cu	120	55	550	45
	F	Cu/Sn/Zn/Cu	120	55	550	60

4.1.5. Zn(O,S) Tampon Katman Üretimi

50 nm kalınlığa sahip Zn(O,S) ($ZnO_{1-x}S_x$) tampon tabakaları, 2 inç çaplı bir seramik ZnS hedefinden reaktif RF miknatisal saçtırma sistemi ile üretilmiş (Şekil 4.2) ve CZTS soğurucu tabakaların üzerine biriktirilmiştir. Zn(O,S) 'yi karakterize etmek için, 50-150 nm kalınlığa sahip Zn(O,S) filmler, SLG alttaş üzerine biriktirilmiştir. Saçtırma öncesi, 5 dakika boyunca ön-saçtırma uygulanmıştır. Tipik saçtırma parametreleri 2.0×10^{-6} Torr'luk bir taban basıncı, 40 W'lık bir RF gücü ve hedef alttaş arası mesafe 8 cm şeklindedir. Saçtırma sırasında, kristalin kalitesini ve filmlerin tutunmasını iyileştirmek için alttaş sıcaklığı 200°C 'de sabitlenmiştir. Çalışma ve reaktif gazlar sırasıyla Ar ve O_2 gazları olarak kullanılmıştır. Ar 50 sccm'de sabitlenmiş ve oksijen %0-2 sccm arasında değiştirilmiştir ve böylece birikim sırasında $O/(Ar+O)$ yüzdesi %0.66-2.91 olmuştur ve bu da farklı bileşimlerle Zn(O,S) katmanlarına neden olmuştur. $X_s = 0.8$, $X_s = 0.66$, $X_s = 0.57$ ve $X_s = 0.53$ kükürt konsantrasyonları XPS ile belirlenirken, $X_s=0.21$ ve $X_s=0.03$ sülfür konsantrasyonları Vegard's kuralı kullanılarak hesaplanmıştır. $S/(S+O)$ oranı, $O/(Ar+O)$ oranı ile kolayca kontrol edilebilir. $O/(Ar+O)$ oranına göre $S/(S+O)$ oranı Tablo 4.6'da verilmiştir. Çalışma basıncı 5.0-10.0 mTorr aralığındadır. Saçtırma hızı, oksijen kısmi basıncı ile önemli derecede değiştiği için istenen kalınlık saçtırma süresinin ayarlanmasıyla elde edilmiştir, örneğin $O/(Ar+O) = \%1$ 'de 20 dak boyunca saçtırma için tipik film kalınlığı 50 nm dir.

Tablo 4.6 Zn(O,S) ince filmlerinin O/(Ar+O) ve S/(S+O) oranları

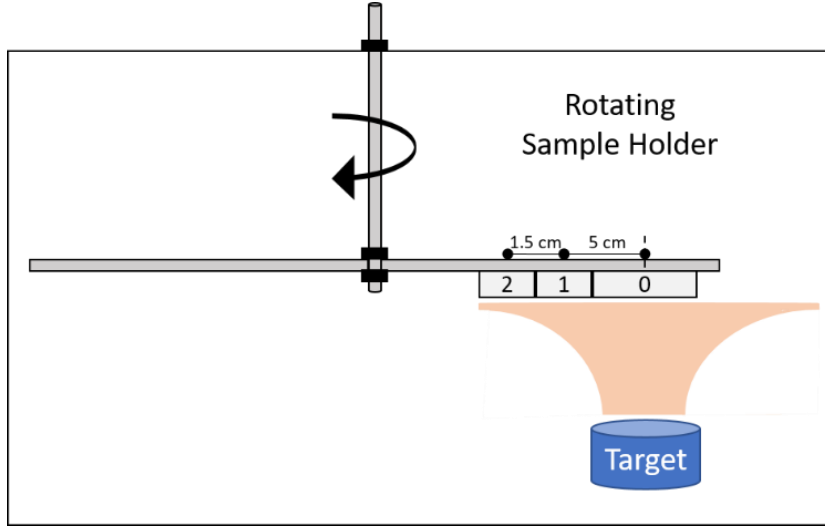
Xs (S/S+O)	O/(Ar+O) %	O (sccm)	Ar (sccm)
0.8	0.66	0.5	75
0.66	0.83	0.5	60
0.57	0.99	0.5	50
0.53	0.99	0.5	50
0.21 (tahmin edilen)	1.48	0.75	50
0.03 (tahmin edilen)	2.91	1.5	50

4.1.6. ZnO Katmanı Kaplanması

40 nm kalınlığa sahip ZnO katmanları, Şekil 4.2’de gösterilen RF mıknatısal saçtırma sistemi kullanılarak oda sıcaklığında Zn(O,S) tampon katmanları üzerine biriktirilmiştir. ZnO katmanlarını üretmek için 2 inç çaplı ZnO (%99.99) hedef kullanılmıştır. N-tipi ZnO tabakası 80 sccm gaz akışı ile saf argon ortamında biriktirilmiştir. Hedeften saçtırmadan işleminden önce 5 dak boyunca ön-saçtırma gerçekleştirilmiş ve daha sonra hedef üzerindeki kapak açılmıştır. Tipik saçtırma parametreleri, 3×10^{-6} Torr’luk bir taban basıncı, 8.4×10^{-3} Torr’luk bir çalışma basıncı, 50 W’luk RF gücü ve hedef alttaş mesafesi 9 cm şeklindedir.

4.1.7. ZnO:Al Katmanı Kaplanması

Şeffaf iletken AZO oksit tabakası, oda sıcaklığında 2 inç seramik ZnO: Al₂O₃ (%98 ZnO ve %2 Al₂O₃), hedef kullanılarak DC mıknatısal saçtırma yöntemi ile ZnO katmanı üzerine biriktirilmiştir. 5 dak ön saçtırma yapılmıştır. Saçtırma, 50 W’lık bir DC gücü ve 120 dak için 50 sccm argon gaz akışı parametreleri kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Saçtırma esnasında, çalışma basıncı 3×10^{-5} mTorr aralığında tutulmuştur.



Şekil 4.5 Dönen örnek tutucusunda örnek pozisyonları

Oda sıcaklığında üretilen AZO ince filmler için düşük direnç ve aynı anda yüksek geçirgenlik elde etmek zordur. Bu çalışmada, örnek tutacağını çevirerek ve merkez dışı biriktirme yaparak, oda sıcaklığında üretilen AZO filmlerin kristalliği ve özdicencini geliştirilebileceğini göstermekteyiz (Şekil 4.5). AZO'yu saçırma işlemi sırasında, film homeojenliğini artırmak için örnek tutucu ile döndürmeli olarak odacık merkezi çevresinde döndürülmüştür. Hedef ve alttaş arasındaki dikey mesafe 9 cm tutulmuştur. AZO hedefinin yüzeyindeki oksijen atomları saçırma esnasında iyonize edecek kadar yeterli enerjiyle alttaşa ulaşabilir ve filmlerde stres oluşturabilir. Yüzeydeki yüksek enerjili negatif iyonların doğrudan bombardımanını önlemek için, örnekler AZO tabakasının ZnO katmanı üzerine biriktirilmesi sırasında merkez dışı şekillerde (konum 1) dönen örnek tutucusuna yerleştirilerek, örnek tutucunun dönüş hızı 6.3 dev/dak şeklinde ayarlanmıştır (Tablo 4.7). Ayrıca, SLG üzerine kaplanan AZO filmlerin özellikleri üzerinde dönme hızının ve örneklerin bulunduğu yerin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, SLG hem hedefin hemen üzerinde (konum 0) hem de merkez dışı konumlandırmalarda (konum 1 ve 2) dönen örnek tutucunun üzerine yerleştirilmiştir. Bu çalışmanın sonuçları, Turkoglu ve arkadaşları tarafından yakın zamanda yayınlamıştır (Turkoglu vd 2018).

Tablo 4.7 AZO ince filmlerinin kaplama parametreleri

Alttaş Pozisyonu	Hedef Merkezine Uzaklık (cm)	Dönme Hızı (rpm)	Kalınlık (nm)
0	0.0	0.0	600
1	5.0	0.0	450
2	6.5	0.0	250
0	0.0	3.3	230
1	5.0	3.3	182
2	6.5	3.3	142
0	0.0	6.3	190
1	5.0	6.3	165
2	6.5	6.3	135
0	0.0	12.0	218
1	5.0	12.0	172
2	6.5	12.0	123

4.1.8. Verim Ölçümü için Güneş Hücre Alanının Oluşturulması

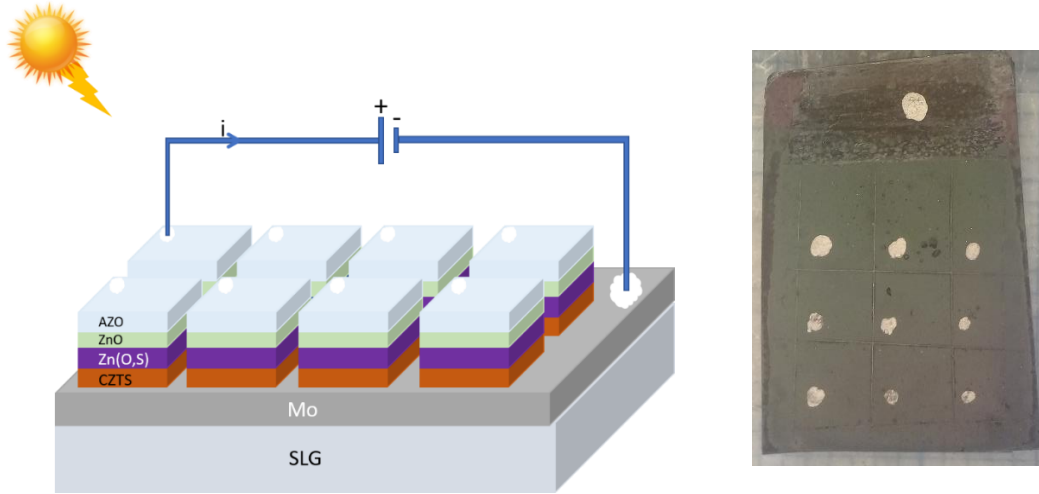
AZO tabakasının biriktirilmesinden sonra, aktif hücre alanı, CZTS güneş pilleri yığınının geniş bir alanı üzerinden, hücre alanının dışındaki Mo üstünde katmanlar çıkarılarak tanımlanır. 0.05-0.5 cm²'lik bir alana sahip bireysel hücreler maket bıçağı yardımıyla taranmıştır (Şekil 4.6). Bu çalışmada hücrelere yansıtma katmanları yapılmazken, literatürde yansıtma katmanları kullanılarak akımda %4-8'lik bir kazanç sağlanmıştır (Contreras vd. 1996). Son olarak, hücreler, elektronik karakterizasyon için pencere katmanı vasıtasıyla doğrudan gümüş epoksi kullanılarak kontak alınmıştır. Bu kontaklar, foto-akım elektronlarını hücreden toplayarak dış devreye aktarır.

4.2. Sonuçlar

4.2.1. AZO İnce Film

Oda sıcaklığında üretilen AZO ince filmler için düşük direnç ve aynı anda yüksek geçirgenlik elde etmek zordur. Yüksek sıcaklık, ince filmlerin kristalinitesinde bir gelişme sağladığından, imalat yöntemlerinin çoğunda arzu edilen bir TCO katmanının elde edilmesi için 300 °C'nin üzerinde yüksek bir kaplama sıcaklığı gerekir. Bununla birlikte, yüksek sıcaklık, artmış ara yüzey difüzyonuna bağlı olarak birçok kusur durumunu oluşturur ve yük taşıyıcılarının yeniden birleşme oranına neden olur. Bu nedenle, güneş pili tabakaları arasındaki inter-difüzyonu önlemek için oda sıcaklığında saçırtma işlemi gereklidir. Bu

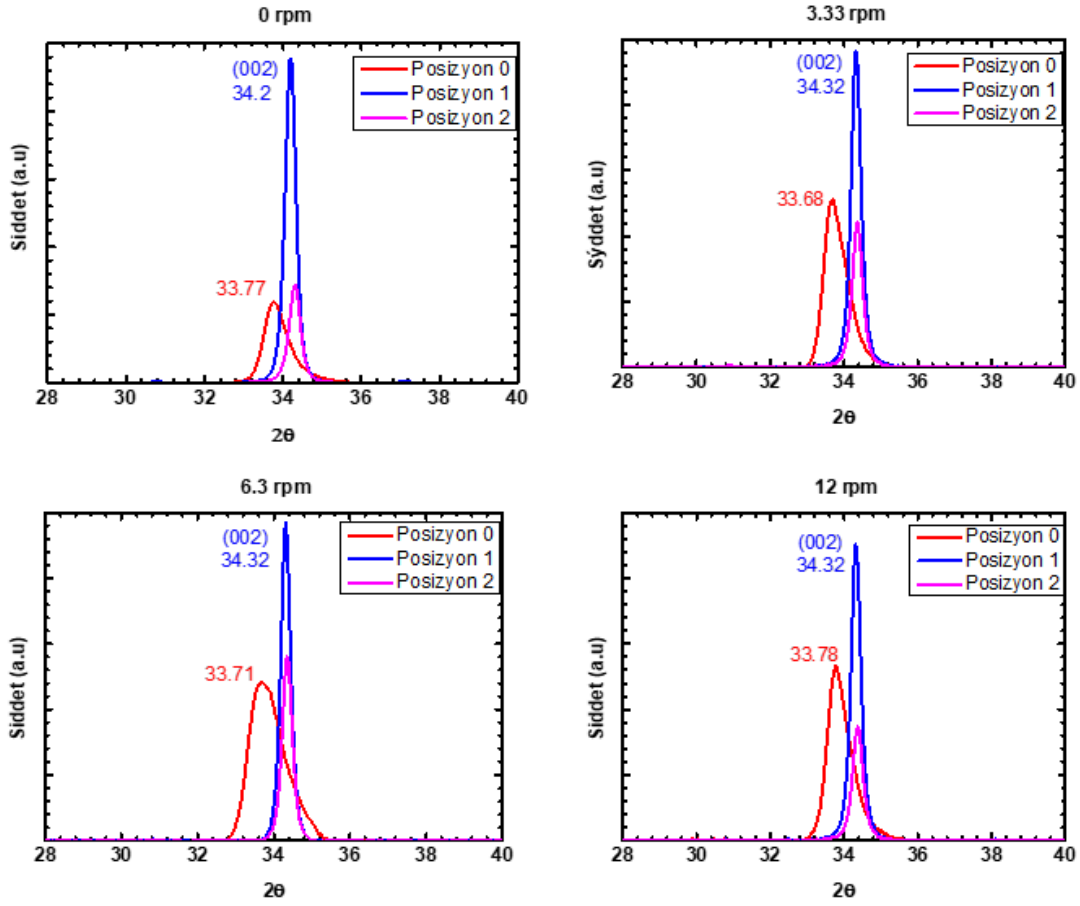
çalışmada, oda sıcaklığında merkezden uzakta (odak dışında) büyütme yaparak ve saçırma sırasında örnek tutacağına döndürerek üretilen AZO filmlerin kristalinitesinin ve direncinin geliştirilebileceği gösterilmiştir (Turkoglu vd 2018). SLG üzerine biriktirilen AZO filmlerin özellikleri üzerinde dönme hızının ve örneklerin örnek tutucudaki yerinin etkisi araştırılmıştır. Bu amaçla, SLG'ler, hem hedefin üstünde (0 konumu) hem de merkez dışı konumlarında (konum 1 ve 2) dönen örnek tutucunun üzerine yerleştirilmiştir (Şekil 4.5).



Şekil 4.6 Cihaz yapısının şematik gösterimi ve üretilen CZTS güneş hücresi.

4.2.1.1. XRD Analizi

Kristalizasyonun ince bir filmin optik ve elektriksel özelliklerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynadığı bilinmektedir. Şekil 4.7'de hedef eksenden farklı mesafelerde farklı dönme hızlarında biriktirilen AZO filmlerinin X-ışını kırınım desenleri gösterilmektedir. Tüm dönme hızlarında, AZO ince filmlerinin kırınım piklerinin 2θ değeri yaklaşık olarak 34.3° olup altıgen wurzit yapının (002) yönelimine aittir. Bu durum, c-ekseni boyunca çok yönlü tanelerin oluşumunu gösterir. AZO filmler için, 34.51° 'de saçılma piki olan, yığın (bulk) ZnO'ya göre daha düşük 2θ değerleri gözlemledik. 1 ve 2 konumlarına yerleştirilen AZO filmler için 2θ değerlerinde küçük bir kayma olmasına rağmen, 0 konumuna yerleştirilen AZO filmlerde kristalinite bozulur ve 2θ daha düşük değerlere kaymaktadır.



Şekil 4.7 AZO filmlerinin X-ışını kırınım desenleri, hedef eksenden farklı mesafelerde farklı dönme hızlarında biriktirilmiştir.

AZO ince filmlerinin XRD piklerinin, yığın ZnO'ya göre daha düşük veya daha yüksek olan 2θ değerine kaydığı bilinmektedir (Nagiri vd. 2015). AZO içerisinde, Al atomları Zn bölgelerinde ikame eder veya bir interstisyel atom olarak oturduktan sonra oksijen boşlukları oluşturur. Al, ZnO örgüsüne dahil edildiğinde, AZO kafesi, Al^{3+} (0.039 nm) ile Zn^{2+} (0.06 nm) arasındaki iyon yarıçapındaki farktan ötürü bozulmuştur (Nguyen vd. 2011). Al^{3+} iyonları Zn^{2+} bölgelerinde yerini alırsa, AZO kristal kafes sabitleri azaltılır. Bu, Bragg yasasına göre daha küçük düzlemlerarası boşluk (d_s) ve daha yüksek 2θ değerlerine kaymalara neden olur. Ayrıca, Al'nin atom yarıçapının ZnO'nun atomik yarıçapına oranı 0.726 olup ($(r_{Al} / r_{ZnO}) = 1.18 \text{ \AA} / 1.625 \text{ \AA} = 0.726$), interstis çözündürme için maksimum değerden daha düşük olduğu için Al, ZnO oktahedral yerinde kolayca interstispileşir (0.732) (Nguyen vd. 2011). Oda sıcaklığında biriktirilen AZO filmlerinin, Al'nin Zn bölgelerinde ikame edilmesi için yeterli aktivasyon enerjisine sahip olmadığı için, Al^{3+} iyon katyonlarının birçoğu filmlerde interstisyel iyon olarak oturur ve bu ise daha yüksek düzlemlerarası aralık oluşturur (Nguyen vd. 2011; Wang vd.2008). (002) pik konumundan türetilen 2θ değerlerinin ve düzlem aralığının değişimi Tablo

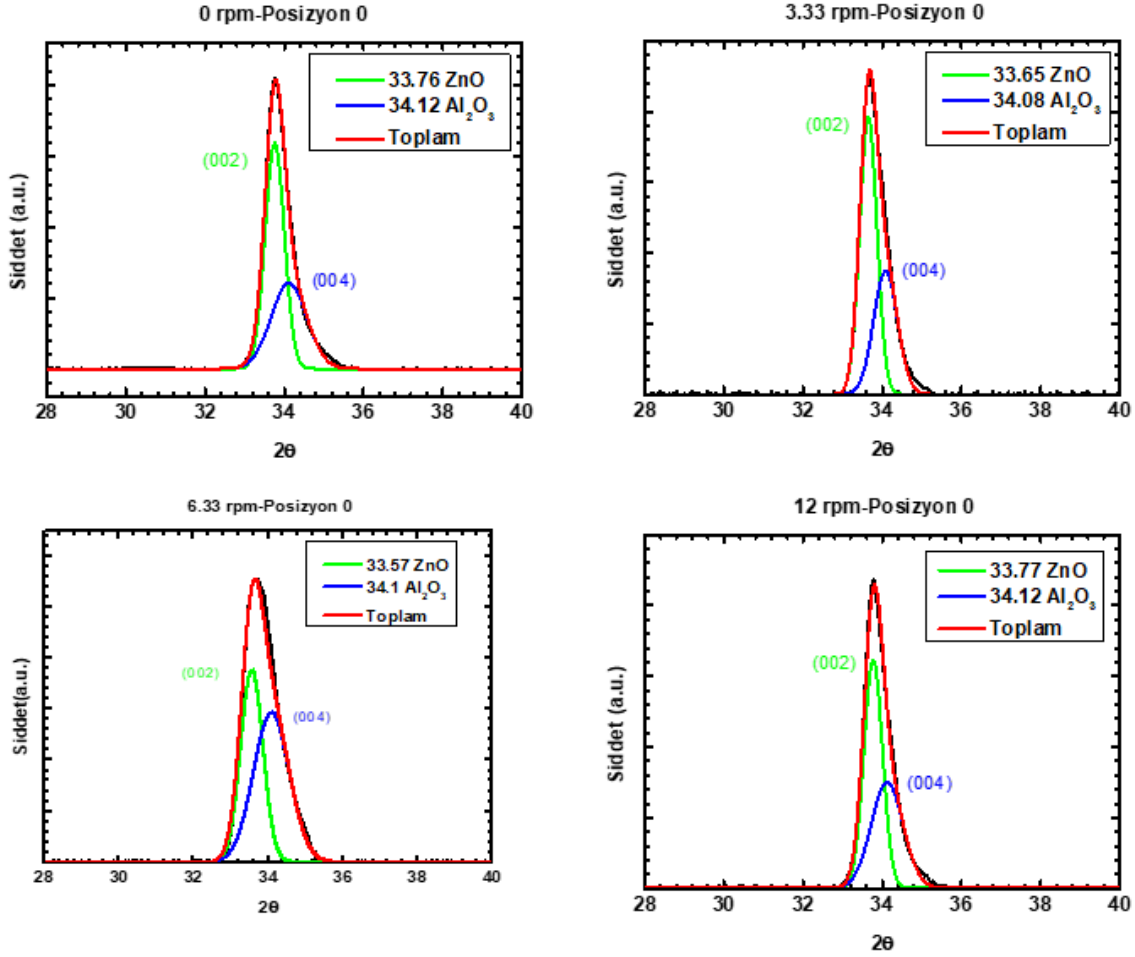
4.8'de görülebilir. Tüm filmler için d_s değerleri, 0.2603 nm'ye eşit olan yığın ZnO'nunkinden daha büyüktür; bu ise tüm filmlerin sıkıştırma streslerini belirlemektedir ve stres ağırlıklı olarak interstisyel Al^{3+} 'dan kaynaklanmaktadır. Ayrıca, alttaş ve hedef eksen arasındaki mesafe arttıkça, 2θ değerlerinde değişim azalmaktadır.

0 konumundaki filmler için (002) pikinin büyütülmüş görünümüne baktığımızda, sıkıştırma stresindeki kafes parametrelerinin bozulmasının XRD spektrumunda geniş tek bir pike yol açtığı açıkça görülür (Şekil 4.8). Filmlerin yapısı hakkında daha fazla fikir edinmek için, XRD pikinin dekonvolüsyonu gerçekleştirilmiştir (Şekil 4.3). Bu sonuçlardan, AZO'nun (002) pikinin ve Al_2O_3 'ün (004) pikinin sırasıyla 33.75° ve 34.2° 2θ değerlerinde Al_2O_3 'ün (004) pikinin pik örtüşmesini gözlemledik (JCPDF # 00-052-0803). AZO hedefinin yüzeyindeki oksijen atomları iyonlaşır ve saçırma sırasında alttaşa doğru ivme kazanır. Bu negatif oksijen iyonları transitleri sırasında nötralize edilir. Bununla birlikte, implantasyona yetecek kadar enerjiyle alttaşa erişebilirler. Alttaş, hedefin dışına yerleştirildiğinde, saçılan parçacıklar ve argon iyonları sıklıkla çarpışır; alttaşlara doğru giderken enerjileri azalır. Bu nedenle, yüksek enerjili negatif iyonların doğrudan bombardımanı merkez dışı konfigürasyonla önemli ölçüde azaltılır. Örnek, hedefin önüne yerleştirildiğinde, enerji saçırılan parçacıklar yüksek kinetik enerji ile alttaşa ulaşırlar, çünkü saçılan parçacıklar ve argon iyonları daha az çarpışmaktadır (Nguyen vd. 2011). Sonuç olarak, yüzeydeki yüksek enerjili O atomlarının doğrudan bombardımanı alüminyum oksitler oluşturmak ve doping etkisini sınırlandırmak için Al atomlarıyla birleşebilir (Horwat ve Billard, 2007). Filmlerde iletken olmayan Al_2O_3 kümeleri düzensiz yapıya neden olabilir ve kusur üretebilir (Manouni vd. 2006). Bu kusurların ve fazların oluşması filmde daha fazla basınç stresine neden olur (Horwat ve Billard, 2007). Dahası, Zn atomlarının saçılma eşik enerjisi (E_{thr}), saçırma sırasında çok düşük olduğu için negatif iyonlarla bombardıman Zn atomlarının yeniden biriktirilmesine neden olabilir (Cai vd, 2010). Örnek, hedefin önüne yerleştirildiğinde, yüksek kinetik enerjili enerji negatif iyonların, Zn atomlarının yeniden saçılmaya neden olabileceğini ve böylece Al Zn ve oksijen/metal oranının artacağı düşünülmektedir (Cai vd. 2010). Bu nedenle artan Al miktarı, Al kusurlarını artırabilir ve ZnO'nunkinden daha düşük oluşum enerjisine sahip Al_2O_3 oluşumunu tetikleyebilir (Cai vd. 2010). Negatif iyonların enerjisi azaltıldığı için, yeniden saçılan Zn atomlarının miktarı merkez dışı konfigürasyonla azalır. Bu, Al/Zn ve oksijen/metal oranının azalmasına neden olur.

İnce filmlerdeki toplam stres, katkılama ile oluşturulan içsel stres ve üretim işlemi sırasında oluşan kusurları ve ince film ve alttaşların farklı örgü sabitleri ve termal genişleme katsayıları ile indüklenen dışsal stresi kapsar (Kim vd. 2012). Filmlere uygulanan herhangi bir ısı işlem olmadığından, AZO filmlerin stresindeki farklılıklar esas olarak büyüme koşullarından kaynaklanan içsel strestir.

Filmlerdeki stres, altıgen bir kafes için geçerli aşağıdaki formül kullanılarak hesaplanabilir:

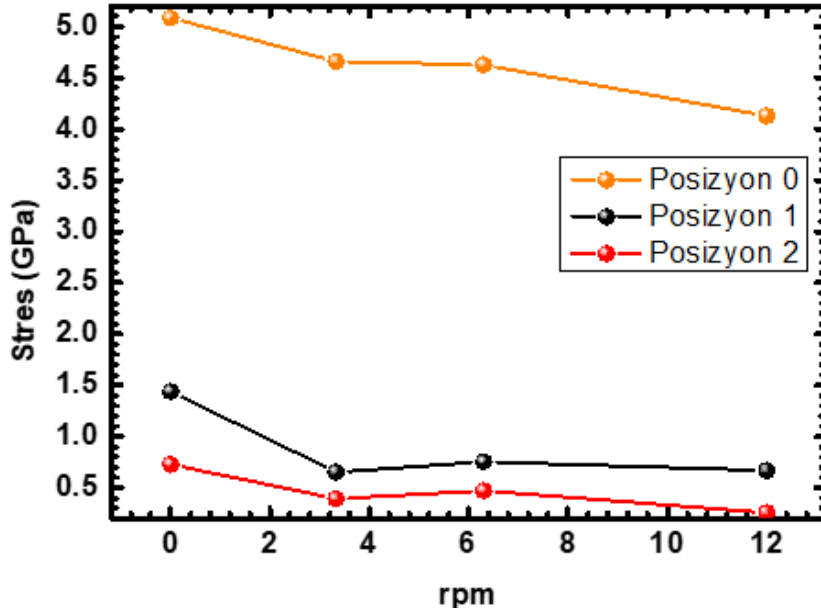
$$\sigma_{film}^{XRD} = \frac{2c_{13}^2 - c_{33}(c_{11} + c_{12})}{2c_{13}} * \frac{c_{film} - c_{bulk}}{c_{bulk}} \quad (4.1)$$



Şekil 4.8 0 pozisyonundaki filmler için (002) pikinin büyütülmüş görünümü.

Burada c_{ij} tek kristalli ZnO'nun ($c_{11} = 208.8$, $c_{33} = 213.8$, $c_{12} = 119.7$, $c_{13} = 104.2$ GPa) elastik sertlik sabitidir (Cebulla vd. 1998). c_{film} ve c_{bulk} sırasıyla AZO filmlerinin ve bulk ZnO ince filmlerinin kafes sabitleridir. Bu, düzlem içi gerilme ve düzlem dışı gerinim arasındaki sayısal ilişkiyi verir, $\sigma_{film} = 223 * \epsilon$ (GPa). Filmlerdeki gerilmeler, $((d_s - d_0)/d_0)$ ilişkisini kullanarak türetilmiştir, burada d_0 yığın ZnO'nun düzlemlerarası aralığıdır. AZO filmlerinin tahmini gerinim ve gerilme değerleri Tablo 4.8'de gösterilmektedir. Gerilmenin pozitif değerleri çekme gerginliğini, negatif değerleri AZO filmlerindeki basınç stresini işaret etmektedir. Şekil 4.9 ise altaşın konumunun ve dönüş hızlarının filmlerdeki stresi nasıl etkilediğini göstermektedir. Bu şekle göre, hedef eksene göre altaş konumunun pozisyonu arttıkça filmlerdeki stres azalır.

Üstelik, filmlerde artan dönme hızı ile stresin az miktarda azaldığını gözlemledik. Tablo 4.8'de verildiği gibi, dönmeyen örnekler için birikim oranı, dönen örnekler için birikim oranından çok daha büyüktür. Altaş döndürüldüğünde, saçırma hızlarına göre, hedefin önündeki altaş bekleme süresi azalır. Bu nedenle, saçılan parçacıklar ve argon iyonları yüksek devir hızı nedeni ile sıklıkla çarpışır; saçılan parçacıkların enerjisi, altaşa doğru giderken azalır. Dönmeyen örnekler, saçılmış parçacıkların yüksek enerjisinden dolayı yüksek enerjili negatif iyonların doğrudan bombardımanına maruz kalmaktadır. Bu bulgulara dayanarak, yüzeydeki yüksek enerjili negatif iyonların bombardımanının ve dolayısıyla filmdeki stresin, merkez dışı birikim ve örnek tutacağıının kaplama sırasında döndürülmesi ile önemli ölçüde düşürülebileceği sonucuna varılmaktadır.



Şekil 4.9 Altaşın konumunun ve dönme hızının filmlerdeki stres üzerine etkisi.

4.2.1.2 Raman Analizi

Fononlar tarafından oluşan Raman saçılması, saçılma olgusunu tetikleyen elektronlar tarafından belirlendiğinden, Raman spektrumu sadece fononlar hakkında değil aynı zamanda elektronlar ve elektron-fonon etkileşimleri hakkında da bilgi içerir (Russo vd. 2014). Bu nedenle, örneklerin yapısal ve elektriksel özellikleri arasındaki ilişkiyi daha iyi anlamak için Raman ölçümleri yapıldı. AZO'nun raman modları, ZnO'nun wurtzit yapısının kristal simetrisi göz önüne alınarak anlaşılabilir.

ZnO bileşiği, wurtzit yapıda C_{6v} simetri ile kristalleşir. Wurtzit yapı, ZnO birim hücresinde 4 atomun temel bir birimini ima eder. İkel hücrede N farklı atom çeşidi 3N titreşim modları ile sonuçlandığından ZnO birim hücresindeki 4 atom Brillouin bölgesinin ortasında N = 3 akustik

fonon ve $3N-3 = 9$ optik fonon ($3xLO$, $6xTO$). Grup teorisine dayanarak, Γ noktasındaki optik modlar aşağıdaki gibidir (Damen vd. 1966);

$$\Gamma = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2 \quad (4.2)$$

Tablo 4.8 Örnek tutucu ve dönüş hızı üzerinde farklı konumlara sahip AZO ince filmlerin kalınlık, saçtırma hızı, (002) pik konumları, d aralığı, FWHM, c kafes sabiti, Gerginlik ve Stresinin değişimi.

Dönme Hızı (rpm)	Örnek Pozisyonu	Kalınlık (nm)	Saçtırma Oranı (nm/min)	2θ	d boşluğu (Å)	FWHM	c Kafes Sabiti (nm)	Gerginlik	Stres (GPa)
0.0	0	600	6.67	33.76	2.66	0.69	5.37	0.0191	4.27
0.0	1	450	5.00	34.20	2.62	0.33	5.24	0.0065	1.44
0.0	2	250	2.78	34.31	2.61	0.34	5.22	0.0033	0.73
3.3	0	230	2.56	33.70	2.66	0.71	5.31	0.0209	4.66
3.3	1	182	2.02	34.32	2.61	0.31	5.22	0.0029	0.65
3.3	2	142	1.58	34.36	2.61	0.33	5.22	0.0018	0.39
6.3	0	190	1.58	33.71	2.66	1.04	5.31	0.0207	4.63
6.3	1	165	1.38	34.31	2.61	0.30	5.22	0.0034	0.75
6.3	2	135	1.13	34.36	2.61	0.31	5.22	0.00210	0.47
12.0	0	218	2.42	33.78	2.65	0.70	5.30	0.0185	4.13
12.0	1	172	1.91	34.32	2.61	0.31	5.22	0.0030	0.67
12.0	2	123	1.37	34.38	2.61	0.33	5.21	0.0012	0.26

Bu modlar arasında A_1 , E_1 ve E_2 modları Raman aktiftir. B_1 modları IR ve Raman aktif değildir (sessiz modlar). E_2 simetrisi ile örgü titreşimleri için atomlar c-eksenine dik olarak hareket eder. 99 cm^{-1} 'deki düşük frekanslı E_2 (düşük) mod ağırlıklı olarak ağır Zn alt bölmesinin titreşimini içerirken, 437 cm^{-1} 'deki yüksek frekanslı E_2 (yüksek) modu O alt bölmesinin titreşimini içerir. Komşu iyonların birbirine ters hareket ettiği ve iyonların yer değiştirmelerinin, her alt bölümde net olarak indüklenen polarizasyona neden olmadığı için, bu iki mod polar olmayan modlar olarak tanımlanır. Aksine, oksijen baskınlı A_1 ve E_1 modları kutupsaldır. A_1 simetri ile kafes titreşimleri için c-eksenine paralel hareket eden atomlar ve E_1 simetrisi ile kafes titreşimleri için c-eksenine dik olarak ki bu Zn alt-tabakasının oksijen alt-tablasına göre yer değiştirmesi gibi net salınımlı kutuplaşmaya neden olur. Kutup A_1 ve E_1 modları, LO fononlarının makroskopik elektrik alanlarından dolayı farklı frekanslara sahip LO ve TO modlarına ayrılmıştır. Bu LO-TO bölme ve A_1 ile E_1 modları arasındaki küçük frekans farkı nedeniyle, mod karıştırma sadece A_1 (LO) ve E_1 (LO) arasında veya A_1 (TO) ile E_1 (TO) arasında gerçekleşebilir (Bergman vd. 1999).

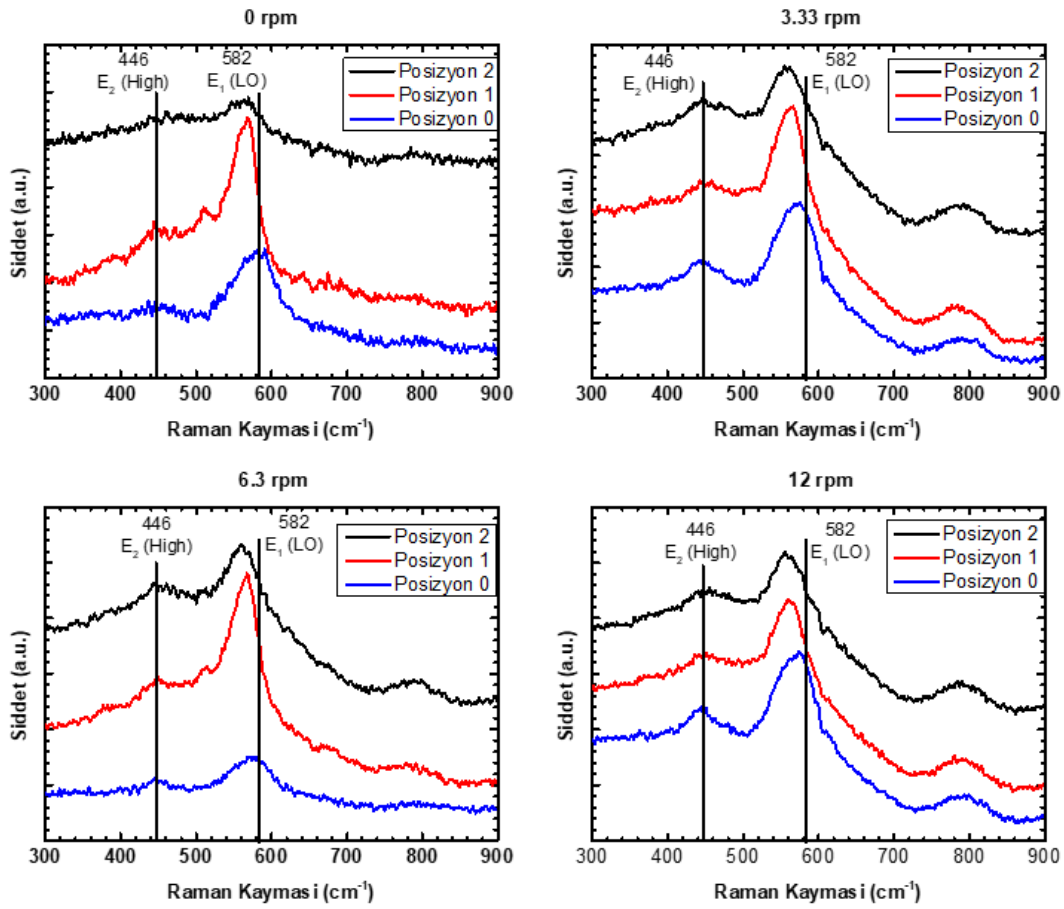
Gelen ışık yüzeye tam olarak dikse, yüksek oranda yönlendirilmiş ZnO filmlerinde sadece A_1 (LO) ve E_2 modları gözlemlenir ve diğer modlar Raman seçme kurallarına göre yasaklandıkları için görünmezler. A_1 (LO) moduna c yüzünden izin verilirken A_1 (LO) ve E_1 (LO) modlarında geri saçılma geometrisinde farklı polarizasyon seçim kuralları vardır, E_1 (LO) modu hem a hem de c yüzlerinden yasaklanmıştır. Düzensiz materyallerde polarizasyon seçim kuralları düzensizdir ve iki mod genellikle LO bandı olarak adlandırılan tek bir bantta birleştirilir. Tablo 4.9 tespit edilebilir 6 pikin referans değerlerini verir (Russo vd. 2014).

Tablo 4.9 Würtzit ZnO için Raman kayması (Kaynak: Russo vd. 2014).

Simetri	Raman Kayması (cm^{-1})
A_1 -TO	378-380
E_1 -TO	407-413
A_1 -LO	574-579
E_1 -LO	583-591
E_2 -low	98-102
E_2 -high	437-444

Şekil 4.10, 488 nm'de uyarılan AZO filmlerinin Raman spektrumlarını gösterir. Raman spektrumu 446 ve 582 cm^{-1} civarında iki Raman aktif modundan oluşur. 800 cm^{-1} 'deki Raman modları SLG alttaştan kaynaklanmaktadır. Gözlenen Raman modları aşağıdaki gibi atanır. 446 cm^{-1} 'deki pik, wurtzit yapı ile ilişkili ZnO'nun E_2 (Yüksek) modudur ve sadece oksijen atomlarının titreşimiyle ilişkilidir (Özgür vd. 2005). E_2 (Yüksek) modun tüm örnekler için daha yüksek frekansları (mavi kayma) kaydırıldığını belirtmek gerekir. E_2 (Yüksek) fonon frekansı, wurtzit yapıdaki veya lazerin ısıtmayı tetikleyen streslerden etkilenir (Alim vd. 2005; Yahia vd. 2008). E_2 'deki (yüksek) mavi kayma sıkıştırma stresini belirtirken, E_2 'deki kırmızı kayma (Yüksek) çekme gerilmesine belirtmektedir. Bununla birlikte, E_2 (yüksek) modunun pik konumu, 0 pozisyonundaki örnekler için bile tüm AZO filmlerinde aynı kalır. Bu nedenle, gözlemlenen mavi kaymanın, UV lazerle indüklenen yerel ısıtmadan kaynaklandığı sonucu çıkarılmaktadır. 582 cm^{-1} civarındaki titreşim hattı oksijen yetersizliğine, geçişli Zn ve serbest taşıyıcıya karşı çok hassas olan ZnO'nun E_1 (LO) moduna tekabül etmektedir (Srinatha vd. 2016; Xu vd. 2001; Zeng vd. 2002). Serbest taşıyıcının E_1 (LO) modu ile kuvvetli birleşmesi kırmızı kaymaya neden olur (Zeng vd. 2002). Tablo 4.10'dan görülebileceği üzere, E_1 (LO) modunun pozisyonunun, örneğin konumuna ve rotasyon hızına bağlı olduğunu gözlemledik. Uzak örnekler için bu pik, dönüş hızından bağımsız olarak daha düşük değerlere kayar ve alttaş ile hedef eksen arasındaki mesafe arttıkça kayma miktarı artar. Ayrıca, alttaş saçırma sırasında döndürüldüğünde görüleceği üzere, kayma miktarı, dönmeyen alttaşlara göre daha

fazladır. E_1 (LO) titreşim çizgisinin kırmızı kaymasında artış, örneklerimizdeki oksijen boşluklarındaki artışa işaret eder, çünkü alttaş ile hedef eksen arasındaki mesafe artar ve/veya alttaş döndürülür. Oda sıcaklığında üretilen AZO ince filmlerin tabaka direnci, oksijen boşluklarının miktarı ile kuvvetli bir şekilde ilişkili olduğu için, bu kaymayı filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunun artmasına da bağlayabiliriz (Xu vd. 2001). Oksijen boşlukları iyonlaşma vasıtasıyla boşluk başına verici seviyesine maksimum iki serbest elektron oluşturarak iletkenlikte bir artışa neden olur. Pik yoğunluklarının niceliksel bir karşılaştırması, filmlerin farklı kalınlıkları nedeniyle anlamlı olmayabilir.



Şekil 4.10 Farklı hızlarda biriktirilen AZO filmlerinin Raman spektrumu.

4.2.1.3. Geçirgenlik Analizi

Şekil 4.11’de, AZO filmlerimizin geçirgenlik spektrumları verilmektedir. Görüldüğü gibi, görünür bölgedeki tüm AZO filmlerinin (400-800 nm aralığında) ortalama geçirgenlikleri, %85’i aşmakta ve bu, güneş pili uygulamaları için önem taşımaktadır. Örneklerin soğurma sınırı bölgesi (geçirmede keskin azalma) 300-400 nm aralığında gözlenmiştir. Yüzey ve hedef eksen arasındaki mesafe arttıkça soğurma sınır bölgesinin daha kısa dalga uzunluklarına kaydığını

gözlemedik. Bu mavi kayma, taşıyıcı içeriğiyle ilişkili Burstein-Moss etkisinden (Burstein, 1954; Moss, 1954) kaynaklanan bant boşluğu enerjisinde bir artışa atfedilebilir. Yani, altaş ve hedef eksen arasındaki mesafenin artmasıyla, filmlerin optik bant aralığı artan taşıyıcı yoğunluğundan ötürü büyür ve emilim kenarının kısa dalga uzunluklarına kaymasına neden olur. Dahası, merkez dışı konfigürasyonlarda (konum 1 ve 2) bulunan örneklerde geçirgenliğin, kızılötesi bölgede hedefin (konum 0) üzerinde bulunan örneklerden düşük olduğunu gözlemedik. Serbest taşıyıcıların içeriği, yakın kızılötesi bölgedeki AZO filmlerinin optik iletimi için önemlidir. Yüksek serbest taşıyıcı yoğunluğu ise, kızılötesi bölgenin yüksek yansımaya veya daha düşük iletme neden olur (Koseoğlu vd. 2015).

Tablo 4.10 E₁ (LO) pik konumu (cm⁻¹) rpm ve örnek pozisyonu listesi.

	Örnek Pozisyonu	E₁ (LO) Pik pozisyonu (cm⁻¹)
0.0 rpm	0	582
0.0 rpm	1	568
0.0 rpm	2	562
3.3 rpm	0	573
3.3 rpm	1	565
3.3 rpm	2	558
6.3 rpm	0	575
6.3 rpm	1	568
6.3 rpm	2	560
12.0 rpm	0	570
12.0 rpm	1	561
12.0 rpm	2	558

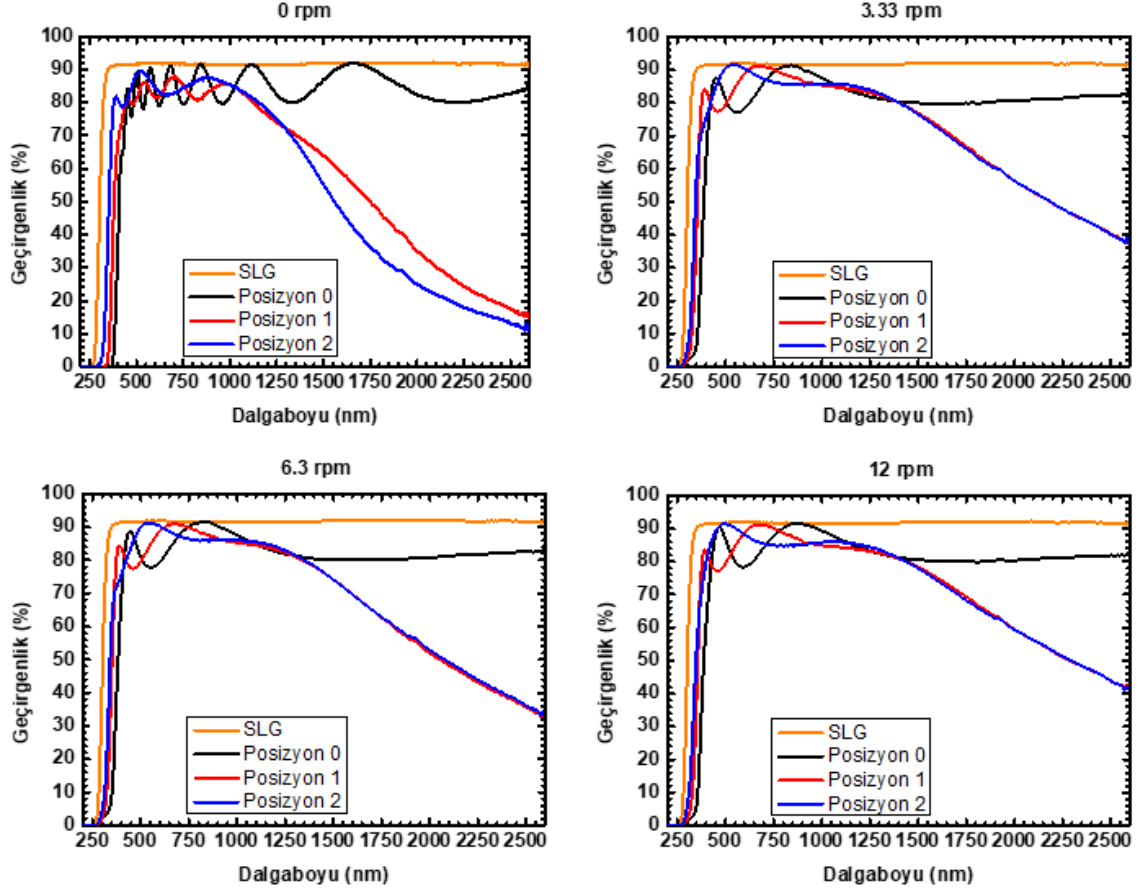
Soğurucu sınırının mavi kaymasını daha iyi anlamak için örneklerin enerji boşluğunu hesaplamak amacıyla Tauc yöntemi kullanılmıştır. Bu çalışmada, AZO ince filmlerin band açısı enerjisini tahmin etmek için soğurma katsayısı, α²-foton enerjisi (hv) bağıntısı kullanılmıştır (Şekil 4.12). Soğurma aşağıdaki eşitlik ile hesaplanmıştır;

$$T - R = e^{-\alpha t} \quad (4.3)$$

Burada T ve R, sırasıyla, geçirme ve yansıtmayı gösterir ve t, filmin kalınlığıdır. Filmlerin yansıtma oranı, nispeten düşük değerinden dolayı ihmal edilmiştir (Koseoğlu vd. 2015) ve soğurma katsayısı;

$$\alpha^2 = \frac{(\ln T)^2}{t^2} \quad (4.4)$$

Olarak verilmektedir. Alüminyum katkılı çinko oksit doğrudan bir geçişe sahip olduğu için, filmlerin bant genişliği α^2 'nin $h\nu$ 'ye göre doğrusal çizgilerinin ekstrapolasyonundan çıkarılır.

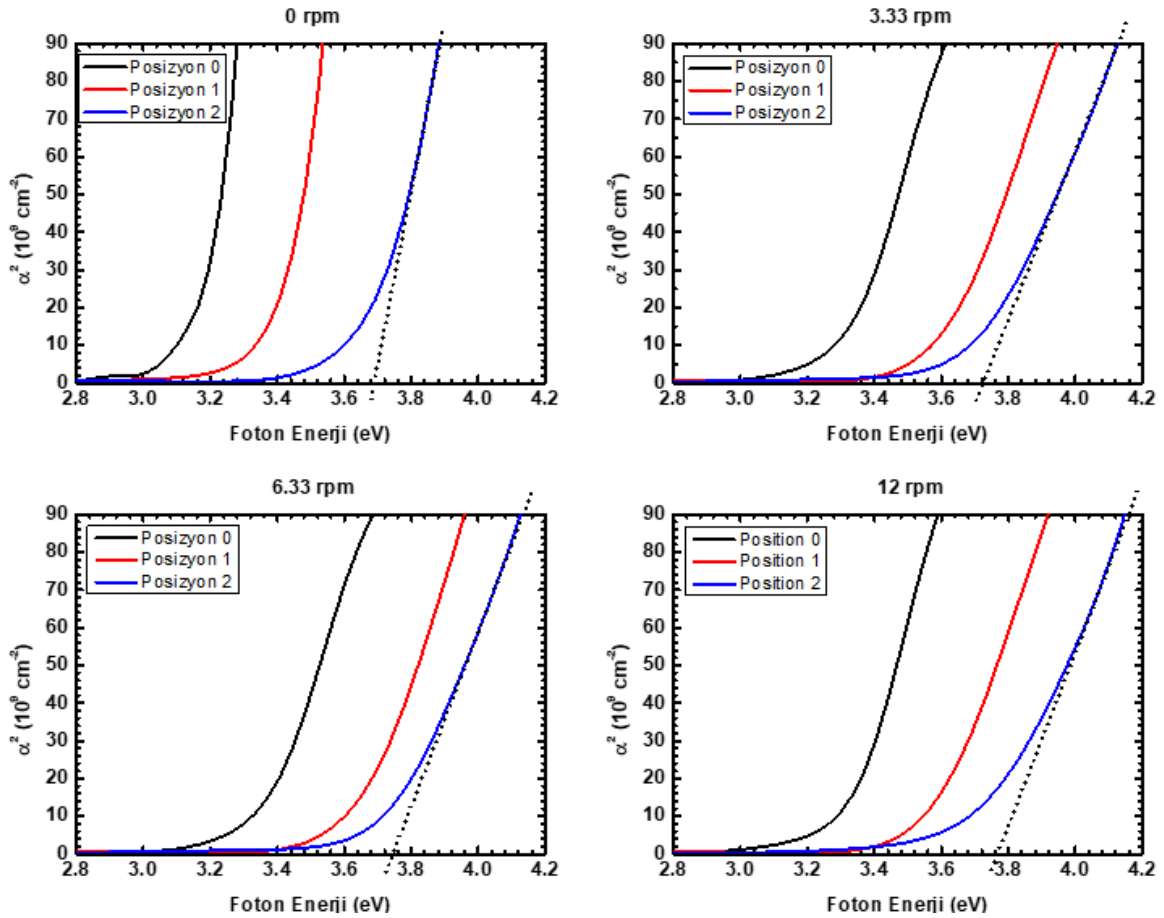


Şekil 4.11 Farklı rpm'de biriktirilen AZO filmlerinin geçirim tayfı spektrumu.

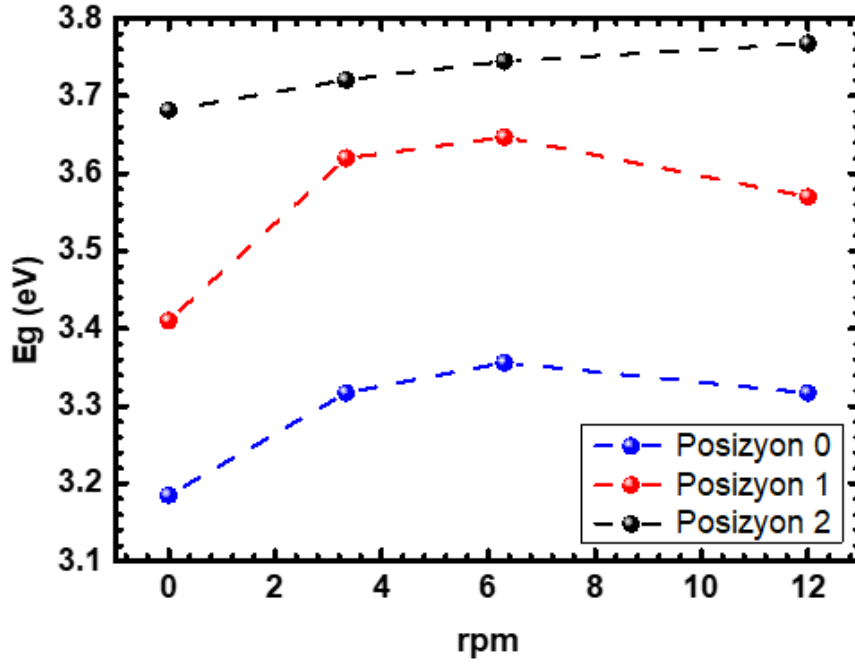
Şekil 4.12 farklı devirlerde ve hedef eksenden farklı mesafelerde kaplanmış AZO filmlerinin α^2 -foton enerji grafiğini gösterir. Şekil 4.13'te, farklı devirlerde ve hedef eksenden farklı mesafelerde biriktirilen AZO filmlerinin enerji band aralığındaki değişim açıkça görülmektedir. Optik enerji aralığının, dönme hızından bağımsız olarak, hedef eksenden daha büyük mesafelerde (0-2 arasındaki bir konumda) biriken örnekler için daha yüksek enerjilere doğru kayacağını gözlemledik. Daha önce belirtildiği gibi, enerji band aralığındaki artış, Pauli Dışlama İlkesinden sonuçlanan Burstein-Moss etkisi ile yorumlanabilir. AZO filminin etkin bant aralığı (E_g), valans bandının üstü ile bu doğrudan bant aralığı yarı iletkeninin iletim bandındaki boş olan enerji durumları arasındaki enerjideki ayrıma kıyasla nispeten daha yüksek olmalıdır. Sonuç olarak, bant aralığı daha yüksek enerjiye doğru hareket eder. Bant aralığındaki genişleme (Burstein-Moss (BM) kayması), $n^{2/3}$ 'e göre, taşıyıcı konsantrasyonu n 'ye bağlıdır. Konum 0'daki örneklerin düşük bant aralığının nedeni, yüksek basınç dayanımı nedeniyle

düşük taşıyıcı konsantrasyonlarına sahip olmalarıdır; zira 1 ve 2 pozisyonundaki örnekler için stres azalır ve örneklerin bant aralığı artar. Dahası, örnek tutucusunun dönüş hızı arttıkça bant aralığı, örnek pozisyonuna bakılmaksızın taşıyıcı konsantrasyonlarındaki artışa işaret eder. Öte yandan, yüksek devir hızı (12.0 dev/dak) için bant aralığında küçük bir azalma olduğu gözlemlenmiştir. AZO ince filmlerinin optik bant aralığına böyle kırmızı-kayma, Mohanty ve diğerleri tarafından aynı düzlemdeki stresin gevşemesi açısından açıklanmıştır (Mohanty vd. 2009). Onların gözlemlerine göre, E_g 'deki olumlu kayma, Mott kritik yoğunluğuna kadar taşıyıcı konsantrasyonların ılımlı değerleri için BM etkisiyle iyi tahmin edilmiştir. Mott kritik yoğunluğunun üstünde daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonları için, BM etkisi bant aralığı daralmasıyla telafi edilir. Sığ seviye donör ve sığ seviye alıcı safsızlıkları, sırasıyla iletim band sınırına ve valans band sınırına yakın bant aralığında enerji seviyeleri oluştururlar. Yüksek taşıyıcı konsantrasyonlarda, bu katkı maddelerinin durum yoğunluğu artar ve bantlardaki gibi bir süreklilik oluşturur ve AZO'nun etkili bant aralığı daralır.

Bu gözlemlerden, yüksek enerjili negatif iyonların bombardımanı ile indüklenen kusurlar, bu örnekler için önemli ölçüde azaltıldığından, filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunun, merkez dışı konfigürasyonlar ve dönen örnekler için arttığı sonucuna varılmıştır.



Şekil 4.12 Farklı hızlarda biriktirilmiş AZO filmlerinin Tauc çizimleri.

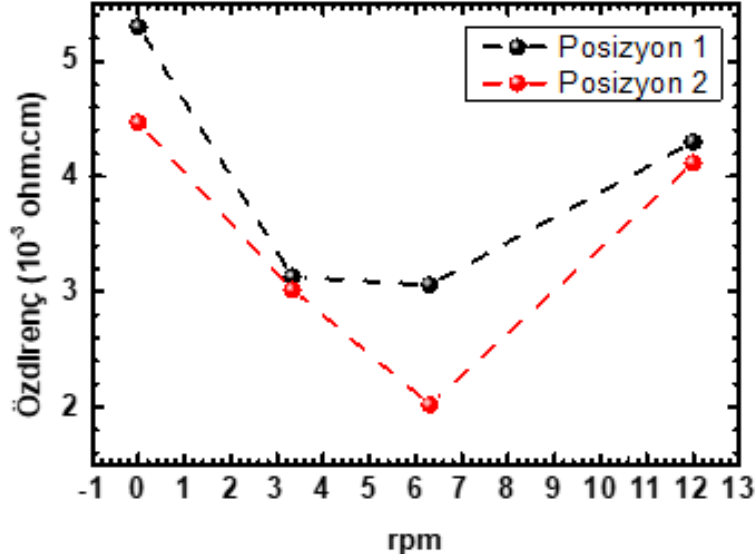


Şekil 4.13 AZO ince filmlerinin örnek tutacağı üzerinde farklı konumlarda örnek tutucu dönüş hızına kıyasla enerji boşluğu değerleri.

4.2.1.4. AZO İnce Filmlerin Elektriksel Özellikleri

AZO filmlerinin elektriksel özelliği de aygıtlardaki performansı için önemli bir faktördür. 1. ve 2. pozisyonlarda kaplanmış AZO ince filmler için örnek tutucu dönüş hızı karşısında dört nokta yöntemi ile ölçülen direnç değerleri Şekil 4.14'te gösterilmektedir. 0 konumundaki filmler, direnç değerleri çok yüksek olduğu için araştırılmamıştır. XRD'ye göre, hedefe bakan alttaş pozisyonu için direncin kuvvetli bir şekilde artırılması, filmlerde iletken olmayan Al_2O_3 kümeleri oluşturan Al ve O atomlarının fazla olması, elektron donörleri yerine taşıyıcı tuzaklar gibi davranması nedeniyle olabilir (Aktaruzzaman vd.1991; Hu vd. 1992). Raman spektroskopisi ve iletim ölçümleri, 0 pozisyonundaki filmlerin düşük taşıyıcı konsantrasyonlarını da gösterir. Eksen-dışı konfigürasyonlarda, daha düşük öz dirençli AZO ince filmler, esas olarak oksijen boşlukları ve iletim sağlayan Al interstisyel atomların ki bunlar verici alanlardaki elektronlar miktarı ile bağdaşabilir. Konum 2'deki filmlerin dirençlerinin, dönüş hızına bakılmaksızın 1 konumundaki filmlerden daha düşük olduğu gözlemlenmiştir. Bu davranış, konum 2'deki filmler için daha yüksek taşıyıcı yoğunluklarına bağlandı. Bu davranış, XRD, Raman ve iletim verileri ile uyumlu görünüyor. İlave olarak, örnek tutucusunun dönme hızı arttıkça örneğin konumuna bakılmaksızın öz direncin azaldığını gözlemledik. Öte yandan, 12.0 rpm'de dirençte küçük bir artış, daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonu olasılığına atfedilebilir. En düşük direnç değeri, 6.3 devirde dönen 2. konumdaki AZO filmi için $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ bulundu. Şekil 4.13'de görüldüğü gibi,

AZO filmlerinin bant aralığındaki değişim, yük taşıyıcı özellikleri ile mükemmel bir uyum içindedir, çünkü örneklerin bant aralığı arttıkça, filmlerin direnç değerleri, filmlerde taşıyıcı yoğunluğunun artması nedeniyle azalmaktadır.



Şekil 4.14 1 ve 2 numaralı konumlarda kaplanmış AZO ince filmler için, dört nokta yöntemiyle ölçülmüş özdirenç değerlerinin, örnek tutucu dönüş hızlarına göre karşılaştırılması.

Tablo 4.11 0,1 ve 2 numaralı pozisyonlarda kaplanmış AZO ince filmler için, dört nokta yöntemiyle ölçülmüş enerji aralığı değerlerinin, örnek tutucu dönüş hızı karşılaştırılması.

Dönme Hızı (rpm)	Örnek Pozisyonu	Kalınlık (nm)	Rs (ohm/sq)	Özdirenç (10^{-3} ohm.cm)	%T (av.)	%T (max.)	Eg (eV)
0.0	0	600	4.53E+06	272	80.718	91.19	3.185
0.0	1	450	117.78	5.30	82.054	87.85	3.410
0.0	2	250	58.89	4.47	84.326	89.56	3.682
3.3	0	230	9060	208	80.666	87.64	3.317
3.3	1	182	172.14	3.13	84.689	91.21	3.620
3.3	2	142	212.91	3.02	87.810	91.54	3.721
6.3	0	190	2944.5	55.90	82.028	88.76	3.356
6.3	1	165	185.73	3.06	84.647	91.00	3.647
6.3	2	135	149.5	2.02	87.598	91.28	3.745
12.0	0	218	9060	198	81.399	90.29	3.317
12.0	1	172	217.44	4.30	84.615	91.25	3.570
12.0	2	123	335.22	4.12	88.099	91.40	3.768

4.2.2. Zn(O,S) İnce Filmleri

4.2.2.1. XRD Analizi

Şekil 4.15'te farklı sülfür konsantrasyonlarına ($0 \leq x \leq 1$) sahip $ZnO_{1-x}S_x$ filmlerinin normalize XRD desenleri gösterilmektedir. $X_s=0.8, 0.66, 0.57$ ve 0.53 kükürt konsantrasyonları XPS ile belirlenirken, $X_s=0.21$ ve 0.03 sülfür konsantrasyonlarına, daha sonra açıklanacağı üzere Vegard Yasasını kullanarak ulaşılmıştır. XRD desenlerinde yüksek arka plan gürültüleri, filmlerin kalınlıklarına kıyasla daha yüksek X-ışını ışıma uzunluğundan kaynaklanmaktadır.

Oda sıcaklığında ZnS ve ZnO'nun termal denge stabil fazları sırasıyla Zincblend (ZB) ve Würzit (WZ) yapılarıdır (Brafman ve Mitra, 1968; Cheng vd. 2009; Özgür ve Morkoç, 2007). Yüksek sıcaklıklarda ZB ZnS, 1023°C civarında WZ yapısına dönüşür (Yoo vd. 2001). Bu yapı, $(111)_{\text{cub}}$ ve $(002)_{\text{hex}}$ düzlemleriyle hemen hemen aynı kafes aralığına sahiptir ve bu ise XRD spektrumunda ZB ve WZ'nin kırınım piklerini ayırt etmeyi zorlaştırır (He vd. 2012). Bu sebeple, oda sıcaklığında biriktirilen ZnO için WZ yapısı ve 200°C 'de biriktirilen ZnS için ZB yapısı beklenilmektedir.

28.54 ve 33.89° 'de bulunan pik noktaları sırasıyla kübik Zincblend ZnS (111) ve altıgen Würzit ZnO (002) düzlemlerine atfedilir. Bu durum, c eksenini boyunca yüksek oranda yönlendirilmiş tanelerin oluşumunu göstermektedir. Filmlerdeki S içeriğinin artmasıyla (002) piki, daha düşük açılara doğru kaymakta ve saf ZnS'ye yaklaşmaktadır. S_2 'nin (1.84 \AA) iyonik yarıçapının O_2 'nin (1.40 \AA) iyonik yarıçapından (Mei vd. 2012) daha büyük olduğunu ve hesaplanan Zn-O bağının bağ uzunluğunun (1.98 \AA) Zn'ninkinden daha büyük olduğunu göz önünde bulundurursak (Persson vd. 2006), sülfür, Zn(O,S) deki oksijen alt-tabakası yerine geçtiği zaman (002) pikinin kırılma açısında azalmaya neden olduğundan, c-ekseni kafes sabitleri artacaktır.

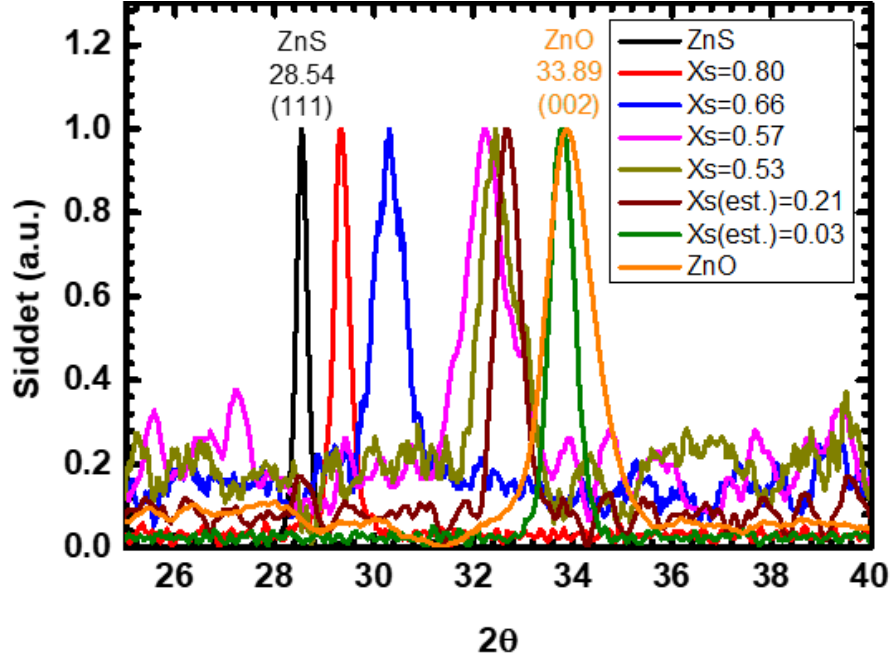
Meyer ve arkadaşları tarafından gerçekleştirilen $ZnO_{1-x}S_x$ alaşımının, wurtzit yapıya sahip tek bir fazdan oluştuğu gösterilen Raman analizlerine ve çalışmalarına dayanarak (Meyer vd. 2004); c-kafes sabitleri, wurtzit $ZnO_{1-x}S_x$ alaşımı ve ZnO için denklem 1 ve 2 kullanılarak (002) pikinden hesaplanmıştır:

$$2d \sin\theta = \lambda \quad (4.5)$$

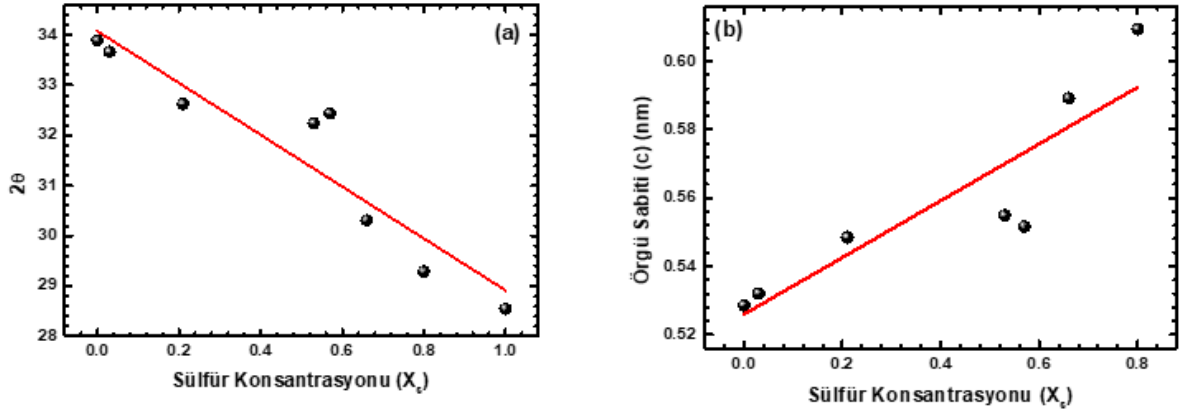
$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.6)$$

Burada h, k ve l düzlemin Miller indisleridir, a ve c, kafes sabitleri, λ , Cu-K α hattının dalgaboyu ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) ve θ , derece cinsinden Bragg açısıdır. Filmlerdeki sülfür içeriğine (X_s) göre hesaplanan c kafes sabitleri ise Şekil 4.16'da gösterilmektedir. Zn(O,S) filmlerin kafes sabitlerinin değişimi, Vegard yasasını takiben doğrusal değişimi göstermektedir. (002) pikinin

33.89°'den 28.54°'ye kaymasıyla, kafes sabiti c ise 5.2856'dan 6.0938 Å'a yükselir ve c-ekseni boyunca Zn(O,S) kafesinin %15.2 genişlemesine neden olur.



Şekil 4.15 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn (O, S) filmlerinin normalize edilmiş XRD desenleri.



Şekil 4.16 (a) 2θ ve (b) filmlerde sülfür konsantrasyonuna (X_s) göre hesaplanan c örgü sabitleri.

4.2.2.2. Raman Analizi

Raman ölçümleri, Zn(O,S) filmleri için 488 nm uyarılma dalgaboylarında gerçekleştirildi. ZnS ve ZnO'nun yüksek optik bant boşluklarına bağlı olarak, saf ZnO'nun (Insignares-Cuello vd. 2015) ve ZnS'nin (Fairbrother vd. 2014) rezonant Raman saçılım analizi için 325 nm uyarım

dalgaboyu gerekecektir. Öte yandan, Zn(O,S)'nin bant aralığının kuvvetli eğilmesi nedeniyle daha yüksek uyarılma dalgaboylarına ihtiyaç duyulmaktadır (Guc vd. 2016).

Zn(O, S) 'nin Raman modları hem ZnS hem de ZnO yapılarının kristal simetrisi göz önüne alındığında anlaşılabilir. WZ ZnO'nun Raman modları önceki bölümde tartışılmıştır. Zincblend ZnS, ilkel birim hücre başına iki atoma sahiptir ve $F4\bar{3}m$ uzay grubuna aittir. İki yüz merkezli kübik kafes birbirine dikdörtgen bir çeyrekte aralıklarla yerleştirildiğinde, en kolay biçimde görselleştirilebilir. Bir kafes, sülfür atomlarından ve diğeri çinko atomlarından oluşur ve bu nedenle üç optik ve üç akustik fonona sahiptir. Γ noktasındaki optik modlar indirgenemez temsil olarak gösterilir;

$$\Gamma = A_1 + E + T_2 \quad (4.7)$$

Grup teorisi analizine göre, ZB için sadece T_2 modu Raman aktiftir. Birinci dereceden Raman saçılımı ile kolayca gözlemlenebilen kübik ZnS kristallerinin optik modları sırasıyla 276 ve 351 cm^{-1} 'de iki kat dejenere transvers optik (TO) ve tek uzunlamasına optik (LO) bölge fononlarıdır (Brafman ve Mitra, 1968).

Würtzit ZnS, birim hücre başına iki Zn ve iki S atomu olan $P6_3mc$ uzay grubuna (Guc vd. 2016) aittir. Γ noktasındaki optik modlar indirgenemez temsil olarak gösterilir (Cheng vd. 2009);

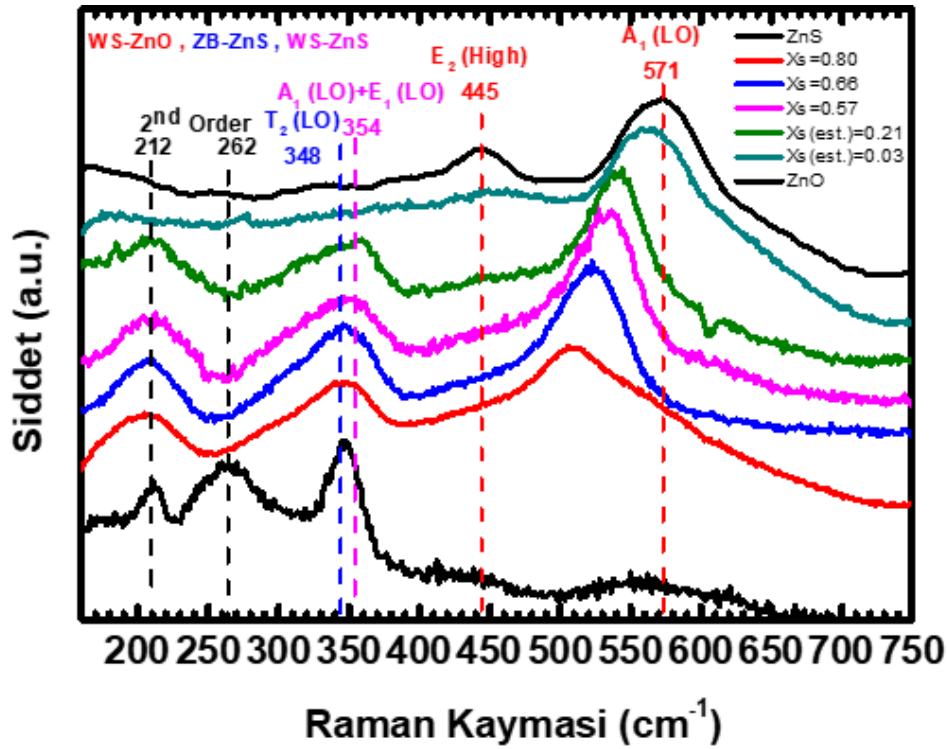
$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (4.8)$$

Bu modlar arasında, A_1 ve E_1 modları kutup modlarıdır ve hem Raman hem de infrared aktiftir ve E_2 modları sadece kutupsuz ve Raman aktiftir. B_1 modları IR ve Raman hareketsizdir (sessiz modlar). Çinkoblend ve würtzit ZnS'in birinci derece Raman frekansları Tablo 4.12'de listelenmiştir.

Tablo 4.12 Çinkoblend ve würtzit ZnS'nin birinci derece Raman frekansları (Kaynak: Cheng vd. 2009)

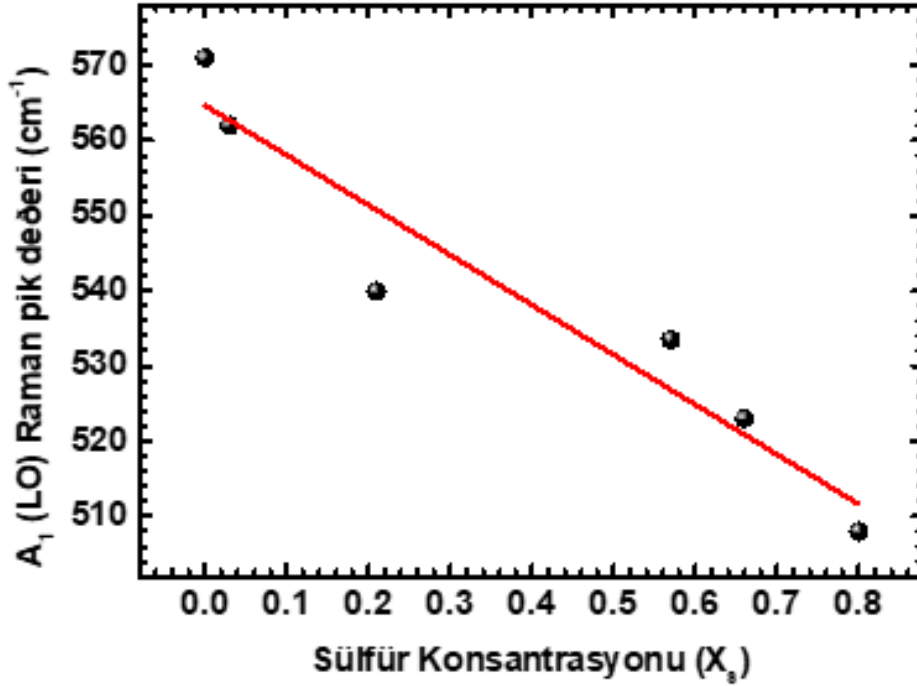
Çinkoblend		Würtzit Zns	
T_2 (TO)	278	E_2^1	72
T_2 (LO)	351	A (TO)	275
		E_1 (TO)	279
		E_2^2	285
		E_1 (LO)	353
		A_1 (LO)	353

Şekil 4.17 farklı sülfür konsantrasyonlu ($0 \leq X_s \leq 1$) $ZnO_{1-x}S_x$ filmlerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Spektrum, karşılaştırma için ZnS ve ZnO Raman spektrumlarını içerir. Görüldüğü gibi, ZnS spektrumu, 212, 262 ve 348 cm^{-1} civarında pikler gösterir. 560 cm^{-1} 'deki pik, örneklerde saçılmış fotonların yüksek penetrasyon derinliğinden (tipik olarak 488 nm uyarılma için bir mikrometreden daha yüksek) dolayı altta bulunan SLG alttaşından gelmektedir. Kaplama düşük bir sıcaklıkta yapıldığından, 348 cm^{-1} 'de bulunan pik, ZB ZnS'nin T_2 (LO) moduna atfedilmiştir. 212 ve 262 cm^{-1} 'deki titreşim hattı ZB ZnS'nin ikinci dereceden Raman modlarıdır ve W'deki iki akustik fonon kombinasyonuna atfedilebilir (Cheng vd. 2009). Yukarıda bahsedilen 262 cm^{-1} 'deki geniş bant, 278 cm^{-1} 'de T_2 (TO) modunda ZB ZnS'yi içerebilir. WZ ZnS durumunda 212 ve 348 cm^{-1} 'in pikleri sırasıyla M-K ve A_1 (LO) + E_1 (LO) titreşim modları boyunca LA aşırı tonlarına atfedilebilir (bkz. Tablo 4.12). Bununla birlikte, 262 cm^{-1} bandını WZ ZnS'nin birinci ve ikinci derece Raman modlarından herhangi birine atfedilememiştir. Tabakalardaki S içeriği azaldığında, 348 cm^{-1} 'deki T_2 (LO) modu genişlemesi gözlemlenmiş ve bunun lokal nokta kusurlarının oluşumundan kaynaklanabileceği düşünülmüştür (He vd. 2012). Genişletilmiş LO modu, E_2^2 wurtzit tipini miktarda kayması gözlemlenmiştir. 262 cm^{-1} 'deki pik noktaları, ZnS'ye az miktarda O dahil edildiğinde kaybolur. TO modunun kaydırılması ve genişletilmesi, ve ZB ZnS'ye özgü ikinci dereceden pikin kaybolması, örneklerde kübik yapıdan altıgen kristal yapısına doğru faz geçişini gösterebilir.



Şekil 4.17 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn (O, S) filmlerinin Raman spektrumları.

WZ ZnO için, 443 ve 571 cm^{-1} 'deki titreşim çizgileri sırasıyla E_2 (yüksek) ve A_1 (LO) modlarına karşılık gelir. ZnO'nun E_2 (Yüksek) modu, oksijen atomlarının titreşimiyle ilişkilidir, O'nin yerini alan S'nin miktarına son derece duyarlıdır. Dolayısıyla, aniden genişler ve sonunda ZnO'ya sülfür getirerek kaybolur. ZnO'nun A_1 (LO) modu nokta kusurlarına bağlı katkılama safsızlığının konsantrasyonuna karşı çok hassastır ve Zn (O, S) filmlerinde S içeriğinin artması ile daha düşük frekanslara kayda değer bir kayma gösterir (Şekil 4.18). Artan S içeriği ile A_1 (LO) modunun kırmızı-kayması XRD sonuçlarıyla tutarlıdır. Bu davranış, S^{2-} (1.84 Å) ve O^{2-} (1.40 Å) yarıçapları arasındaki büyük farkla açıklanabilir (Mei vd. 2012). Zn (O, S) 'nin O alt bölümünde daha fazla S yerini aldığıında, ilgili bağlar birim hücrenin genişlemesi ile uzar (Wang vd. 2005; Wang vd. 2007). Bağ uzunluğunun artırılması, kuvvet sabitini azaltma eğiliminde olur ve böylece fonon modunu düşük titreşim frekansına yumuşatır. ZnS benzeri ve ZnO benzeri piklere ait çift mod davranışını göz önüne alarak, Zn(O,S) filmlerde hem würtzit O zengin hem de S-zengin Zn(O,S) üçlü alaşımlarının bir arada bulunduğu ve katı çözeltilerin sadece çok yüksek O veya S konsantrasyonları için ulaşılabilir.

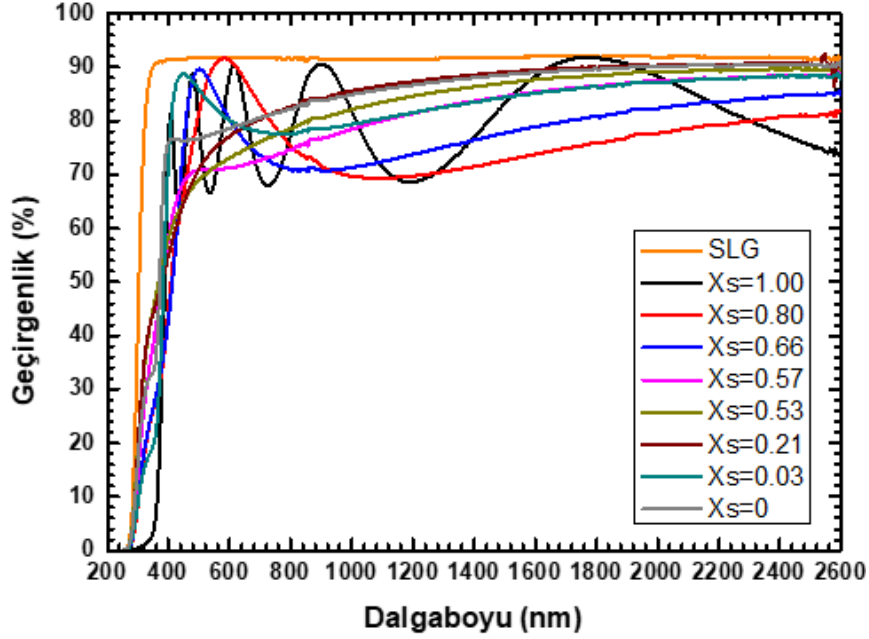


Şekil 4.18 A_1 (LO) Raman pik pozisyonu ile Zn (O, S) filmlerinin sülfür konsantrasyonu.

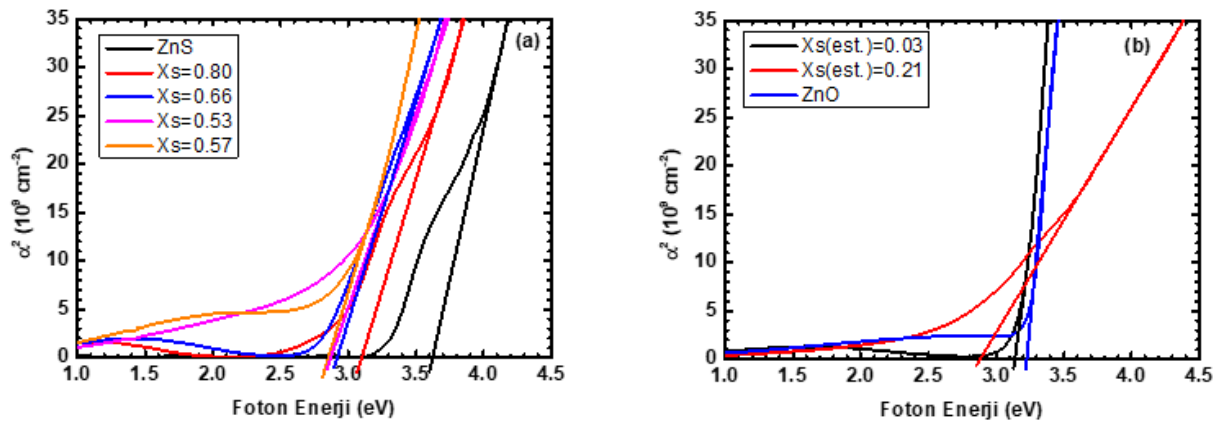
4.2.2.3. Geçirgenlik Analizi

Farklı sülfür konsantrasyonlu ($0 \leq x \leq 1$) $\text{ZnO}_{1-x}\text{S}_x$ filmlerinin optik geçirgenlik grafikleri Şekil 4.19'da gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, görünür bölgedeki (400-800 nm aralığında) tüm filmlerin ortalama geçirgenliği %75 ila %85 aralığında değişir. Örneklerin soğurma sınırı

(transmittivitede keskin azalma) 270-400 nm aralığında gözlenmiştir. Sülfür konsantrasyonu 0.53'ten büyük olduğunda, emilim sınırı filmlerin bant aralığındaki artışa işaret eden daha kısa dalgalıboylarına kayar. Daha düşük sülfür konsantrasyonları için, soğurma sınırı, daha kısa dalgalıboylarına kayarak zıt bir eğilim gösterir.



Şekil 4.19 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn(O,S) filmlerinin geçirgenlik grafikleri.



Şekil 4.20 α^2 nin foton enerjisine bağımlı grafiği a) $X_s > 0.53$ ve saf ZnS ve b) $X_s < 0.53$ ve saf ZnO.

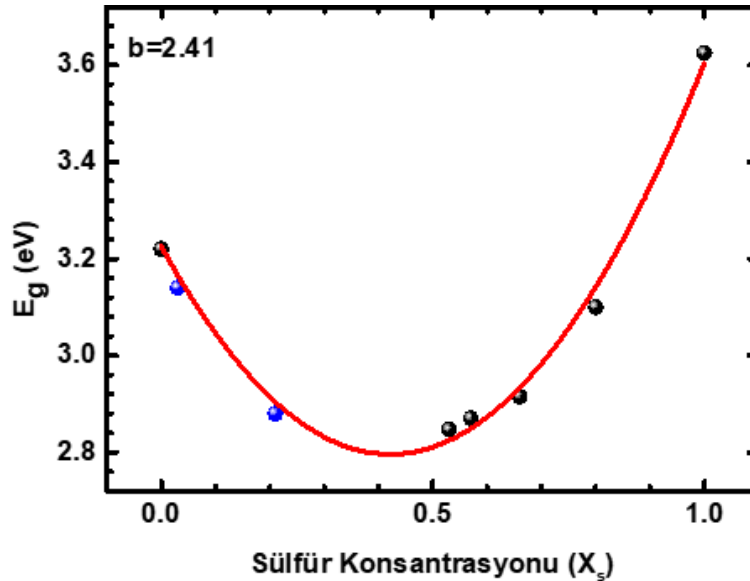
Şekil 4.20'de (a) $X_s > 0.53$ ve saf ZnS (b) $X_s < 0.53$ ve saf ZnO için α^2 -foton enerji grafiğini göstermektedir. Grafiklerden görülebileceği gibi, filmlerin bant aralığı $X_s = 0.53$ 'e kadar olan filmlerdeki artan sülfür miktarı ile azalır ve yüksek S içeriği için artmaya başlar. Bu davranış,

Zn(O,S) filmlerin bant aralığı enerjisinin 3.27'e 2.92 eV'ye ayarlanabildiğini ve istenilen bant hizalamasının, saçtırma sırasında O₂ gaz akışı kontrolü ile ayarlanabileceğini göstermektedir (Şekil 4.21).

Şekil 4.21 XPS ölçümü ile saptanan sülfür içerikli filmler için bant aralığı değerlerini göstermektedir. Zn(O,S) gibi üçlü bileşik yarı iletkenlerin bant aralığı Vegard yasasını kullanarak ifade edilir;

$$E_{Zn(O,S)}(x) = x E_{ZnS} + (1-x) E_{ZnO} - b(1-x)x \quad (4.9)$$

burada E_{ZnS} (3.6 eV) ve E_{ZnO} (3.2 eV), 300 K'da ZnS ve ZnO ikili bileşiklerinin bant boşluğu enerjileri, x filmlerdeki sülfür konsantrasyonu ve b optik eğilme parametresidir. Bilinen sülfür konsantrasyonları hakkındaki verilerimiz bu denkleme uydurulduğunda (Şekil 4.21), b değeri yaklaşık olarak 2.41 eV olarak hesaplanmıştır ve bu değer literatürdeki değerlerle uyusmaktadır (Meyer vd. 2004), (Pan vd. 2010). b 'yi hesapladıktan sonra, Vegard yasasını kullanarak bilinmeyen konsantrasyonlar belirlenmiştir.



Şekil 4.21 Zn (O, S) filmlerin enerji aralığına karşı sülfür konsantrasyonu.

4.2.3. CZTS İnce Film

4.2.3.1. Sülfürizasyon Süresinin CZTS İnce Filmlerin Özellikleri Üzerine Etkisi

Sülfürizasyon sıcaklığı ve süresi, güneş pil performansında önemli rol oynayan istenen stokiometri ve optimum kristal kalitesi ile CZTS soğurucu malzemenin oluşumu için önemli bir parametredir. Metalik öncüler için saçtırma parametreleri (DC gücü, saçtırma süresi ve gaz

akışı) ve sülfürizasyon parametreleri (sülfürizasyon sıcaklığı, kükürlü toz miktarı ve gaz akışı) Raman, XRD ve EDX ölçümlerine göre optimize edilmiştir.

Tablo 4.13 Farklı sülfür konsantrasyonlarına sahip Zn(O,S) ince filmlerin kalınlık, (002) pik pozisyonları, d aralığı, c kafes sabiti ve enerji aralığının değişimi.

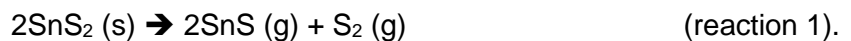
Sülfür Konsantrasyonu (X_s)	2 θ	d aralığı (nm)	c kafes sabiti (nm)	E_g (eV)	A ₁ (LO) Raman pik değeri (cm ⁻¹)
1	28.55	0.31	0.62	3.63	-
0.8	29.29	0.30	0.61	3.10	508
0.66	30.31	0.29	0.59	2.92	523
0.53	32.24	0.28	0.55	2.87	533.5
0.57	32.44	0.28	0.55	2.85	NM
0.232	32.63	0.27	0.55	2.68	540
0.05	33.66	0.27	0.53	3.15	562
0	33.89	0.26	0.53	3.22	571

4.2.3.2. SEM ve EDS Analizi

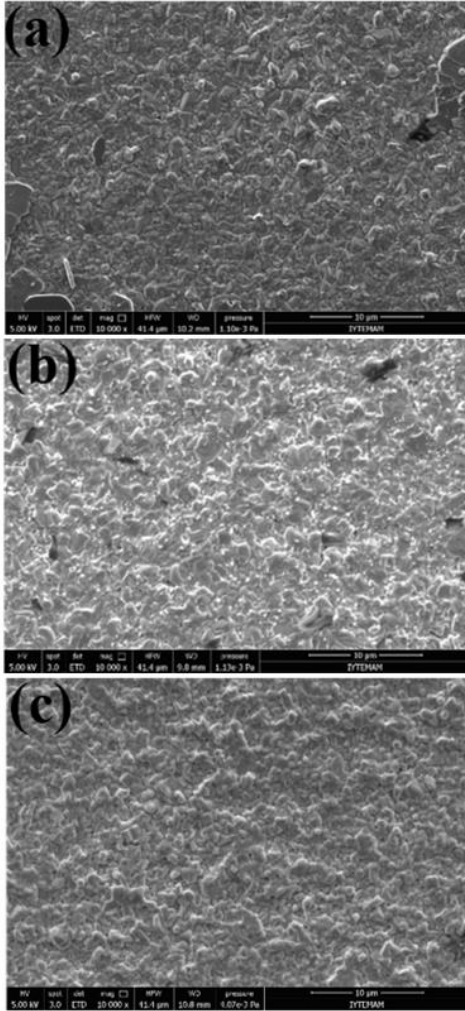
Farklı sürelerde sülfürlenmiş Tip 1 ve Tip 2 CZTS filmlerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23'de gösterilmektedir. Tüm CZTS filmleri belirgin tane yapılarıyla homojen yüzey morfolojisini göstermektedir. Tüm örneklerdeki SEM görüntüleri, CZTS filmlerinin 800 nm civarındaki büyük taneler içerdiğini göstermektedir. Büyük taneler tanecik sınırlarında ışık ile oluşturulan taşıyıcıların rekombinasyonunu azaltır, bu nedenle bir cihazın V_{oc} 'sında artış sağlayabilirler.

Şekil 4.24 (a) ve (b)'de görülebileceği üzere, Tip 1 CZTS ince filmlerden örnek A ve B tüm örnek yüzeyinde büyük düz kristalleri gösterir. CZTS filmlerinin morfolojisi hakkındaki ön çalışmalarımıza göre, bu kristalleri SnS₂'ye affettik. Kristaller çoğunlukla Sn ve S'den oluşur, Cu ve Zn'nin tespiti elektronların örneğe nüfuz etmesinden kaynaklanır.

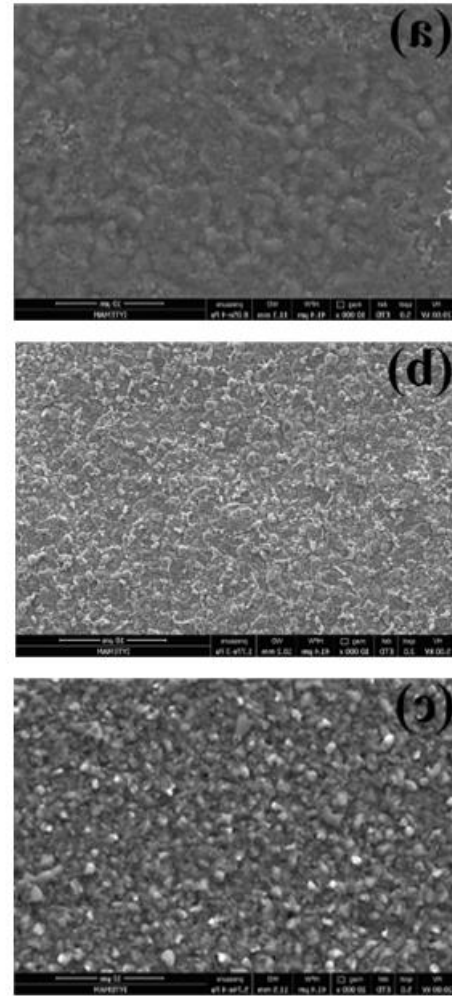
Tüm örnek yüzeyi üzerinde SnS₂ fazının oluşumu, Sn'nin filminden ayrılmasının bir kanıtıdır. CZTS'nin sülfürlemesi sırasında Sn'nin bu dengesizliği Sn kayıplarından dolayı sülfürizasyon süresini sınırlar. Kısa sülfürizasyon süresi için, yüzeye birçok SnS₂ kristali vardır, bu da filmin Sn bakımından zengin bileşimine işaret etmektedir. Sülfürizasyon süresinin arttırılması, yüzey üzerindeki SnS₂ fazının miktarında azalmaya yol açar. Son olarak, SnS₂ fazı tepkime 1'de görülebileceği üzere uzun sülfürizasyon süresi için Sn kaybı nedeniyle kaybolur;



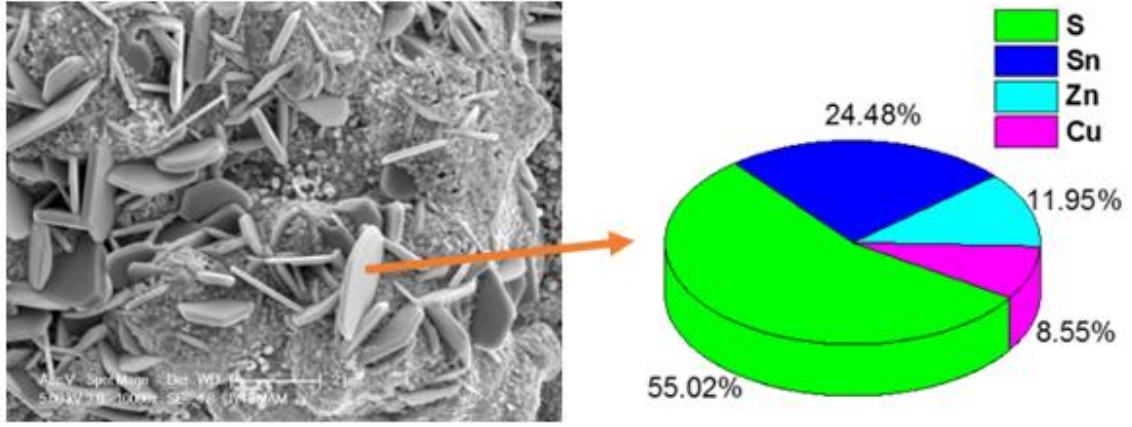
EDX spektroskopisi, sentezlenen CZTS ince filmlerinin kimyasal bileşimi üzerindeki sülfürleme süresinin etkisini araştırmak için gerçekleştirilmiştir. Birçok taneciği kapsamak amacı ile geniş alan EDX taramaları yapılmıştır (yaklaşık $150 \mu\text{m}^2$). Tablo 4.14'te CZTS ince filmlerinin ortalama element bileşim ve oranları gösterilmektedir. Aslında, Cu, Zn ve Sn filmlerinin kalınlıkları, Cu, Zn ve Sn iyonlarının molar fraksiyonlarını göz önüne alarak CZTS filmlerinin Cu-zayıf ve Zn-bakımından zengini bileşimi elde etmek üzere ayarlanmıştır. Bununla birlikte, Sn'nin ikili bileşiğin buharlaşması ve Zn'nin buharlaşması ile Sn kaybından dolayı farklı bileşimler elde edilmektedir. Tip 1 örnekleri için, Şekil 4.25'te sülfürizasyon zamanının bir fonksiyonu olarak Sn ve S içeriğindeki değişim görülmektedir. Sülfürleme süresinin artmasıyla Sn ve S içeriğinin azaldığını gözlemledik. Kısa sülfürizasyon süresi için, yüzey üzerinde yüksek miktarda SnS_2 fazı, filmin S ve Sn bakımından zengin bileşimiyle sonuçlanır. Sülfür süresi arttıkça, Sn kayıpları nedeniyle filmin Sn bileşimi azalmaktadır.



Şekil 4.22 Tip 1 örneklerinin SEM görüntüleri (a) Örnek A (b) Örnek B ve (c) Örnek C.



Şekil 4.23 Tip 2 örneklerinin SEM görüntüleri (a) Örnek D (b) Örnek E ve (c) Örnek F.



Şekil 4.24 CZTS üzerindeki SnS₂ kristallerinin SEM görüntüsü.

CZTS filmleri ve çok katmanlı ikili sülfidler için Sn kaybı oranlarını araştırarak, SnS'nin doğrudan buharlaştırılmasına ilaveten, CZTS'nin ayrışma yolu olduğu bulunmuştur (Weber vd. 2009).



CZTS'nin bozunma yoluna göre SnS ve S₂'nin örneklerin yüzeyinden buharlaştığı varsayılmaktadır. Hem reaksiyon 1 hem de 2, örneklerimizdeki Sn miktarını azaltarak S'nin neden azaltıldığını açıklar.

Tip 2 örnekler için, sülfürizasyon süresinden bağımsız olarak neredeyse aynı Sn ve S içeriğini gözlemledik. Bu davranışı, öncü yığını altındaki Cu kalınlığına dayandırdık. CZTS oluşturmak için son aşama aşağıdaki reaksiyondan geçer;



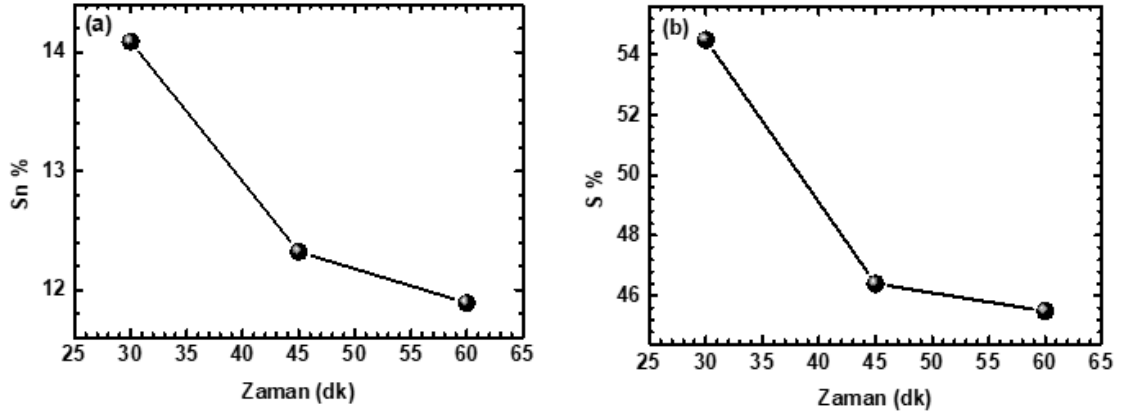
Sülfürleme sırasında Cu ve Sn, kolaylıkla S ile tepkimeye girer ve sonrasında Cu_{2-x}S'nin SnS₂ ile reaksiyona girmesiyle Cu₂SnS₃ oluşur. Yığının tabanındaki Cu kalınlığı yüksek olduğunda, daha fazla Cu_{2-x}S ve SnS₂ reaksiyona girerek Cu₂SnS₃'ü kolayca oluşturduğunu düşünmekteyiz. Sn, Cu₂SnS₃ oluşumu ile tutulduğundan Sn kaybı azalır. Yığının tabanındaki Cu kalınlığı düşük olduğunda, Sn daha fazla tutulur ve Sn kaybı artar.

Şekil 4.26. Tip 1 ve Tip 2 örneklerinin elementel oranlarının farklı sülfürizasyon süreleri ile nasıl değiştiğini gösterir. Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn ve S/(Cu+Zn+Sn) bağıl oranları, SnS₂ fazlarının oluşumundan dolayı sülfürleme süresine ve Tip 1 örnekleri için Sn kaybına göre farklı eğilimler sergilerken, bu oranlar Tip 2 örnekleri için sülfürizasyon süresine göre benzer eğilim göstermektedir. Daha önce belirtildiği gibi, yüksek etkinlikteki CZTS cihazlarının

gerçekleştirilmesi için literatürde genel olarak kabul edilen Cu-zayıf ve çinko açısından zengin bileşim, Cu-S fazlarının oluşumunu, zararlı kusurları ve Cu_{Zn} , Cu_{Sn} , $(Cu_{Sn} + Sn_{Cu})$ ve $(Cu_{Zn} + Sn_{Zn})$ gibi kusur kümelerini bastırmak için istenebilir. Bununla birlikte, Zn ve Sn'nin değişkenliği nedeniyle, herhangi bir örnek için Cu-zayıf ve Çinko bakımından zengin bileşimlerin hepsini oluşturmak oldukça zordur. Örnek A dışında Tip 1 örnekleri için Cu-stokiyometrik ve Zn bakımından zengin kompozisyon elde edilirken Tip 2 örnekleri için Cu-zayıf ve Zn-stokiyometrik kompozisyon elde edilmiştir. Tip 2 örnekleri için 1'e yakın Zn/Sn oranı, CZTS cihazları üzerinde zararlı etkiye neden olan ZnS fazının oluşumunu ortadan kaldırmaktadır. Örnek A için yüksek S ve Sn içeriğine sahip Cu-zayıf ve Zn-zayıf bileşim, SnS_2 fazının daha yüksek miktarını gösterebilir. Örnek B ve C için, yukarıda tartışılan ayrışma reaksiyonlarından kaynaklanan S kaybı nedeniyle $S/(Cu+Zn+Sn)<1$ ile düşük S içeriğini %50'nin altında bulduk. CZTS filmlerindeki düşük S içeriğinin, p-tipinden n-türüne geçişi ve sülfür boşluğunun (V_s) yüksek yoğunluğundan dolayı boşluk konsantrasyonunun azalmasına neden olabileceğine düşünülmektedir (Yeh vd. 2016). Tüm Tip 2 örnekleri için, $S/(Cu+Zn+Sn)>1$ ile %50'nin üzerindeki S içeriği elde edildi ve bu V_s 'yi düşürmek ve daha yüksek p-tipi iletkenlik kazanmak için önemlidir.

Tablo 4.14 Tip 1 ve Tip 2 CZTS ince filmlerinin ortalama elemental kompozisyonları ve elemental oranları.

	Örnek	Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	S (at%)	$\frac{Zn}{Sn}$	$\frac{Cu}{(Zn + Sn)}$	$\frac{Sn}{(Cu + Zn + Sn)}$
Tip 1	A	20.15	11.27	14.09	54.49	0.8	0.79	1.20
	B	26.58	14.7	12.32	46.4	1.19	0.98	0.87
	C	27.74	14.88	11.89	45.49	1.25	1.04	0.83
Tip 2	D	21.50	11.94	12.13	54.43	0.98	0.89	1.19
	E	21.35	12.03	11.86	54.76	1.01	0.89	1.21
	F	20.87	12.27	12.17	54.69	1.01	0.85	1.20

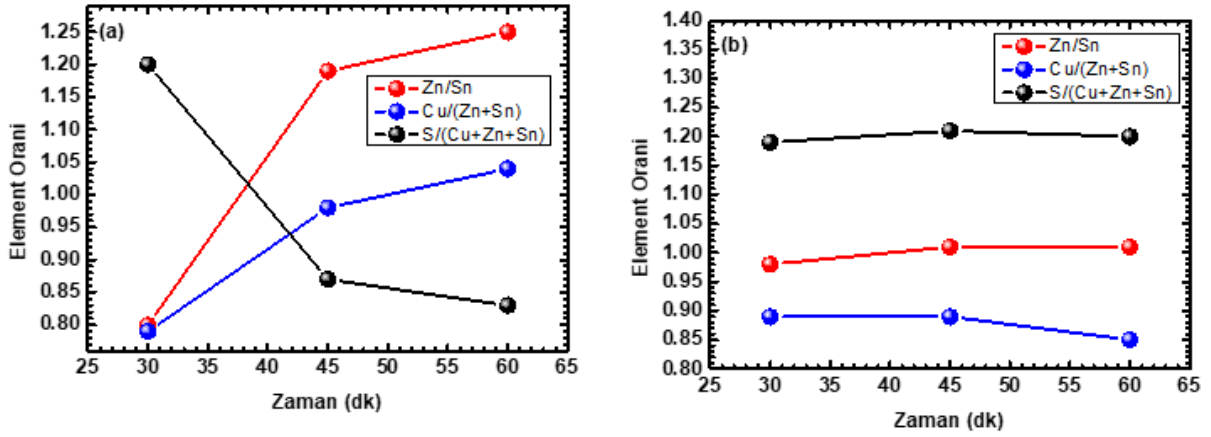


Şekil 4.25 Sülfürleme zamanının bir fonksiyonu olarak (a) Sn ve (b) S içeriğindeki değişim.

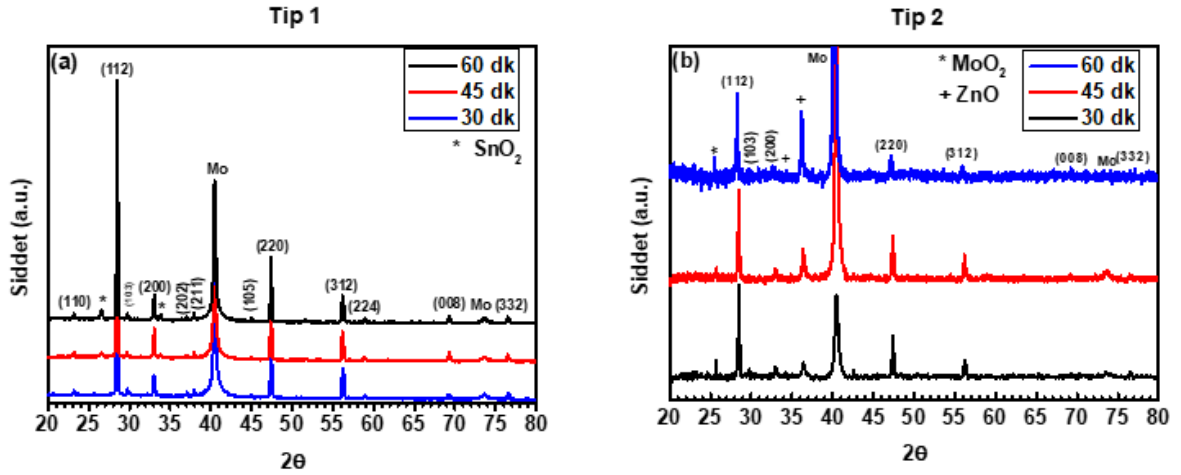
4.2.3.3. XRD Analizi

Şekil 4.27 Tip 1 ve Tip 2 yapılı sülfürlenmiş $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ 'ün (CZTS) X-ışını kırınımı modellerini göstermektedir. Tüm filmlerin polikristal bir yapıya sahip oldukları ve (110), (112), (103), (200), (202), (211), (105), (220) boyunca CZTS pikleri sergilediği görülebilir. Sırasıyla 23.18, 28.53, 29.74, 33.04, 37.02, 37.96, 45.01, 47.40, 56.15, 58.93, 69.31 ve 76.49°'de 2θ değerlerinde kristalografik yönelimlerde bulunmuştur. XRD kalıpları CZTS (JCPDS 26-0575) ve daha önce diğer gruplar tarafından bildirilen standart XRD deseniyle iyi eşleşmesine rağmen, (112), (200), (220), (312) ve (224) yönler arasındaki pikler sırasıyla 28.53, 33.04, 47.40, 56.15 ve 58.93° değerlerinde ZnS (JCPDS 05-0566) ve Cu_2SnS_3 (JCPDS 027-0198) fazlarının varlığına işaret edebilir. XRD modellerinden, tüm örneklerin iyi kristallenmeye sahip oldukları ve (112) yönünde tercihli yönlendirmeyi gösterdikleri açıktır. Tip 1 yapısı için ekstra pikler, SnO_2 için tercihli oryantasyon olan 26.6° (110) ve 33.85° (101) SnO_2 varlığına atıf yapmaktadır (JCPDS 041-1445). Tip 2 yapısı için fazlardan pikler, 34.5° (002) ve 36.1° (101) ve MoO_2 (JCPDS 00-032-0671)'de ZnO (JCPDS 00-036-1451) varlığında 25.7° ($1\bar{1}1$). Mo arka temasından gelen bir sinyal 40.5° (110) (JCPDS 042-1120) 'de görülebilir. Dahası, bu pik ayrıca 40.99° 'de MoS_2 piki de içerir (JCPDS 024-0515).

(112) düzleminin FWHM'si tüm örnekler için yaklaşık olarak aynı olduğu için, sülfürleme süresine bakılmaksızın tahmin edilen kristal boyutları yaklaşık 60 nm civarındadır. Hem Tip 1 hem de Tip 2 örnekleri için, hesaplanan örgü sabitleri, $a = 0.5418$ nm ve $c = 1.0800$ nm, rapor edilen tek kristal verileriyle ($a = 0.5427$ nm ve $c = 1.0848$ nm) iyi bir uyum içindedir.



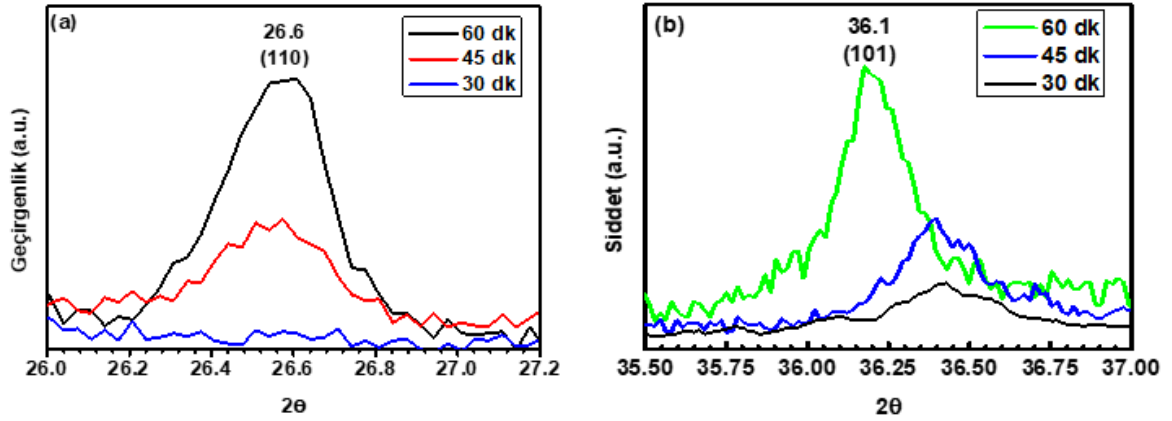
Şekil 4.26 Farklı sülfürleme sürelerine sahip (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 örneklerinin elemental oranlarının değişimi.



Şekil 4.27 Farklı sülfürizasyon sürelerine sahip (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 yapısı ile Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) X ışını kırınım desenleri.

ZnO, SO₂ ve SnO₂, yüksek entalpi oluşumlarına sahip oldukları için CuO'ya göre CZTS'de termodinamik olarak daha uygun doğal oksitlerdir (Sardashti vd. 2015). Bununla birlikte, SO₂ yüksek buhar basıncı nedeniyle kolayca buharlaşabilir. Şekil 4.28 (a) Tip 1 örnekleri için tespit edilen SnO₂ piklerinin büyütülmüş halini göstermektedir. Sülfürleme boyunca SnO₂ arayüz fazının evrimi XRD grafiklerinden açıkça görülebilmektedir. 30 dakika boyunca sülfürleştirilen tabakalarda SnO₂ fazının herhangi bir işareti görülmezken, 45 dakika ve 60 dakika boyunca sülfürleştirilen filmler (200) ve (332) kristalografik yönlerde SnO₂ piklerini göstermektedir. Dahası, SnO₂ pikinin yoğunluğu, sülfürizasyon süresi arttıkça artmaktadır. Bu

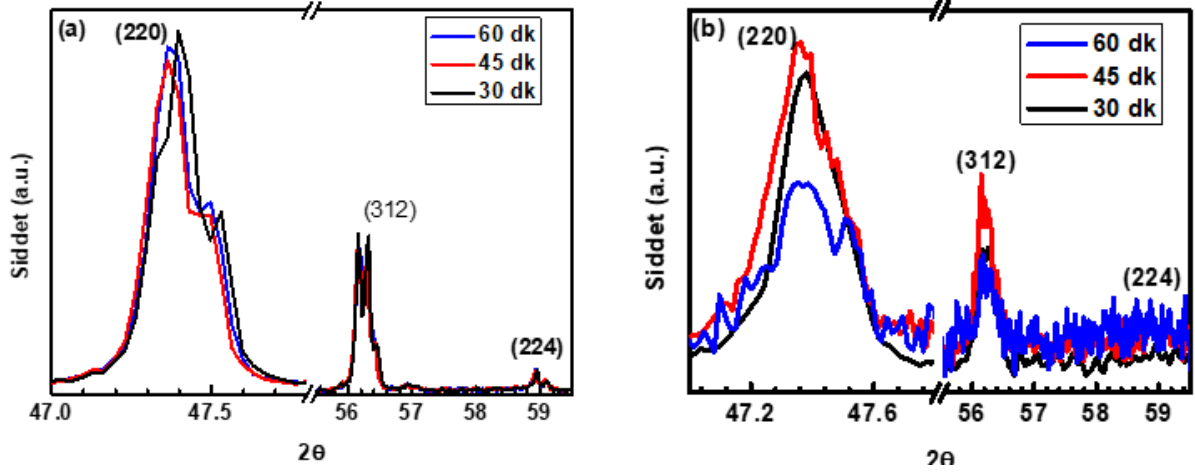
sonuçlar, yüksek sıcaklıktaki (550 °C) sülfürleşmenin daha uzun süreler boyunca açık atmosferdeki sülfürleme sırasında oksijen maruziyetinden kaynaklanan SnO₂ oluşumunu tetiklediğini göstermektedir. SnO₂ oluşumu, Sn'nin CZTS ince filminden çıkmasından ve CZTS'de Sn kaybından kaynaklanmaktadır. Ayrıca, SnO₂ oluşumu, kalın Cu katmanı Sn katmanına bitişik değilse, Cu, Cu₂SnS₃ oluşumu ile Sn'yi bağlayamayacağını ve Sn kaybının arttığını gösterir. SnO₂'yi Sn kaybı için bir gösterge olarak düşünerek, SnO₂ oluşumunun CZTS'de ciddi miktarda Sn kaybına ve daha fazla oksijen maruziyetine bağlı olarak uzun sülfürizasyon sürelerinde Sn kaybına neden olmaktadır. Bu durum, EDX sonuçlarıyla desteklenmektedir.



Şekil 4.28 (A) Tip 1 örnekleri için SnO₂ piki, (b) Tip 2 örnekleri için ZnO piki.

Tip 2 örnekleri için, Şekil 4.28 (b), ZnO piklerinin büyütülmüş halini göstermektedir. XRD grafiklerinde ZnO arayüz fazının sülfürleme süresi boyunca evrimleştiği açıkça görülebilmektedir. ZnO pikinin yoğunluğu, sülfürizasyon süresi arttıkça artar; bu, daha uzun süre sülfürleşmenin, ince Cu kaplama katmanına sahip öncüllerin yüksek sıcaklığındaki (550°C) ZnO oluşumunu tetiklediğini gösterir. Cu_{2-x}S ve SnS₂'nin reaksiyona girmesi ve Cu₂SnS₃'ü kolayca oluşturması nedeniyle bu ince Cu kaplama tabakasının Zn yüzeyine yayılmasını ve ZnO'yu oluşturmasını engelleyemediğini göstermektedir.

CZTS ile benzer kristal yapı sergilediğinden, ZnS ve Cu₂SnS₃ ikincil fazlarını CZTS'den XRD aracılığıyla ayırmak zordur. Tip 1 ve Tip 2 filimler için (220), (312) ve (224) pikleri (Şekil 4.29) büyütülmüş görünümüne baktığımızda, muhtemelen ZnS ve/veya Cu₂SnS₃ ikincil fazlarının piklerini gözlemlemiş bulunmaktayız.



Şekil 4.29 (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 filmleri için (220), (312) ve (224) piklerinin büyütülmüş görünümü.

4.2.3.4. Raman Saçılması Analizi

Daha önce de belirtildiği gibi en muhtemel ZnS kübik faz ve hem kübik hem de tetragonal Cu_2SnS_3 fazları CZTS'ye çok benzer bir kristal yapısına sahiptir, bu nedenle fazları CZTS fazından XRD ile ayırt etmek oldukça zordur. Bu nedenle, bu soğurucular Raman spektrumları ile daha derinlemesine incelendi. Raman çalışmaları, oda sıcaklığında geri saçılma modunda yüksek çözünürlüklü Raman Spektroskopisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Örnekleri analiz etmek için görünür bölgedeki 514.5 nm ve 633 nm kullanıldı.

Brillouin bölgesinin merkezindeki Γ noktası olan optik modlar, grup teorisi ve kristal simetrisi (Rousseau vd. 1981) kullanılarak hesaplanabilir. Kesterit tipi örgü yapısında (KS) kristalleşen bu yapı, uzay grubu $I4'$ e atanmıştır. Kesterit yapısı, CZTS birim hücresinde 8 atomun temel bir birimini ima eder. İlkel hücrede N farklı atom çeşidi $3N$ titreşim modları ile sonuçlandığından, CZTS birim hücresindeki 8 atom Brillouin bölgesinin ortasında, $N = 3$ akustik fonon ve $3N - 3 = 21$ optik fonon ile yirmi dört fonon üretir.

$$\Gamma = 3A + 7B + 7E \quad (4.12)$$

Bu modlar arasında 15 mod Raman aktif ($3A + 6B + 6E$), bunlardan 12 mod da IR-aktif ($6B + 6E$), bu da LO-TO bölme ve E modlarında çift dejenerasyona neden olur. Kalan iki modu akustiktir ($B + E$). CZTS'nin deneysel Raman spektrumunda gözlenen en kuvvetli pik, sadece anyon örgüsünün simetrik titreşimlerinden kaynaklanan ve herhangi bir katyon hareketi içermeyen bir A modudur. B modu z-ekseni boyunca katyonların titreşimlerinden kaynaklanmaktadır. Fonon durumları esas olarak Zn, Cu ve Sn katyonlarının $50\text{-}160\text{ cm}^{-1}$ için S anyon katkısından gelen titreşimlerinden, $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$ için Cu katyonlarından bir miktar katkısı ile Zn katyonlarının ve S anyonlarının titreşimlerinden, $310\text{-}340\text{ cm}^{-1}$ için S anyonlarının

titreşimleri ve $340\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ için Sn katyonlarının ve S anyonlarının titreşimlerinden, Sn katyonlarının ve S anyonların titreşimlerinden oluşur (Khare vd. 2012).

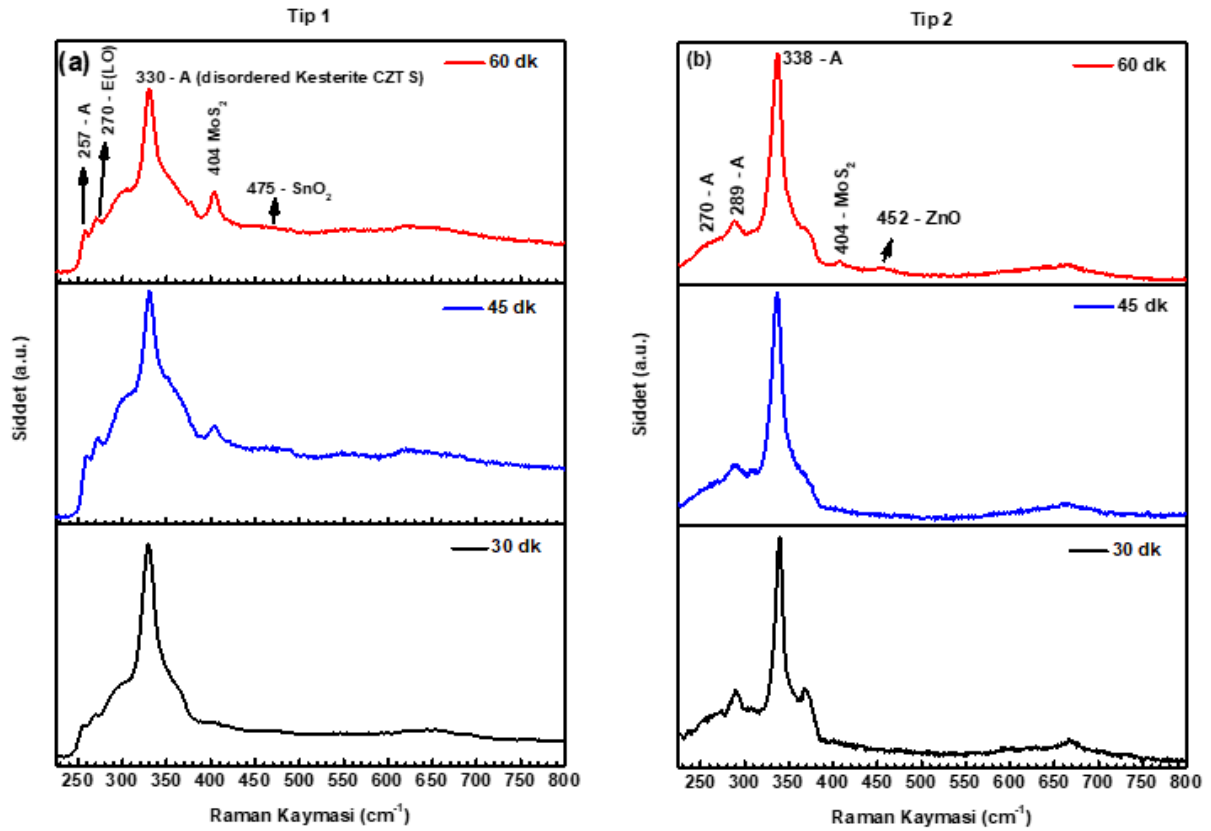
Tablo 4.15 CZTS'nin hesaplanan Γ -noktası fonon frekansları (cm^{-1} cinsinden) (Kaynak: Khare vd. 2012).

	Simetri	Raman saçılması piki (cm^{-1})	
	A		340.04
		284.3	
		272.82	
B (TO LO)		355.8	374.05
		309.56	313.19
		238.48	254.73
		166.65	168.21
		98.82	98.83
		86.7	87.51
E (TO LO)		351.55	366.35
		281.07	293.44
		250.26	257.85
		150.53	151.05
		105.93	106
		83.64	83.65

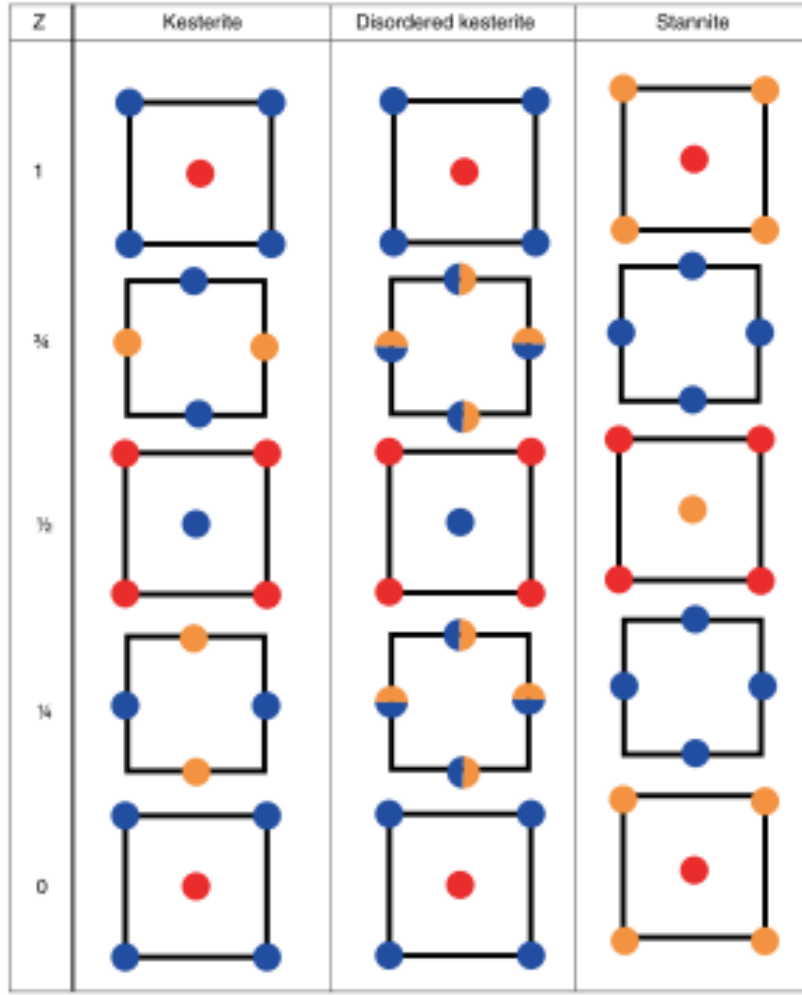
Şekil 4.30 (a) ve (b) Sırasıyla Tip 1 ve Tip 2 yapılarına sahip CZTS ince filmlerinin Raman spektrumlarını göstermektedir. Tip 1 örnekleri için 150 nm penetrasyon derinliği ile 514.5 nm dalgaboyunda uyarma kullanılmış, ancak Tip 2 örnekleri için 170 nm penetrasyon derecesiyle 633 nm dalgaboyunda uyarma örnekleri analiz etmek için kullanılmıştır.

Tip 1 örneklerinin Raman spektrumu içindeki en yoğun pikin $330\text{-}332\text{ cm}^{-1}$ arasında olduğunu gözlemledik (Şekil 4.30 (a)) ve bunlar A modunda bir KS'a atfedilir. Nitekim 331 ve 338 cm^{-1} arasında bir kesterit yapı modu gözlemlenmekte ve $337\text{-}338\text{ cm}^{-1}$ raporları en yaygın olmakla birlikte sentez yöntemine göre değişmektedir. A modunun KS'nin daha düşük frekanslara kaydırılması, CZTS filmlerindeki yüksek yoğunluklu yapısal kusurların neden olduğu düzensizlik etkilerinin varlığına atfedilir. Stokiyometrik bileşiklerde bile Cu_{Zn} ve Zn_{Cu} antisit kusurlarının varlığı nötron toz difraksiyon metodu kullanılarak gösterilmiştir. Genel olarak, CZTS'nin kesterit tipi yapıda, aynı miktarda bozuk kesterit fazıyla kristalleştiği düşünülmektedir. Bu düzensiz kesterit fazının varlığı, Cu-Zn düzlemlerinde Cu ve Zn

katyonlarının rasgele dağılımı (Şekil 4.31) ve kesterit tip I4'ten düzensiz kesterit faz I42m simetriye uzay simetrisinin değişmesine yol açar. Cu-fakir örnekler için, tüm Zn atomlarının ve Cu atomlarının yarısının, $z = \frac{1}{4}$ ve $\frac{3}{4}$ noktasındaki hem uçlardaki 2c ve 2d Wyckoff konumunda hem de $z = \frac{1}{4}$ 'deki düzlemdeki diğer Cu atomlarına dağılmış olduğu gösterilmiştir (Wyckoff pozisyon 2a). $Z = \frac{1}{4}$ seviyesinde kalan Cu'ler nedeniyle, bu katyon dağılımını stannit tipi yapıya atfetmek doğru değildir. KS ve ST yapıları arasındaki bağlanma enerjisi farkı yaklaşık 3 meV / atom'dur, bu nedenle KS ve düzensiz KS yapıları arasındaki bağlanma enerjisindeki farkın 3 meV / atomdan daha az olabileceği düşünülür (Valakh vd. 2013). CZTS oluşumu, düzensiz KS yapısının A moduna ait ve yaklaşık 257 cm^{-1} (A modu) ve 270 cm^{-1} E civarında zayıf piklerden yaklaşık olarak 331 cm^{-1} 'de bulunan yoğun pikte yerleşmiştir. Üstelik, ana CZTS pikinin sağındaki ve solundaki geniş omuzlar 289 cm^{-1} (A modu), 309 cm^{-1} (B (TO) modunda) ve 370 cm^{-1} (B (LO) modunda) CZTS modları ile açıklanabilir. Bu geniş omuzlar, tetragonal CTS için 297 ve 337 cm^{-1} , kübik CTS için 303 ve 355 cm^{-1} , ortorombik KTS için 318 cm^{-1} , kübik ZnS için 277 ve 350 cm^{-1} ve 314 cm^{-1} 'dir (Fernandes vd. 2011). 404 cm^{-1} 'deki pik, MoS_2 fazına karşılık gelir. Buna ek olarak, Raman ölçümleri, SnO_2 fazının varlığını, 475 cm^{-1} 'de bulunan geniş pik noktaları ile teyit etmektedir.



Şekil 4.30 (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 yapısı ile CZTS ince filmlerin Raman spektrumları.



Şekil 4.31 Kesterit, düzensiz kesterit ve stannit yapıları için Cu-Zn düzlemlerinde Cu ve Zn katyonlarının dağılımı.

Tip 1 örneklerinin Raman spektrumları, kusurlardan kaynaklanan fonon korelasyon uzunluğunun azalması nedeniyle genel bir genişleme verdiği için, CZTS'nin ana Raman modları 250-450 nm aralığında yer almakta olup, birçok ikincil fazda bu aralıkta bulunur. Spektrumumuzda deneysel olarak çözülmeyen piklerin varlığını açıklığa kavuşturmak için Origin programını kullanarak deneysel spektrumları Lorentzian eğrileri ile sabitledik (Şekil 4.30. (a)). Dönüşüm sonrası elde edilen pik noktaları Tablo 4.13'te listelenmiştir.

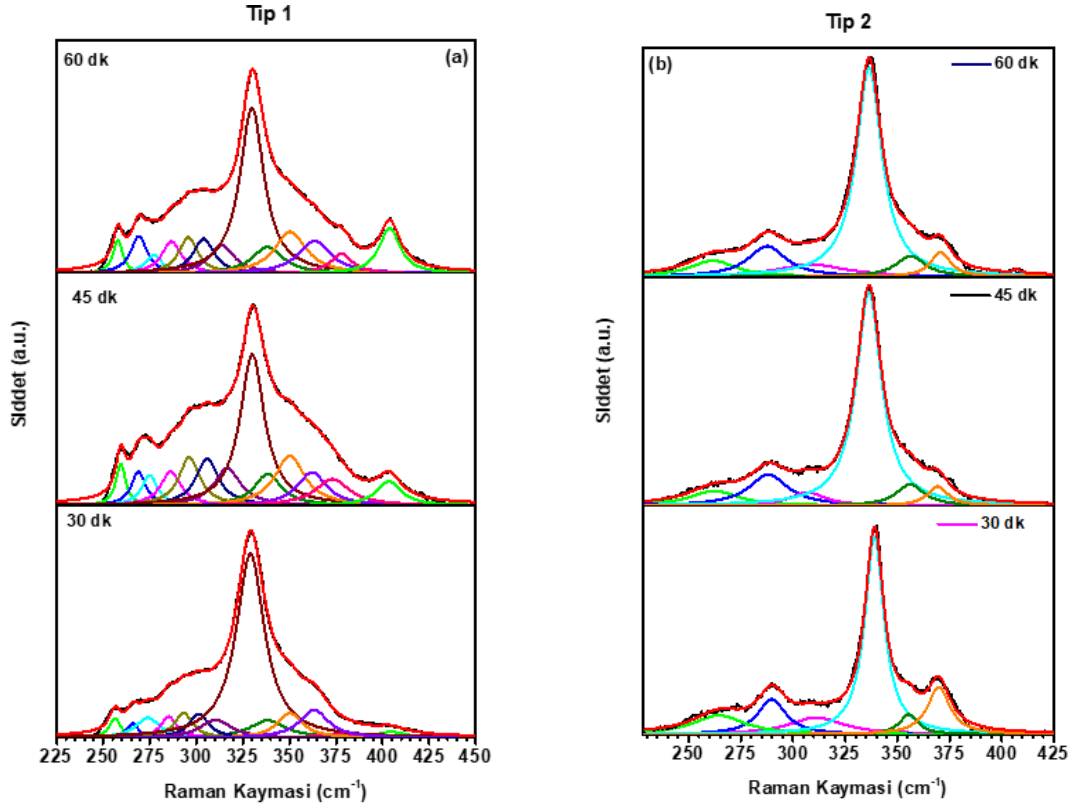
Bir mod, yalnızca anyon örgüsünün titreşimlerinden oluşur ve titreşim frekansı $w = \sqrt{k/M_s}$ ile verilir; burada, k, örgü titreşim kuvveti sabitidir ve M_s , sülfür atomik kütesidir. Cu-zayıf ve Zn-zengin koşullarında, Zn atom ağırlığının (65.38 g/mol) Cu'nun atom ağırlığından (63.55 g/mol) daha yüksek olması nedeniyle birim hücrenin genişlemesiyle uzamış olur. Bağ uzunluğunun artırılması kuvvet sabitini azaltmaya ve dolayısıyla 338 cm^{-1} 'de KS'nin simetri modundan daha düşük titreşim frekansı için fonon modunu yumuşatma eğilimi gösterir. Ayrıca,

Zn_{Cu} ve V_{Cu} gibi Cu zayıf ve Zn zengin durumundan kaynaklanan kusurlar, Raman hattına ek merkezi olmayan fonon saçılması ve Raman bant genişliği genişlemesi ile sonuçlanabilir (Rudigier vd. 2003). Tetragonal-CTS, Cubic-CTS ve Cubic-ZnS, dekonvolüsyon sonuçlarına göre CZTS filmlerinde mevcut olası ikincil fazlardır (Tablo 4.16). Aslında, ana CZTS pikinin sağında ve solunda omuzlarda geniş olan omuzlar, dekonvolüsyonsuz olsa bile CTS ve ZnS fazlarının varlığına işaret etmektedir. Düzensiz yapı ve kalan CTS ve ZnS fazları, CZTS'nin eksik oluşumuna işaret etmektedir. SEM, EDX ve XRD analizlerinde olduğu gibi, Raman sonuçlarında, kalın Cu katmanı Sn katmanına bitişik olmadığına CZTS oluşumunun kısıtlandığını desteklemektedir.

Filmlerdeki bu safhalardan en az birinin bulunması XRD analizinde gözlemlenen pik bölünmesini de açıklamaktadır. Cu^+ ve Zn^{2+} katyonları aynı elektron sayısına sahip olduklarından, her iki katyon X-ışını kırınım yöntemi ile ayırt edilemez (Schorr, 2007). Bu nedenle, X-ışını ölçümleri ile bozuk kesterit yapıyı ayırt edemediğimiz durumu açıklamaktadır.

Tip 2 örneklerinin Raman spektrumlarında, en yoğun piklerin $337-399\text{ cm}^{-1}$ arasında (Şekil 4.30. (b)) yer aldığını ve düzenli yapıya sahip A modunda KS'ye atfedildiğini gözlemledik. Bu, Tip 1 örneklerine kıyasla kusur sayısının azaldığını gösterir. Tip 1 örnekleri için CZTS oluşumu kısıtlandığından, kusurların ve ikincil fazların oluşması daha olasıdır. Zayıf pikler sırasıyla A, A ve B (LO) modlarına atfen $270, 289$ ve 370 cm^{-1} civarındadır. 60 dakika boyunca sülfürlenen örnek F için, 407 cm^{-1} 'de ve 551 cm^{-1} 'de ekstra pikler gördük. 407 cm^{-1} 'deki pik MoS_2 fazına aittir. 551 cm^{-1} 'deki pik E_2 (Yüksek) modunda ZnO'ya atanabilir. Bununla birlikte, bu mod genelde $437-444\text{ cm}^{-1}$ arasında görüldüğü için doğrudan atıf yapmak mümkün değildir (Russo vd. 2014). Aslında, ZnS ($\sim 3.6\text{ eV}$) ve ZnO'nun ($\sim 3.2\text{ eV}$) yüksek optik bant boşlukları nedeniyle, saf ZnO'nun (Insignares-Cuello vd. 2015) ve ZnS'nin (Fairbrother vd. 2014) rezonant Raman saçılım analizi için 325 nm uyarılma dalgaboyuna ihtiyaç duyulur. XRD analizlerinde gözlenen MoO_2 , düşük penetrasyon derinliği (170 nm) nedeniyle tespit edilemedi. 668 cm^{-1} 'deki geniş bant, 338 cm^{-1} 'de CZTS'nin ana Raman bandının ikinci derecesine bağlanabilir. Bu bandın varlığı, maddenin kristal kalitesinin iyileştiğini gösterir (Pal vd. 2013).

Şekil 4.32. (b)'den görüleceği üzere Raman eğrisi Tip 2 örnekleri için $250-450\text{ nm}$ aralığında daha az genişleme göstermektedir. Tip 2 örneklerinin Raman spektrumlarının dekonvolüsyonundan sonra elde edilen tavan pozisyonları Tablo 4.17'de listelenmiştir. Tüm örnekler arasında, 30 dakika sülfürlemeyle örnek örnek D için CZTS'deki en yüksek derece elde edilmiştir. Dekonvolüsyon sonuçlarına göre CZTS filmlerinde mevcut olan tek olası ikincil faz Cubic-ZnS'dir. Hem XRD hem de Raman analizi, öncüllerde daha kalın alt Cu tabakası ve öncüllerin 30 dakika sülfürlenmesi ile Tip 2 yapısının, en yüksek derecesini ve tam CZTS oluşumunu elde etmek için en iyi olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.32 CZTS ince filmlerinin (a) Tip 1 ve (b) Tip 2 yapısı ile Raman spektrumlarının ters sarılması.

Tablo 4.16 Farklı zamanlarda kükürlenen Tip 1 filmlerinin fit edilen Raman spektrumlarında gözlenen dorukların pozları.

	30 dak	45 dak	60 dak	Olası CZTS modları	Olası İkincil Fazlar
Peak1(D)	256.43	259.47	257.91	B (LO)	
Peak2(D)	265.89	268.97	269.20	A	
Peak3(D)	274.03	274.93	277.20	-	ZnS
Peak4(D)	285.19	286.35	286.70	A	
Peak5(D)	293.08	296.29	295.70	E (LO)	Tetragonal-CTS
Peak6(D)	301.30	305.87	303.94	-	Cubic-CTS
Peak7(D)	310.44	316.67	313.67	B (TO)	SnS ₂
Peak8(D)	329.08	330.08	329.90	Disordered KS	
Peak9(D)	338.43	338.37	338.25	A	
Peak10(D)	350.37	350.25	350.51	B (TO)	ZnS
Peak11(D)	363.31	362.16	363.63	E (LO)	
Peak12(D)	377.37	373.08	378.01	B (LO)	
Peak13(D)	404.49	403.52	403.91	-	MoS ₂

Tablo 4.17 Farklı zamanlarda sülfürlenmiş Tip 2 filmlerinin sabitlenmiş Raman spektrumlarında gözlenen piklerin durumları.

	30 dak	45 dak	60 dak	Olası CZTS modları	Olası İkincil Fazlar
Pik1(D)	264.42	262.20	261.56	A	
Pik2(D)	289.81	288.22	287.59	A	
Pik3(D)	311.10	307.11	308.90	B (TO)	
Pik4(D)	339.03	336.38	336.44	A	
Pik5(D)	353.50	354.14	354.36	B (TO)	ZnS
Pik6(D)	369.83	369.35	370.69	B (LO)	
Pik7(D)	-	-	407.17	-	MoS ₂

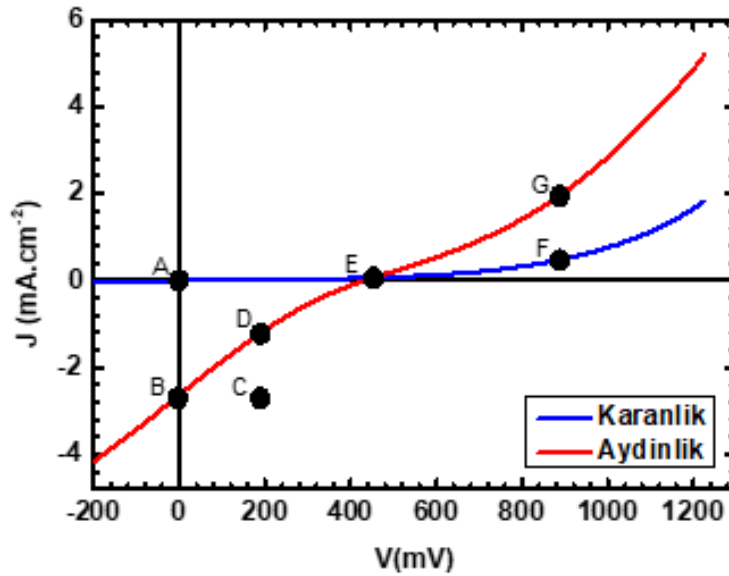
4.2.4. CZTS Güneş Hücresi Karakterizasyonu

4.2.4.1. Elektriksel Karakterizasyon (I-V Ölçümü)

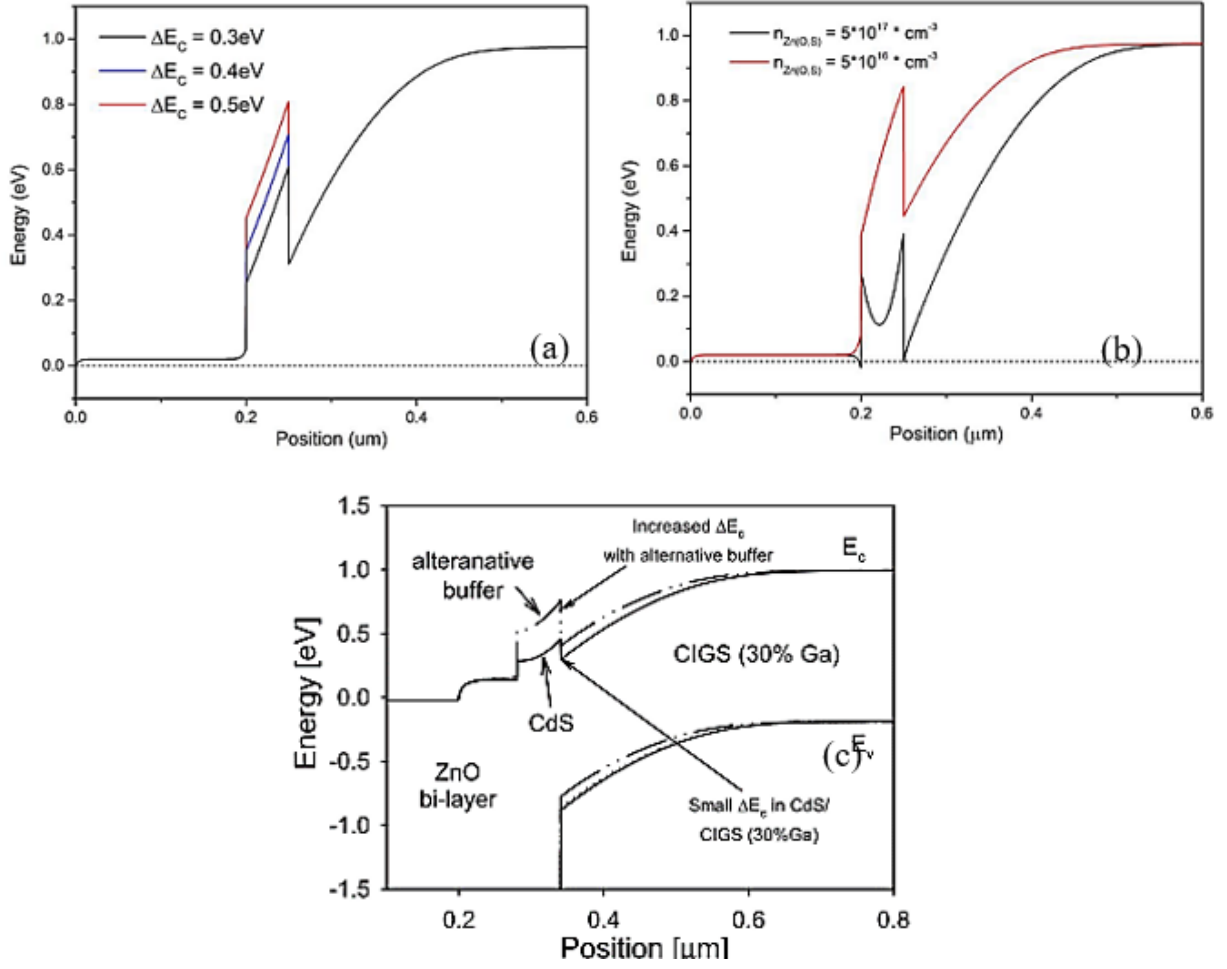
Şekil 4.33'te $X_s = 0.53$ sülfür konsantrasyonuna sahip Zn(O,S) tampon katmanına sahip aygıtlarımızdan birinin karanlık ve aydınlık J-V özelliklerini göstermektedir. Karanlık J-V özellikleri, CZTS soğurucu ve Zn(O,S) tamponu arasında yüksek kaliteli birleşmenin oluşumunu gösterir. Aydınlık J-V karakteristikleri dördüncü çeyrekte ışık tepkisini gösterir. Işık altında J-V eğrisinin kuvvetli değişimi görülebilir, eğri öne eğilme yönünde bir şekil gösterir. Bu çalışmada üretilen CZTS güneş pil aygıtlarında, bu çarpıtmadan ötürü düşük doluluk faktörü (FF) ve kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) gibi sorunlarla karşılaşmaktadır. Açık devre voltajı (V_{oc}) değerleri şimdiye kadar bildirilen en iyi CZTS cihazlarınıninkiyle karşılaştırılabilir ölçüdedir.

J-V değişimi, düşük akım yoğunluğu ve düşük doluluk faktörleri, hetero-elemlerdeki engellerle açıklanabilir (Pudov vd. 2005). Bariyer yüksekliği (Φ), Zn(O,S)/CZTS arayüzündeki Zn(O,S) iletim bandı ile ZnO/Zn(O,S) arayüzündeki elektron fermi seviyesi (E_F) arasındaki mesafe olarak tanımlanır. Tampon ve soğurucu tabaka arasındaki benzerlik, ikincil bir bariyer oluşturur. Bariyer yüksekliği yüksekse, elektron taşınımını kısıtlayabilir ve bu nedenle J-V bozulmasına neden olabilir. CZTS ve Zn(O,S) arasındaki iletim bandı dengesi, Zn(O,S) elektron katkılama yoğunluğu Zn(O,S) ve bant aralığı bariyer yüksekliğini etkileyen başlıca faktörlerdir (Şekil 4.33). Bariyer yüksekliği, CZTS ve Zn(O,S) arasındaki iletim bandı kayması arttıkça artar ve bu da arayüz üzerinden elektron akımının azalmasına neden olur (Şekil 4.33).

(a). Zn(O,S) elektron yoğunluğunun düşük olması da arayüz boyunca yüksek bariyer yüksekliğine neden olur (Şekil 4.33. (b)). Zn(O,S) elektron yoğunluğu daha yüksek olduğunda, E_F iletim bandına daha yakın hale gelir, pozitif yüklü sabit vericilerin miktarı artar ve bu Zn(O,S)'de bant bükülmesine yol açar ve böylece elektronlar için bariyer yüksekliği, CdS ile karşılaştırıldığında, Zn(O,S), geniş band aralığı nedeniyle aynı soğurucu ile daha yüksek bir ΔE_c bariyeri oluşturur (Şekil 4.33 (c)). Zn(O,S) bant aralığının etkisini anlamak için öncelikle karanlık ve aydınlık aydınlatma altındaki Zn(O,S) etkili katkılama yoğunluğundaki değişikliği dikkate almalıyız (Şekil 4.34). Karanlıkta, akseptör benzeri kusurlar, Zn(O,S)'nin baskın n-tipi (verici) katkılamasını telafi etmektedir. Bu akseptör benzeri kusur durumları donör halindeki elektronları yakalar ve iyonize eder, böylece Zn(O,S) 'nin etkili elektron yoğunluğu azalır. Zn(O,S) içerisinde daha fazla negatif alan şarjı olduğundan iletim bandının bükülmesinde azalma olur. Işık altında, elektron-deşik çiftleri Zn(O,S) bant aralığından daha yüksek enerjili fotonlar tarafından üretilir. Alıcı tuzakları fotoğrafta oluşturulan deşikleri yakalar ve etkisiz hale getirir. Üretilen deşiklerin fazlalığı nedeniyle çoğunlukla boş kalırlar. Üretilen elektronlar etkilenmez ve Zn(O,S) serbest elektron yoğunluğunu artırır. Derin donörler iyonize edilir (pozitif yüklüdürler) ve Zn(O,S)'de aşağı band bükülmesine neden olur. Böylece, elektronlar için bariyer yüksekliği azaltılır. Bununla birlikte, Zn(O,S) band aralığı yüksekse (örneğin 3 eV), üretilen elektronların miktarı düşük olur, bu nedenle Zn(O,S) tampon tabakasındaki çoğu serbest elektron, Zn(O,S) içindeki alıcı tuzaklar tarafından tutulur. Bariyer yüksekliği düşük bant aralıklı CdS'ye göre, yüksek enerjili fotonların bulunmaması nedeniyle daha yüksek olacaktır. Bu nedenle, yüksek bant aralığı ile Zn(O,S) için beyaz ışık altında bile bir J-V değişimi gözlemlenebilir.



Şekil 4.33 Zn(O,S) kaplı CZTS hücrelerinde gözlenen tipik J-V değişimi.



Şekil 4.34 a) CZTS ve Zn(O,S) arasındaki iletim bant ofsetinin b) elektron katılma yoğunluğu ve c) Zn(O, S) bant aralığı bariyer yüksekliği üzerindeki etkileri (Kaynak: Pudov vd. 2005).

Şekil 4.33'te gösterilen J-V eğri değişimi aşağıda analiz edilmiştir;

Nokta A (0 V, Karanlık): Net akım sıfır. Foto-akım ve ileri akım yoktur. Sıcaklık derecesine bağlı olarak arayüzdeki potansiyel bariyerin üstesinden gelmek için çoğunluk taşıyıcıların olasılığı olan çok az termiyonik akım vardır.

Nokta B (0 V, Aydınlık): Foto-akım ters bir akımla bloke olmaya başlar. Net akım küçüktür ve B noktasındaki foto-akıma eşittir. Elektronlar için bariyer yüksekliği, Zn(O,S) bant aralığından daha yüksek enerjili fotonlar tarafından üretilen elektron-boşluk çiftleri nedeniyle azaltılır. Zn(O,S) bant aralığı yüksek olduğundan, yüksek enerjili fotonların bulunmaması nedeniyle elektronlar için bariyer yüksekliği hala yüksektir, böylece çoğu serbest elektron derin seviyedeki kusurlarda sıkışır. Bu küçük foto-akımlara neden olur.

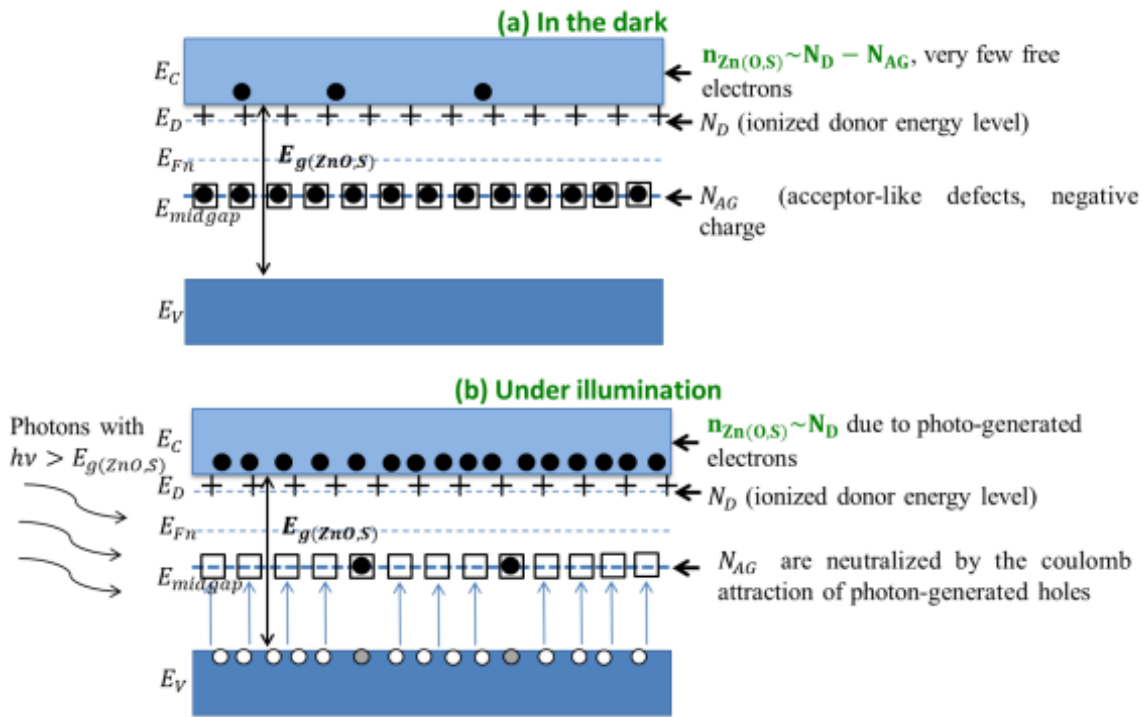
Nokta C and D (190 mV, Aydınlık): Foto-akıma ilave olarak diyot akımı ve şönt akımı da vardır. Bu nedenle, net akım, foto-akım toplama engellendiği için C noktasından D noktasına

doğru aniden düşmektedir. Bu, değişmiş J-V eğrisine yol açar ve cihazın FF'sini önemli ölçüde azaltır.

Nokta E (450 mV, Aydınlık ve Karanlık): I-V geçişi foto-akım bağımlılığı nedeniyle oluşur. Işık altında, foto-akım taşıyıcılarını ayıran net elektrik alan, yerleşik potansiyelde kaybolur. Dahili potansiyel bariyer yüksekliğine (Φ) bağlıdır. Bariyer, fotonlar tarafından üretilen elektron-deşik çiftleri nedeniyle azaldığından, aydınlatma altındaki dahili potansiyel karanlıktan daha düşüktür. Sonuç olarak, karanlık ve aydınlık J-V eğrileri kesişir. Net foto-akım, kesiştiği yerleşik potansiyelde sıfır olur, çünkü foto-akım üretilen taşıyıcıların iki kontağın ikisine de yayılması için eşit bir olasılık vardır.

Nokta F (885 mV, Karanlık): Hücre daha büyük voltaj ile karşılaştığında, elektronlar geçebilir.

Nokta G (885 mV, Aydınlık): Daha büyük voltajda, elektrik alanının yönü ve foto-akım değişir. Bu nedenle, ışık altındaki G noktası ile aynı akıma sahip olması için F noktası için daha fazla gerilim tüketilmelidir.



Şekil 4.35 Karanlık ve aydınlık koşullar altında Zn(O,S) etkili katkılama yoğunluğunda değişiklik (Kaynak: Song, 2013).

4.2.4.2. CZTS Öncülerinde J-V Eğrilerine Sülfürleme Süresi ve Alt Cu Katman Kalınlığı Etkisi

Şekil 4.36 ve Şekil 4.37 sırasıyla Tip 1 ve Tip 2 CZTS soğurucu katmanları kullanarak üretilen güneş hücrelerinin karanlık J-V ve aydınlık J-V eğrilerini göstermektedir. Karışıklığı

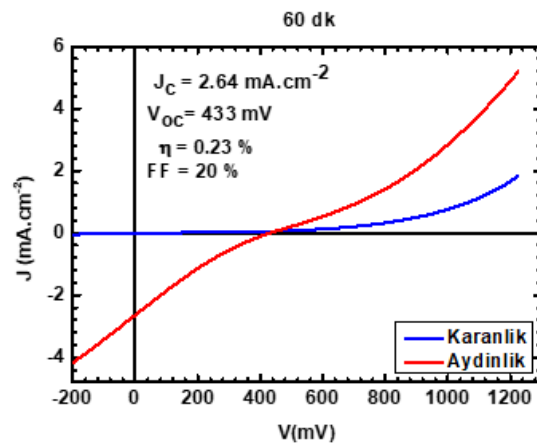
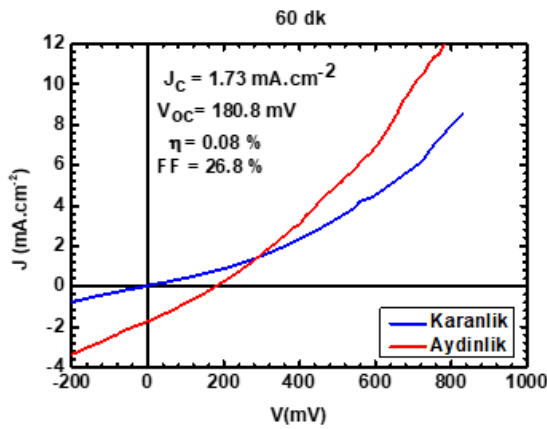
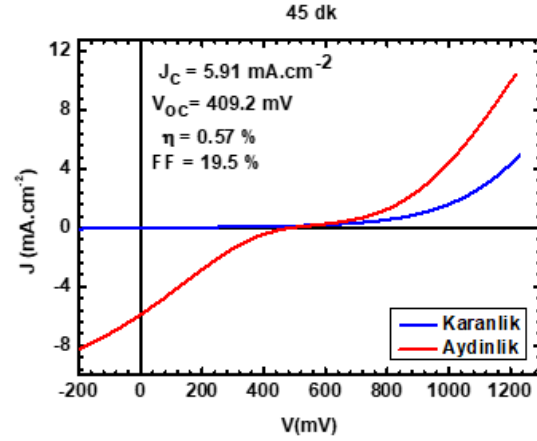
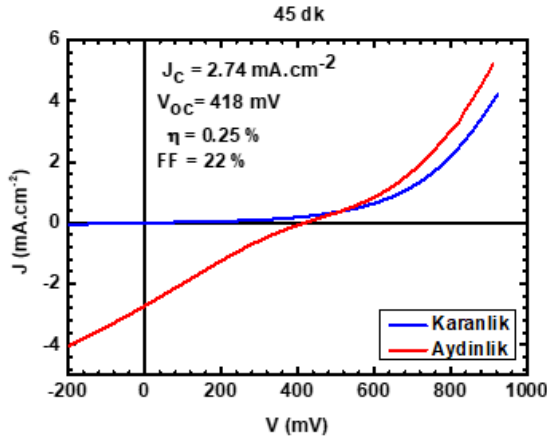
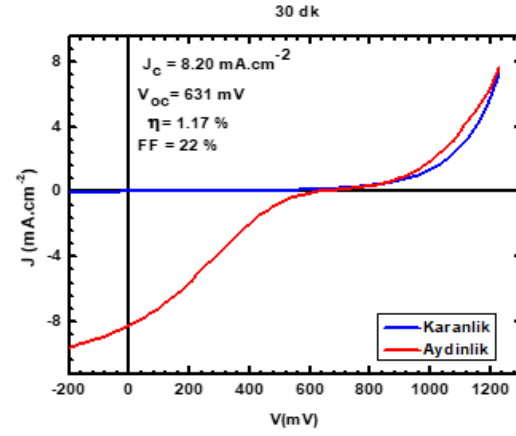
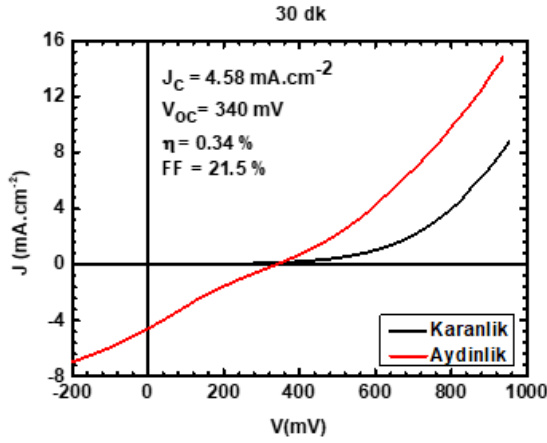
önlemek için, soğurucu tabakalarına göre Tip 1 ve Tip 2 olarak adlandırdık. Grafiklerdeki dakikalar, CZTS soğurucu tabakaların sülfürleme sürelerini temsil etmektedir. Cihaz performanslarının CZTS öncüllerinde hem sülfür süresi hem de alt Cu tabakasının kalınlığına güçlü bir şekilde bağımlı olduklarını gözlemledik. Görülebileceği gibi, kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}) ve verimlilik (η) değerleri, artan sülfür süresi ile azalır. Üstelik, CZTS öncüllerinde alt Cu tabakasının yüksek kalınlığına sahip olan Tip 2 CZTS hücreleri, belirli bir sülfürleme zamanında daha yüksek performans parametrelerine sahiptir.

Yukarıda tartışıldığı gibi, büyük bariyer yüksekliğinden dolayı bozulan foto-akım toplama, azaltılmış doluluk faktörü (FF) ve kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) nedeniyle cihaz performansı üzerinde olumsuz bir etkiye sahiptir. CZTS güneş pillerinin seri direnç (R_s), şönt direnci (R_{sh}), toplu CZTS'deki ikincil fazlar, CZTS düzen seviyesi, taşıyıcı konsantrasyonu ve taşıyıcı hareketliliği gibi kritik faktörler de vardır. Hem karanlık hem de aydınlık J-V özelliklerinden R_s ve R_{sh} çıkarmak için pek çok çalışma bulunmaktadır (Neuschitzer vd. 2015). Aslında, aydınlık J-V ölçümleri, güneş pillerinin elektriksel özelliklerini değerlendirmek için sıklıkla kullanılır. Aydınlık JV ölçümleri, seri ve şönt direncinin, tampon tabaka içindeki ışığa duyarlı kusur durumlarına, yeniden birleşme hızına ve aygıt sıcaklığına bağımlı olması nedeniyle, kayıp parametreler hakkında karanlık ileri J-V özelliklerinden daha güvenilir bilgi sağlayabilir (Chander vd. 2015; Neuschitzer vd. 2015; Sissoko ve Mbodji, 2011). Bununla birlikte, üretilen güneş pillerinin aydınlık J-V eğrileri güçlü bozulma göstermesi nedeniyle, hücrelerin bu kayıp parametrelerini belirlemek için karanlık J-V eğrileri kullanılmıştır (Namin vd. 2012). R_s , birinci çeyrekte yüksek gerilimli olarak karanlık bir J-V eğiminden ve R_{sh} sıfır voltajda karanlık bir J-V eğiminden türetilmiştir (Tablo 4.19).

Tablo 4.18 Tip 1 ve Tip 2'ye sahip öncüllerden büyütülen CZTS soğurucu tabakadan elde edilen en iyi güneş pilleri parametreleri.

	Aygıt	CZTS'nin sülfürleme Süresi (min)	J_{sc} (mA.cm ⁻²)	V_{oc} (mV)	P_{max} (μ W)	Alan (cm ²)	η (%)	FF (%)
Tip 1 Aygıt	A	30	4.58	340.0	49.26	0.147	0.34	21.5
	B	45	2.74	418.0	71.77	0.285	0.25	22.0
	C	60	1.73	180.8	25.18	0.300	0.08	26.8
Tip 2 Aygıt	D	30	8.20	631.0	101.39	0.086	1.17	22.6
	E	45	5.91	490.2	49.80	0.088	0.57	19.5
	F	60	2.64	433.0	33.89	0.148	0.23	20.0

Hem Tip 1 hem de Tip 2 CZTS güneş pilleri için, sülfürleme süresi arttıkça R_s artar ve R_{sh} azalır. R_s , yığın yarıiletkenlerin ve kontakların dirençlerinden kaynaklanmaktadır. İşlem koşulları bu katmanlar için aynı olduğu için Zn(O,S) tampon katmanları, sülfürleme süresi ile R_s 'deki iyileşmeden sorumlu değildir. Örneklerimizin artan R_s , CZTS'nin yüksek dirençliliğine ve Mo/CZTS arayüzünde bir MoS_2 tabakasının oluşumuna bağlanabilir (Mitzi vd. 2011; Scragg vd. 2013).



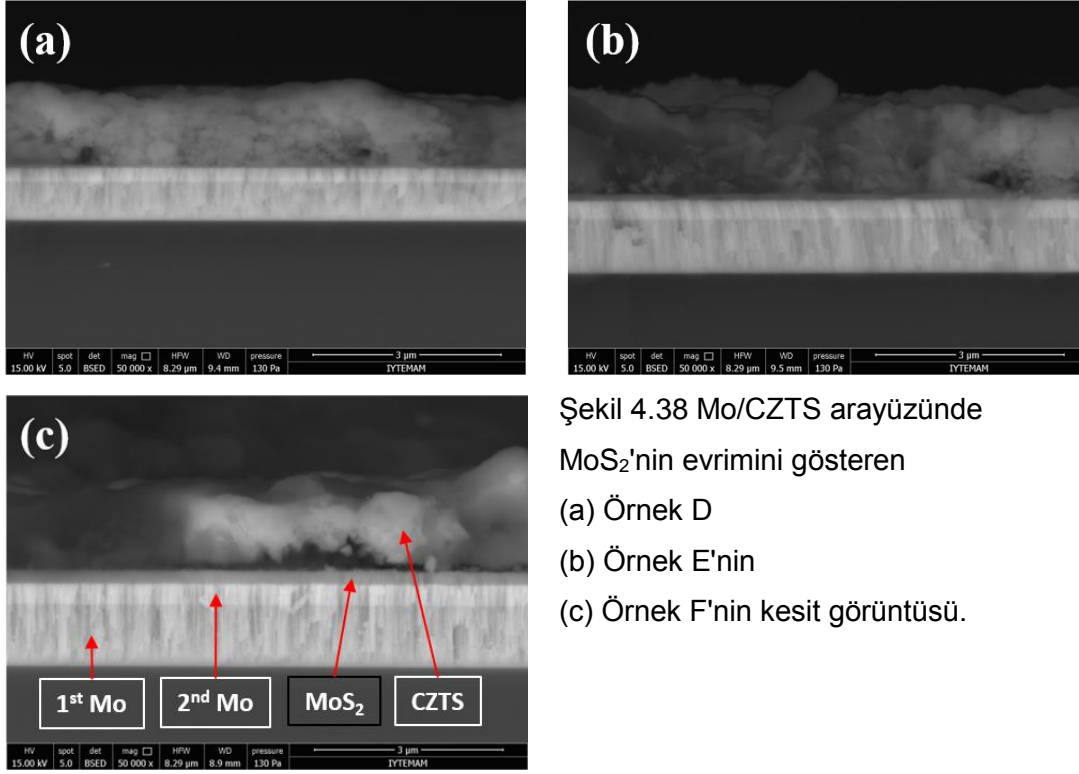
Şekil 4.36 Tip 1 CZTS güneş hücrelerinin J-V Eğrileri

Şekil 4.37 Tip 2 CZTS güneş hücrelerinin J-V Eğrileri

Tablo 4.19 Tip 1 ve Tip 2 cihazların R_{sh} ve R_s eğerleri.

	Aygıt	CZTS'nin Sülfürleme Süresi (dak)	R_{sh} (k Ω)	R_s (Ω)
Tip 1 Aygıt	A	30	61.67	215.56
	B	45	14.73	246.98
	C	60	0.83	333.33
Tip 2 Aygıt	D	30	163.06	198.21
	E	45	54.69	701.28
	F	60	0.66	1225.16

MoS₂ oluşumu, CZTS/Mo veya S kazanılan CZTS sülfürleme işlemi sırasında (Barkhouse vd. 2012; S Schorr, 2007) meydana gelebilir. MoS₂, 1.29 eV'lik düşük bant aralığına sahip dolaylı yarı iletken olduğundan, CZTS güneş pillerinin V_{oc} değerini azaltır (Shin vd. 2012). CZTS/Mo ayrışma reaksiyonları Scragg ve ark. tarafından açıklanmıştır (Scragg vd. 2012). CZTS/Mo arayüzünde ayrışma ikincil fazların (SnS, Cu₂S, ZnS) oluşmasıyla rekombinasyonu artırabilir. Mo/CZTS arayüzünde ayrılan bu ikincil fazlar potansiyel olarak CZTS cihazında V_{oc} , J_{sc} ve FF kayıplarına neden olur. Daha düşük bant aralığına sahip ikincil fazlar V_{oc} ve FF'yi azaltabilirken, daha yüksek bant aralığı ile ikincil fazlar J_{sc} ve FF'yi düşürebilir. İkincil faz oluşumunun yanı sıra, aşırı kalın bir MoS₂ tabakası elektrik kontağını bozabilir ve R_s 'i artırır. Sülfürleme süresi boyunca MoS₂ ara yüzey tabakasının oluşumunu ve evrimini göstermek için, Tip 2 örneklerinin SEM kesit görüntüleri Şekil 4.38'de verilmiştir. Sırasıyla 30, 45 ve 60 dak sülfürasyon süreleri için MoS₂ fazının kalınlığı sırasıyla 59, 126 ve 225 nm'dir. Bu durum ise, yüksek sıcaklıktaki (550 °C) daha uzun süre sülfürleşmenin MoS₂ oluşumunu tetiklediğini göstermektedir. Ayrıca, elementlerin difüzyonundan ve CZTS filmlerinin ayrışmasından kaynaklanan boşluklar CZTS/Mo arayüzünün yakınında gözlenmiştir. Yüksek sülfürizasyon süresinde, boşlukların yüksek miktarda oluşuna bağlı olarak CZTS'nin MoS₂ üzerinde tutunmasının azalması görülür. Bu boşluklar, yeniden birleşme merkezleri gibi davranabilir ve düşük J_{sc} ve V_{oc} ye sebep olabilir. Dahası, paralel yollar olarak davranabilir ve şönt direncini düşürebilirler (Liu vd. 2015). Bu, düşük sülfürleme süresinin, düşük kalınlığa sahip ve boşluk oluşumunu sınırlayan MoS₂ tabakasını elde etmek için elverişli olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.38 Mo/CZTS arayüzünde MoS₂'nin evrimini gösteren (a) Örnek D (b) Örnek E'nin (c) Örnek F'nin kesit görüntüsü.

Mo/CZTS arayüzünde MoS₂ varlığı esas olarak güneş hücresinin R_s'ini artırsa da, bu fazın Tip 1 hücrelerinin J_{sc} değerlerinde Tip 2 hücrelerle karşılaştırıldığında önemli bir etkisi olmamalıdır. Düşük J_s'nin en muhtemel nedeni, CZTS soğurucu tabakasında bulunan şönt direncini de azaltan kusur ve/veya saf olmayan fazlardır.

Cu_{Zn} ve Zn_{Cu} antisit kusurlarına bağlı olarak, Raman spektroskopisi analizlerinde Sn'ye komşu Cu'nun kalınlığına bağlı olarak sıralama seviyesindeki değişim gözlenmiştir. Timmo ve arkadaşları, iyileştirilmiş öncülün CZTS'nin bant aralığını arttırdığını ve V_{oc}'nin güçlenmesine neden olduğunu önermektedir. (Timmo vd. 2016). Band aralığı enerjisindeki ΔE_g'deki değişimi, ideal bir güneş pili için V_{oc}'daki değişim takip eder (Krämmer vd. 2015). Ek olarak yüksek antisit bozukluğu yoğunlukları (Cu_{Zn}, Zn_{Cu}) bant gerilmesine yol açarak V_{oc}'nin azalmasına neden olur (Gokmen vd.2013). Cu₂ZnSnSe₄ (Rey vd. 2016) ve Cu₂ZnSn(S,Se)₄ (Krämmer vd. 2015) için Cu-Zn sıralamasının artması nedeniyle V_{oc}'nin düzelmesi de gözlenmiştir. Bu çalışmalara göre, Tip 2 cihazlar için V_{oc}'nin geliştirilmesinin örneklerin farklılaştırılmış olan sıralamasına da atfedilebiliriz. Tüm örnekler arasında, en yüksek V_{oc} değeri, CZTS'deki en yüksek düzeni olan Örnek D için elde edilmiştir.

Güneş hücre performansının en önemli kısıtlamasından biri, ikincil fazların varlığından kaynaklanmaktadır. Sülfürleme süresinin artmasından dolayı bozulan güneş hücresi verimlilikleri, CZTS soğurucu katman karakterizasyonu sırasında tespit edilen fazlar ile açıklanabilir.

Tip 1 yapıları CZTS filmler için XRD ve Raman analizleri ile mümkün olan ZnS ve CTS fazlarının varlığı tespit edilmiştir. ZnS'nin varlığı, yüksek bant aralığı (3.6 eV) nedeniyle CZTS'de yalıtımlı bölgeleri verebilir. V_{oc} 'yi etkilemez, ancak düşük iletkenliği nedeniyle seri direncinde bir artışa neden olabilir. ZnS ayrımları hem aktif alanı düşürebilir hem de soğurucuda akım iletimini engelleyebilir, hücre performansını düşürebilir. CZTS ve ZnS (Bao, 2014) arasındaki ara yüzeylerde hem iletkenlik hem de değerlik bantları için (0.8 eV'nin üstünde) büyük artışlar gözlenmiştir. Böyle yüksek bir bariyer, foto-uyarılan taşıyıcıların (elektronların) akışını bloke edebilir, foto akımını düşürebilir ve çoğunluk taşıyıcıların (boşlukların) akışını bloke edebilir (Bao, 2014). Öte yandan, bu yüksek bariyer arayüz yeniden birleşmeyi azaltabilir. Metalik karaktere sahip p-tipi bir yarı iletken olan Cu_2SnS_3 (CTS), CZTS ile katı bir çözeltili oluşturarak E_g 'yi düşürebilir ve iletkenliğini artırabilir. CTS/CZTS arayüzünün bant hizalanması için uçurum konformasyonu oluşur, CTS'nin CBM ve VBM'leri CZTS'nin yasak enerji bölgesinde bulunur (Bao, 2014). Hem azınlık hem de çoğunluk taşıyıcılar, küçük bant aralığı nedeniyle CTS'ye akar, böylece hem I_{sc} hem de V_{oc} 'u düşürerek bir yeniden birleşme merkezi işlevi görür. Tip 1 örneklerinin SEM analizlerinde gözlenen kalay disülfid (SnS_2), 2.2 eV'lik bir doğrudan bant açısı ile n-tipi bir yarıiletken. Bu ikincil faz, bir yalıtkan olarak görev yapabilir, eğer daha büyük miktarlarda mevcutsa, taşıyıcının toplanmasını önleyen ve dolun faktörünü düşüren CZTS'nin ters polaritesine sahip ikinci bir diyot da oluşturmak mümkündür.

Tip 1 ve Tip 2 CZTS filmlerinde sırasıyla SnO_2 ve ZnO fazlarının varlığı gözlemlenmiştir. Bu oksitler, tanecik sınırlarında yer yer bulunmuştur. Gerçekten, tanecik sınırlarında bulunan SnO_2 fazının pasif tane sınır yeniden birleşme sahaları olduğu düşünülür ve bu nedenle SnO_2 varlığı yüksek cihaz performansı ile ilişkilendirilmiştir (Ge vd. 2016; Sardashti vd. 2015). CZTSSe soğurucu tabaka için SnO_2 ve CZTSSe arasındaki 1.9-2.1 eV VBO bulundu (Sardashti vd. 2015). Bu büyük VBO, deşik taşımacılığına sağlam bir bariyer sağlayabilir ve böylece arayüzdeki elektron-deşik yeniden birleşmesini en aza indirebilir. Başka bir çalışmada, biri tanesi nanometre kalınlığında tanelerarası bir oksit tabakası, diğeri ise taneler arası faz içermeyen kristal-kristal ara yüzeye sahip iki tür tane sınırı gözlemlenmiştir (Kim vd. 2016). Kristal-kristal ara yüzü tanecik sınırı için Se'nin Cu_2ZnSn (Se_3O) oluşturmak üzere oksijenin yerini aldığı gözlenmiştir. Cu_2ZnSn (Se_3O) oluşumu, deşik taşımacılığına sağlam bir bariyer sağlamakta ve tanecik sınırlarında elektron-deşik rekombinasyonunu asgariye indirirken, taneler arası oksit tabakalarının oluşumu aktif bir taşıyıcı üretim tabakası olarak işlev göremeyecek ve bastırılmalıdır (Kim vd. 2016). Oksijen ikamesinde kritik bir değer olduğunu, ve bu değer aşıldığında, taneler arası oksit fazlarının miktarının arttığını düşünmekteyiz. Bu oksit fazlarının bant genişliklerinin büyük ($E_g(ZnO)=3.2$ eV, $E_g(SnO_2)=3.8$ eV) olması nedeniyle, bu oksitlerin varlığı CZTS'de yalıtkan bölgeleri oluşturabilir ve soğurucuda akım

iletimini engelleyerek aygıtın performansını düşürebilir. Dahası, bu oksitlerin yüksek miktarı, yüksek yoğunluklu antisit bozukluğuna yol açar ve böylece V_{oc} 'nin azalmasına neden olur. Buna ek olarak, SnO_2 'nin varlığı yüksek bir bariyer (CZTSe için 0.6-0.8 eV) sağlayabilir ve böyle yüksek bir bariyer, foto-eksitasyon taşıyıcıların (elektronların) akışını bloke edebilir.

CZTS soğurucularında bulunan tüm bu aşamalar, CZTS öncüllerinde alt Cu tabakasının kalınlığının hücre performanslarını nasıl etkilediğini açıklamaktadır. Metalik öncüllerde Sn katmanına bitişik kalın Cu katmanına sahip Tip 2 soğurucu katmanlar için daha az ikincil fazlı ve tam CZTS oluşumu daha iyi hücre performansı sağlar. Bu fazlar arasında, artan sülfürleme zamanı ile oluşum ve evrim sadece MoS_2 , ZnO ve SnO_2 fazları için gözlemlenir. Bu nedenle, artan sülfürizasyon süresiyle aygıt performanslarının bozulması, tip 1 cihazlar için MoS_2 ve SnO_2 fazlarının oluşumuna ve evrimleşmesine, artan sülfür süresi olan Tip 2 cihazlara MoS_2 ve ZnO evrimine atfedilir. Artan sülfürleme zamanı ile J_{sc} 'nin azaltılması, ZnO ve SnO_2 fazlarının evriminden çıkan sonuçlar olabilir ve artan sülfürleme zamanı ile V_{oc} 'nin azaltılması, MoS_2 ve boşlukların evrimi sonucunda olabilir. EDX, XRD ve Raman analizlerinde olduğu gibi, J-V sonuçları da CZTS Tip 2 yapısının ve 30 dak sülfürlemenin daha iyi güneş hücresi performanslarının elde edilmesinin uygunluğunu teyit etmektedir.

BÖLÜM 5

CdS TAMPON KATMANLI MİKNATİSAL SAÇTIRILMIŞ $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ TABANLI İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİNİN X-İŞİNİ FOTOELEKTRON SPEKTROSKOPİSİ ANALİZİ

5.1. Deneysel Çalışmalar

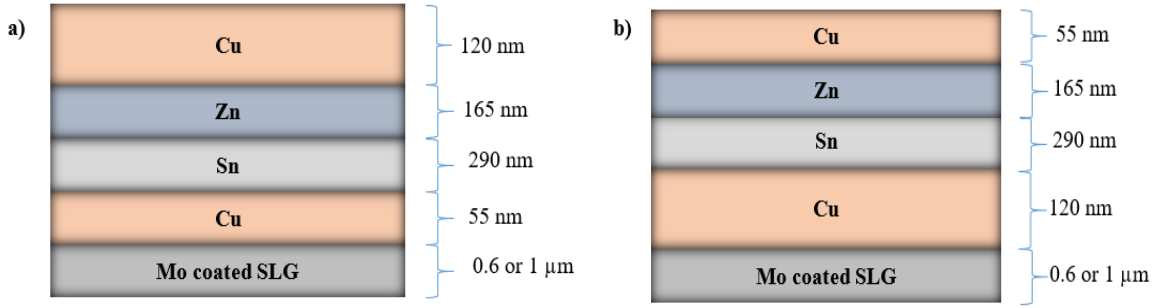
5.1.1. CZTS Soğurucu Tabaka

Bu çalışmada, CZTS ince filmlerin büyütülmesi iki aşamalı bir işlemle gerçekleştirilmiştir. İlk olarak, Cu/Zn/Sn metal öncül (CZT) mıknatıssal saçtırma yöntemi ile büyütülmüş, daha sonra bu CZT metalik öncül sülfür atmosferi altında ısıl işleme tabi tutularak CZTS yapısına dönüştürülmüştür.

5.1.1.1. Metalik Öncül Katmanın Büyütülmesi

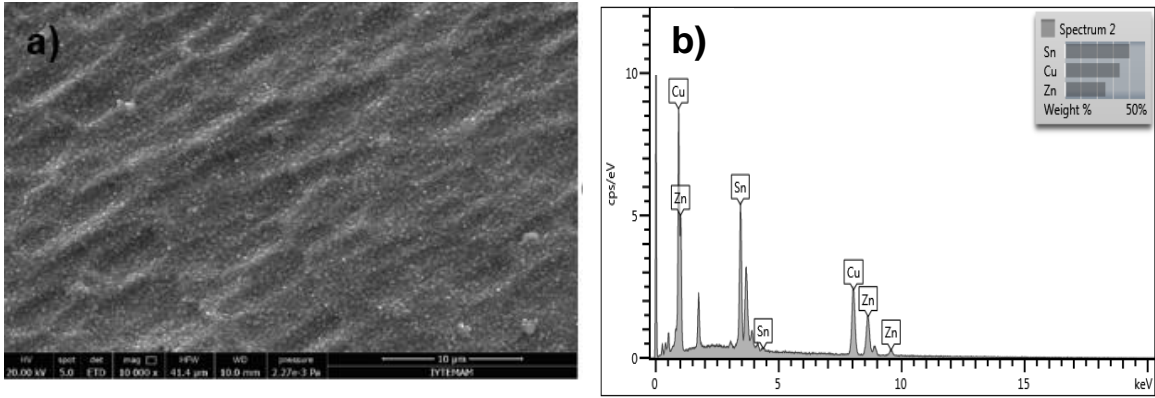
Büyütmenin ilk aşamasında sırasıyla Cu (%99.999), Zn (%99.99) ve Sn (%99.999) metalik öncülleri, 1 μm Mo kaplı soda kireç camı (SLG) alttaşların üzerine mıknatıssal saçtırma tekniği ile oda sıcaklığında büyütülmüştür. Mo kaplama parametreleri Bölüm 4'de verilen parametreler ile aynıdır. Bakır, Çinko ve Kalay metalik öncülerin biriktirilmesi için Şekil Şekil 3.1'de verilen dört hedefli DC mıknatıssal saçtırma sistemi kullanılmıştır. Kaplama sırasında bölüm 3'te verilen basınç ve güç parametreleri kullanılmıştır. İstenilen kompozisyon ve alttaş üzerine iyi yapışma özelliklerine sahip metalik öncüller elde etmek için, uygun Ar basıncı ve hedef saçtırma gücü optimize edilmiştir. Sırasıyla 175, 165 ve 290 nm kalınlığında Cu, Sn ve Zn katmanları kullanılarak toplamda 630 nm kalınlığında metalik öncül katman büyütülmüştür.

İki tip istifleme sırası kullanılmıştır (Şekil 5.1 (a)-(b)). Tip I istifleme sırası SLG/Mo/Cu (55 nm)/Sn/Zn/Cu (120 nm) ve Tip II istifleme sırası ise SLG/Mo/Cu (120 nm)/Sn/Zn/Cu (55 nm)'dir. Bu istifleme sırasını seçmek için birçok neden vardır; i) Cu elementinin tabandan üst tabakaya kolayca difüzyonu nedeni ile orta katman olarak büyütülen Zn katmanının Cu'nun difüzyonuyla sonuçlanan boşlukların oluşmasını önleyebilecek olması, ii) düşük erime noktasına (231.93 °C) sahip Sn elementinin kolayca buharlaşması nedeniyle ardışık olarak kaplanan Cu ve Sn katmanlarının oda sıcaklığında Cu-Sn alaşım oluşturmasını sağlayarak Sn kaybını önlemek, iii) Zn elementinin kolayca uçuculuğu nedeniyle orta katman olarak Zn tabakasının kaplanmasının yüzeyde oluşabilecek ZnS fazının önlenmesi.



Şekil 5.1 a) Tip I ve b) Tip II metalik öncül istifleme sırası.

Şekil 5.2 (a)-(b) sülfürleme öncesinde sırasıyla CZT metalik öncülün SEM görüntüsünü ve EDX sonuçlarını göstermektedir. CZT film, yüzeyinde yükseklik bakımından bazı farklılıklar olmasına rağmen, genellikle aynı boyutta parçacıkları içermektedir. Ayrıca CZT yüzeyinde herhangi bir boşlukla karşılaşılmağıdır. EDX analizi, sırasıyla %42.5, %30.65 ve %26.85 oranlarında Cu, Zn ve Sn elementlerinin varlığını göstermiştir. CZT metalik öncü Cu bakımından zayıf ve Zn bakımından zengin bileşime sahip olup Cu/(Zn+Sn) ve Zn/Sn oranı sırasıyla 0.74 ve 1.14'dür.



Şekil 5.2 a) CZT metalik öncülün SEM görüntüsü ve b) CZT metalik öncülün EDX sonucu.

5.1.1.2. Metalik Öncüllerin Sülfürlenmesi

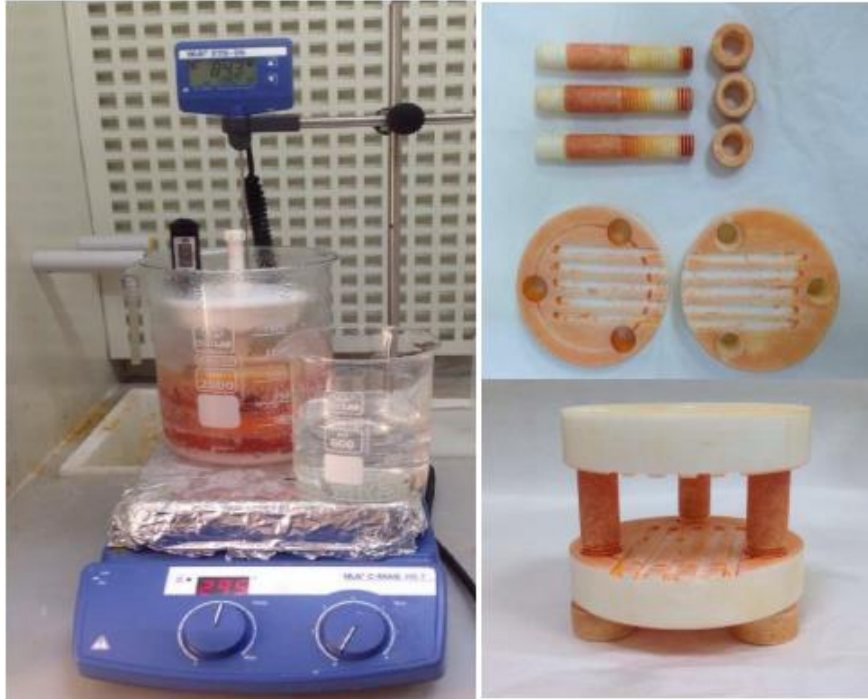
P-tipi CZTS soğurucu katmanlarını elde edebilmek için CZT metalik öncüller sülfür buharı ve Ar ortamında tavlannmıştır. Sülfürleme, fırın içerisinde bulunan kuartz cam tüpün içerisinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3 (a)) Sülfürleme işlemi için üstü açık iki adet grafit kutu kullanılmıştır. 600 mg sülfür tozu (%99.98) grafit kutunun içinde fırının kenarına, CZT öncü maddesi diğer grafit kutuyla birlikte fırının merkezine yerleştirilmiştir. Taşıyıcı gaz olarak 100

sccm Ar gazının kuartz tüpün içine akışı sağlanmıştır. Sülfürleme işlemi sırasında basınç, atmosfer basıncında sahip tutulmuştur. Fırın sıcaklığı 5 dakika içinde 270 °C'ye ulaşmış ve 3 dakika boyunca bu değerde kalmıştır. Sonrasında ise 5 dakika içerisinde 550 °C'ye yükseltilmiştir.

5.1.2. CdS Tampon Katman Üretimi

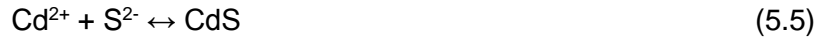
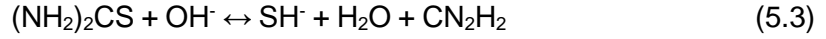
CdS ince filmleri, alttaş üzerine kimyasal banyo depolaması (CBD) tekniği ile kaplanmıştır. Soda kireci cam alttaşlar sırasıyla aseton, etanol ve damıtılmış su içinde ultrasonifikasyon ile temizlendi ve daha sonra bir azot akımı altında kurutuldu. Banyo çözeltisi, 1.2 ml 0.5 M kadmiyum asetat ($\text{Cd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$), 6 ml 2M amonyum asetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{CO}_2$), 7 ml 0.5 M tiyoüre SC (NH_2)₂ ve 12 ml 14.4 M (25% NH_3 çözeltisi) amonyum hidroksit (NH_4OH) ve 270 ml de-iyonize su içermektedir.

Kadmiyum asetat ve tiyoüre, kadmiyum ve kükürt kaynakları olarak kullanılır. NH_3 , metal hidroksit çökmesini önlemek için bir kompleks yapıcı madde olarak bir role sahiptir. Aynı zamanda CdS'nin büyüme oranını da etkiler. İyonların salınmasını kontrol etmek ve yavaş birikim oranı elde etmek için, amonyum asetat bir tampon çözelti olarak kullanılır. Şekil 5.3 CBD sistemini göstermektedir. Sistemde iki farklı boyutta beher kullanılmıştır. Büyük olanı su banyosu için, küçük olanı kimyasal kaplama yapmak için kullanılmıştır.



Şekil 5.3 Kimyasal banyo kaplama sistemi.

Büyük beher 85 °C sıcaklığa ulaştığında, 270 ml deiyonize su içeren küçük beher içine konu ve termal dengeye ulaşana kadar bekletildi. Termal denge 85 °C'de sağlandığında cam yüzeyler suyun içine daldırıldı. Su ve alttaş sistemi 85 °C'ye ulaştıktan sonra sırasıyla kadmiyum asetat, amonyum asetat ve amonyum hidroksit behere ilave edildi. CdS ince film oluşumu için gerçekleşen reaksiyon işlemi aşağıdaki gibi düşünülmektedir;



Bu aşamada Cd^{2+} iyonları cam alttaşların yüzeyinde soğurulmuşlardır (denk. 5.2). Sistem istenilen sıcaklığa (85 °C) ısıtılır ısıtılmaz, tiyüre behere ilave edilerek kaplama işlemi başlatılmıştır. Denklem 5.3 ve 5.4, OH konsantrasyonu ve sıcaklığı için gerekli olan tiourea ayrışmasını temsil etmektedir. Yüksek OH konsantrasyonu, tiourea'nın ayrışmasını kolaylaştırır (Fernando vd. 2015). Kaplama sırasında, katyon (Cd^{2+}) kaplı cam alttaşlar anyonik S^{2-} iyonları soğurulmuştur (denk. 5.5). Kaplama sırasında banyo çözeltisi manyetik karıştırıcı yardımıyla sabit hızda karıştırılarak çözeltinin pH değerinin 9 ile 10 arasında bir değerde olması sağlanmıştır. Filmler 15 dakika süreyle 85 °C'de bırakılmıştır. Büyütme işleminden sonra, alttaşlar önce CdS çökelti veya reaksiyona girmemiş sülfür iyonlarını örnek üzerinden kaldırmak için 60 °C sıcaklıkta deiyonize su ile durulandı ve daha sonra oda sıcaklığında deiyonize su ile durulandı ve havada kurutuldu. Şekil 5.4'deki CdS filmler film kalınlığına bağlı olarak sarı renkte (ince) veya turuncu (kalın) renkte olup cam yüzeylere iyi yapışmış şekilde kaplanmıştır.



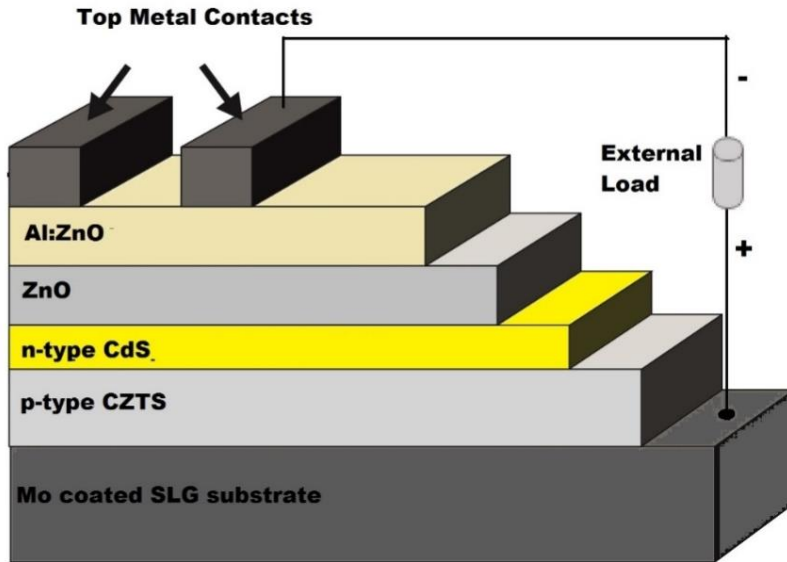
Şekil 5.4 CdS kaplı cam yüzeyler sarı olan (solda) ince ve turuncu (sağda) kalın filmidir.

5.1.3. ZnO Pencere Takabasının Büyütülmesi

40 nm kalınlığa sahip ZnO katmanları, Şekil 4.1.'de gösterilen RF miknatıssal saçtırma sistemi kullanılarak oda sıcaklığında CdS tampon katmanları üzerine biriktirildi. ZnO katmanlarını imal etmek için 2 inç çaplı ZnO (%99.99) hedef kullanıldı. N-tipi ZnO tabakası 80 sccm gaz akışı ile saf argon ortamında biriktirildi. Ön-saçtırma, kaplamadan önce 5 dakika boyunca gerçekleştirildi, daha sonra hedef önündeki kapak açılarak alttaş üzerine büyütme işlemi başlatıldı. Büyütme sırasında kullanılan parametreler; 3×10^{-6} Torr'luk bir taban basıncı, 8.4×10^{-3} Torr'luk bir çalışma basıncı, 50 W'luk RF gücü ve hedef -alt tabaka mesafesi 9 cm'dir.

5.1.4. Al:ZnO (AZO) Optiksel Geçirgen ve Elektriksel İletken Oksit Tabakasının Büyütülmesi

Al katkılı ZnO, n-tipi bir yarıiletken olup, bu çalışmada optiksel geçirgen ve elektriksel iletken oksit tabakası olarak kullanılmıştır. Tek ve %2 Al katkılı ZnO (Al-ZnO) hedefli RF miknatıssal saçtırma sistemi, yaklaşık 250-300 nm kalınlığında AZO şeffaf oksit katmanı kaplamak için kullanıldı. Sistemin taban basıncı 1.8×10^{-6} Torr ve çalışma basıncı 5.7×10^{-3} Torr idi. Şekil 4.2. AZO kaplama için kullanılan miknatıssal saçtırma sistemini göstermektedir. Kaplamada 50W RF gücü ve 50 sccm Ar gazı kullanılmıştır. Şekil 5.5, bu çalışmada kullanılan CZTS güneş hücre yapısını göstermektedir.



Şekil 5.5 CZTS ince film güneş hücre yapısı

5.2. Sonuçlar

5.2.1. Soğurucu Katman Karakterizasyonu

Bu çalışmada CZTS ince filmler, CZT metalik öncüllerin miknatıssal saçtırma tekniği ile kaplanıp ve ardından sülfürlenmesiyle elde edilmiştir. Kullanılan kaplama yöntemi her bir katmanın kalınlığını ayarlama imkânı sağladığı için elverişli bir yöntemdir. Her bir elementin kalınlığının kontrol edilebilmesi içerik oranlarının kolayca belirlenebilmesini sağlamaktadır. 630 nm kalınlığındaki CZT metal öncü maddesi, Mo kaplanmış SLG altlığın üzerine alttan üste doğru SLG/Mo/Cu/Sn/Zn/Cu sırasını takip ederek büyütülmüştür. Cu katmanı kalınlığı açısından iki farklı kaplama şekli kullanılmıştır. Tip I kaplamada SLG/Mo/Cu(55 nm)/Sn/Zn/Cu(120 nm) sıralaması, tip II kaplamada SLG/Mo/Cu(120 nm)/Sn/Zn/Cu(55 nm) sıralaması takip edilmiştir. Bu sıralamanın seçilmesinin birçok nedeni vardır; i) ortadaki Zn katmanı Cu difüzyonunu engelleyerek boşlukların oluşmasını engellemek, ii) düşük erime noktasına sahip olan Sn elementinin kaybını engellemek, iii) Zn elementinin kolay buharlaşması nedeniyle orta katman olarak kaplanan Zn katmanı sayesinde yüzeyde ZnS oluşumunu engellemektir. Bu çalışmada kullanılan bütün CZTS filmleri deneysel çalışmalar kısmında bahsedildiği gibi 550 °C'de fakat farklı süreler boyunca sülfürlenmiştir.

Tablo 5.1 CZTS örneklerinin sülfürleme parametreleri. Tip I ve Tip II sırasıyla, SLG/Mo/Cu(55 nm)/Sn/Zn/Cu(120 nm) ve SLG/Mo/Cu(120 nm)/Sn/Zn/Cu(55 nm) dizilimini temsil eder.

Örnek	Dizilim	Sülfürleme Sıcaklığı (°C)	Sülfürleme Zamanı (min)
A	Tip I	550	30
B	Tip I	550	45
C	Tip I	550	60
D	Tip II	550	45
E	Tip II	550	45
F	Tip II	550	45
G	Tip II	550	45

Isı uygulamasının uzunluğu ve sıcaklık değeri oldukça önemlidir çünkü uygulama sırasında sıvı faz oluşumu, topaklanmaya, eriyen filmin birikmesine ve faz ayrışmasına neden olabilir. Tanecik oluşturabilmek için yüksek ısıda sülfürleme (>500 °C) tercih edilmektedir. Fakat sülfürleme işleminin yüksek sıcaklıkta yapılması Zn ve Sn elementlerinin bozunmasına ve buharlaşmasına neden olabilir (Olgar vd. 2017). Birçok sülfürleme sıcaklığı daha önce test edilmiş olsa da bu çalışmada 550 °C sıcaklık kullanılarak sülfürleme yapılmıştır. CZTS büyütme işleminin nasıl ilerlediğini görebilmek adına 30, 45 ve 60 dakika olmak üzere üç farklı sülfürleme süresi denenmiştir. Tip I sırasına sahip CZTS filmlerin karakterizasyonu yapıldıktan

sonra en uygun sürenin 45 dakika olduğu anlaşılmış ve bu yüzden Tip II filmlerin sülfürleme süresi 45 dakika olarak sabit tutulmuştur. Tablo 5.1., herbir örneğin sıralama tipini ve sülfürleme parametrelerini göstermektedir.

5.2.1.1. XRD Analizleri

X-ışını kırılma tekniği, incelenen örneğin geniş bir kısmı hakkında bilgi verir ve doğruluk oranı %10'dur. CZTS yapısı Cu_2SnS_3 ve ZnS arasındaki katı hal reaksiyonuyla oluşmaktadır. ZnS, Cu_2SnS_3 ve CZTS benzer kristal yapılara sahip olduğundan bir örnekteki bulunma oranlarını yalnızca XRD tekniğiyle belirlemek zordur (Olgar vd. 2017). Cu_{2-x} saçılma pikleri CZTS'den farklı olduğundan, bu faz XRD kullanılarak kolayca ortaya çıkarılabilir. Bakıra bağlı ikincil fazlar KCN kimyasalının kullanılmasıyla ortadan kaldırılabilir. Bu ikincil fazlar CZTS soğurucular için önemli bir problem olarak görülmemektedir. Ayrıca SnS, SnS_2 ve Sn_2S_3 fazlarını XRD ile belirlemek mümkündür. Bu fazlar CZTS filmi Sn bakımından zengin bir içeriğe sahip olduğunda oluşur (Fernandes vd., 2011). $\text{Cu}_x\text{SnS}_{x+1}$ fazları; tetragonal- Cu_2SnS_3 , kübik- Cu_2SnS_3 , ortorombik- Cu_3SnS_4 şeklinde ortaya çıkar.

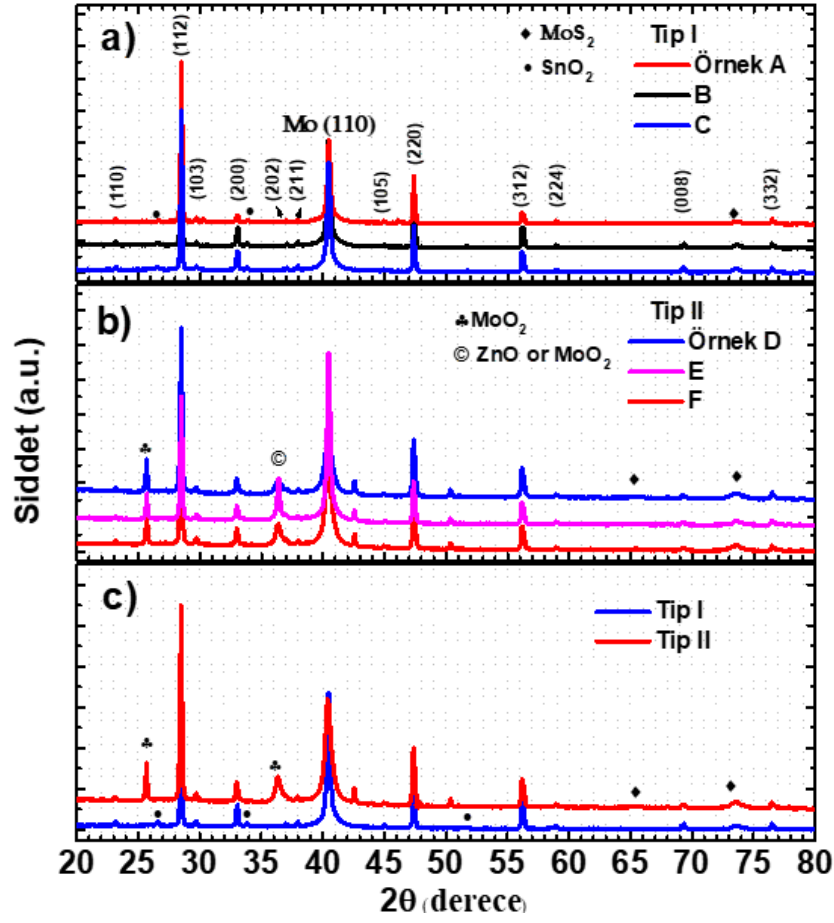
Bu yapılar arasında yalnızca ortorombik- Cu_3SnS_4 XRD tekniğiyle tanımlanabilir. Çünkü kübik ve tetragonal fazlar CZTS ve ZnS ile benzer birim hücre boyutlarına sahiptir. Şekil 5.6 (a), (b) ve (c) sırasıyla Tip I, Tip II ve hem Tip I hem de Tip II sıralamalarına sahip CZTS filmlerin XRD yapılarını göstermektedir. Şekil 5.6 (c), 550 °C' de 45 dakika boyunca sülfürlenmiş Tip I ve Tip II sıralamasına sahip iki örneği karşılaştırmaktadır. CZTS ile ilişkili maksimum değerler Tablo 5.2'de listelenmiştir. Tip I örnekleri farklı sürelerde sülfürlenmiş olsalar da XRD sonuçları oldukça benzerdir. Tip II örnekleri aynı üretim parametrelerine sahip oldukları için bu örnekler de aynı XRD sonuçlarına sahiptir. Bu durum CZTS filmlerin tekrarlanabilirliğini kanıtlamaktadır.

Hem Tip I hem de Tip II CZTS ince filmleri, kesterit CZTS (JCPDS 26-0575), Cu_2SnS_3 (JCPDS 027-0198) ya da ZnS (JCPDS 05-0566) karakteristik piklerini 28.50°, 32.99°, 47.33°, 56.17° ve 58.97°'de gösterirler. Fakat 37.0° (Alvarez vd. 2016), 29.67°, 37.96°, 44.99°, 58.97°, 69.23° ve 76.44° (JCPDS 026-0575) değerlerindeki pikler yalnızca CZTS yapısına işaret eder. Bu pikler incelenen filmlerin CZTS yapısını içerdiğinin kanıtıdır (Tablo 5.2'de gösterildiği gibi). Filmler, kesterit CZTS yapısının karakteristik piklerini içeriyor olsalar bile ZnS veya Cu_2SnS_3 ikincil fazların oluşmadığı söylenemez. CZTS, Zn ve Cu_2SnS_3 yapılarını bir karışımını gözlemlenmesi mümkündür (Cheng vd. 2011). Cu_2S yapısına ait XRD piki (45.8°) hiçbir örnekte gözlemlenmemiştir.

XRD duyarlılığı da göz önüne alınarak en belirgin karakteristik piklerinin XRD sonuçlarında görülmemesi nedeniyle, Cu_2S (45.8°) (Cheng vd. 2011), CuS (31.8°) (Cheng vd. 2011), SnS (31.53°) (JCPDS 039-0354), SnS_2 (15.02°) (JCPDS 023-0677), Sn_2S_3 (21.49°)

(JCPDS 014-0619), Cu_3SnS_4 (27.31°) (Fernandes vd. 2010), Cu_4SnS_6 (29.58°) (JCPDS 036-0053) yapılarının incelenen filmlerde bulunmadığı söylenebilir. CZTS filmlerin tam genişlik yarı maksimum (FWHM) değerinde önemli bir farklılık görülmemektedir. Sülfürleme süresindeki 15 dakikalık değişimler kristallığı etkilemese de metalik öncül istiflenme sıralamaları CZTS filmlerin kristallığını az da olsa etkilemektedir. İncelenen filmlerin tümü 40.5° 'de kırılma piki gösterir. Bu pik, alttaş olarak kullanılan Mo (110) (JCPDS 042-1120) yapısının en güçlü pikidir. Fakat bu pik aynı zamanda 40.99° 'de MoS_2 yapısına da işaret eder. MoS_2 yapısının en belirgin piki 14.4° 'dedir (JCPDS 0-24-0515). Fakat bu bölge bizim ilgilendiğimiz bölgenin dışında kalmaktadır. 73.60° 'deki kırılma pikisi MoS_2 yapısının 73.66° 'deki (JCPDS 037-1492) (205) ve Mo yapısının 73.68° 'deki (JCPDS 042-1120) (211) düzlemine karşılık geliyor olabilir. Tip I CZTS filmlerin XRD sonuçları SnO_2 ve Cu_4SnS_4 fazlarının karışımıyla paralellik göstermektedir çünkü bu fazlar sırasıyla 26.61° (JCPDS 041-1445) ve 26.70° 'lerde en güçlü kırılma piklerini oluşturmaktadır (Cheng vd. 2011). 33.98° ve 51.78° değerlerine yakın değerlerdeki pikler SnO_2 (JCPDS 041-1445) yapısının varlığını doğrular. CZTS filmleri içerisinde SnO_2 varlığı literatürde de bulunmaktadır (Hazama vd. 2016). Tip II CZTS filmlerinde birbirinden farklı SnO_2 pikleri görülmüş olsa da görülen bazı pikler Tip I CZTS filmlerinde karşılaşılmamış değerleri göstermektedir. Ayrıca 25.80° , 36.30° , 42.60° ve 50.41° değerlerinde görülen pikler CZTS, ZnS ve Cu_2SnS_3 yapılarına ait değildir. Yapılan ayrıntılı araştırmada MoO_2 yapısının en güçlü pikinin 26.03° 'de ve (-111) düzleminde (JCPDS 032-0671) olduğu anlaşılmıştır. Altlıklar kaplama işleminden önce temizlenmiş olmasına rağmen MoO_2 yapısının varlığı, altlığın kaplama sistemine alınmadan önce Mo oksidasyonuna maruz kaldığını göstermektedir. 36.30° değerindeki bir başka pik 36.77° ve (200) düzlemindeki MoO_2 yapısına veya (101) düzlemi ve 36.25° 'deki ZnO yapısının en güçlü pikine karşılık geliyor olabilir. 42.60° ve 50.41° 'deki pikler detaylı olarak incelendiğinde hangi maddeye ait olduğu bulunamamıştır. Bu piklerin Cu-Sn-Zn alaşımlarına ait olabileceği düşünülmektedir. Fakat şimdilik bu pikler hakkındaki bilgiler araştırılmaktadır. 76.44° 'deki kırılma piki CZTS yapısının (332) kırılma düzlemiyle (JCPDS 026-0575) veya Cu_2SnS_3 (JCPDS 019-0412) yapısı ile ilişkili olabilir. Bu iki fazın da en güçlü kırılma piklerini XRD sonuçlarında görebildiğimiz için Cu_2SnS_3 yapısının varlığını göz ardı edemeyiz. En güçlü (112) CZTS pik değerinde kristal büyüklüğünü hesaplayabilmek için eşitlik 5.6'da verilen Debye-Scherrer formülü kullanılmaktadır.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.6)$$



Şekil 5.6 a) Tip I, b) Tip II ve c) hem Tip I hem de Tip II sıralamalarına sahip 550 °C'de 45 dakika boyunca sülfürlenmiş CZTS filmlerin XRD sonuçları.

Formülde, 0.9 değeri parçacığın şekil faktörü olup küresel şekiller için kullanılmaktadır, β seçilen kırılma pikinin yarı maksimum tam genişliğini (FWHM) ve θ Bragg açısını simgelemektedir. Hesaplanan kristal büyüklüğü Tip I filmler için 63.0 nm iken Tip II filmler için 50 nm'dir. Taneciklerin boyutları büyük değildir. Büyük tanecikler Cu_{2-x}S kristallerinin varlığını gösterir (Fernandes vd. 2009) fakat XRD analizi bu fazın oluşumunu göstermemiştir.

Hem Tip I hem de Tip II CZTS örnekleri CZTS yapısının karakteristik piklerini göstermiş fakat her iki sıralama yapısı da farklı ek fazlar da içermektedir. SnO₂, MoO₂ ve/veya ZnO fazları sırasıyla Tip I ve Tip II sıralamalarında görülmüştür. XRD sonuçları Tip I sıralaması, filmde daha fazla Sn toplanmasına izin vermektedir ve bu durum sülfürleme işleme sırasında oksidasyona yol açmaktadır. Tip II sıralaması için Sn katmanı üzerindeki kalın Cu katmanının geri kontak bölgesindeki Cu-Sn alaşımını oluşumunu arttıracığı ve yüzeydeki Sn birikimini azaltacağı düşünülmüştür.

Tablo 5.2 Cu K_{α} radyasyonunda CZTS filmlerinin XRD pikleri.

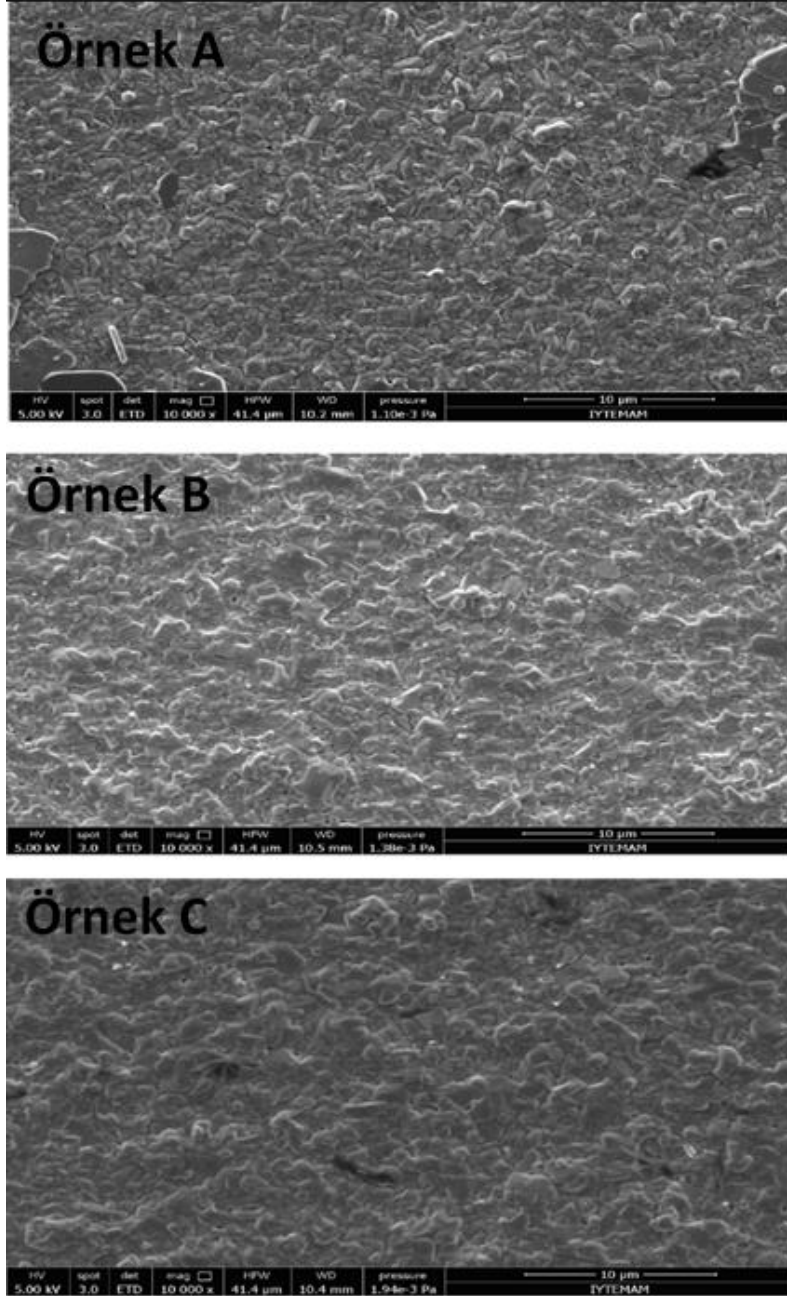
Yapı (hkl)	2 θ (°)	Kaynak
CZTS (110)	23.10	JCPDS 026-0575
CZTS (112)	28.50	JCPDS 026-0575
CZTS (103)	29.68	JCPDS 026-0575
CZTS (200)	32.99	JCPDS 026-0575
CZTS (202)	37.02	JCPDS 026-0575
CZTS (211)	37.96	JCPDS 026-0575
CZTS (105)	44.99	JCPDS 026-0575
CZTS (220)	47.33	JCPDS 026-0575
CZTS (312)	56.17	JCPDS 026-0575
CZTS (224)	58.97	JCPDS 026-0575
CZTS (008)	69.23	JCPDS 026-0575
CZTS (332)	76.44	JCPDS 026-0575

Cu-Sn alaşımının oluşumu CTS fazını arttırabilir. CTS fazı ise CZTS oluşumuna katkıda bulunmaktadır. Ancak, Tip II sıralaması, film yüzeyindeki Zn birikimini engelleyememektedir. Bu yüzden Tip II CZTS filmlerin ZnO oluşumu görülmüştür. Özetlemek gerekirse, CZTS, ZnS ve Cu_2SnS_3 yapılarının XRD piklerindeki çakışma nedeniyle ZnS ve Cu_2SnS_3 yapılarının varlığı belirsizdir. Fakat ek olarak yapılacak karakterizasyonlar bu fazların ayrımını yapacaktır.

5.2.1.2. SEM ve EDX Analizi

Tip I CZTS filmlerin A, B ve C isimli örneklerinin ve Tip II CZTS filmlerin D, E ve F örneklerinin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 5.7 ve Şekil 5.8'de gösterilmiştir. Tip I filmlerde kayda değer bir micro yapı farklılığı gözlemlenmemiştir. Örnek A, SEM görüntüsünün kenarına doğru farklı yapılar göstermektedir. Bu yapılar SnS_2 fazına işaret ediyor olabilir. SnS_2 yapısının XRD analizinde görülmemesinin nedeni film yüzeyinde yoğun olarak birikmemiş olmasıdır. Sülfürleme süresi her bir Tip I sıralamasına sahip CZTS filmler için farklı olmasına rağmen yüzeydeki taneciklerin büyüklüğünde örnekler arası önemli bir farklılık görülmemiştir. Fakat Tip II sıralamasına sahip örneklerin yüzey morfolojisi farklıdır. Kaplama sıralamasındaki değişiklikler bu farklılıklara neden olmuştur. XRD analizinde gözlemlenen tanecik boyutundaki

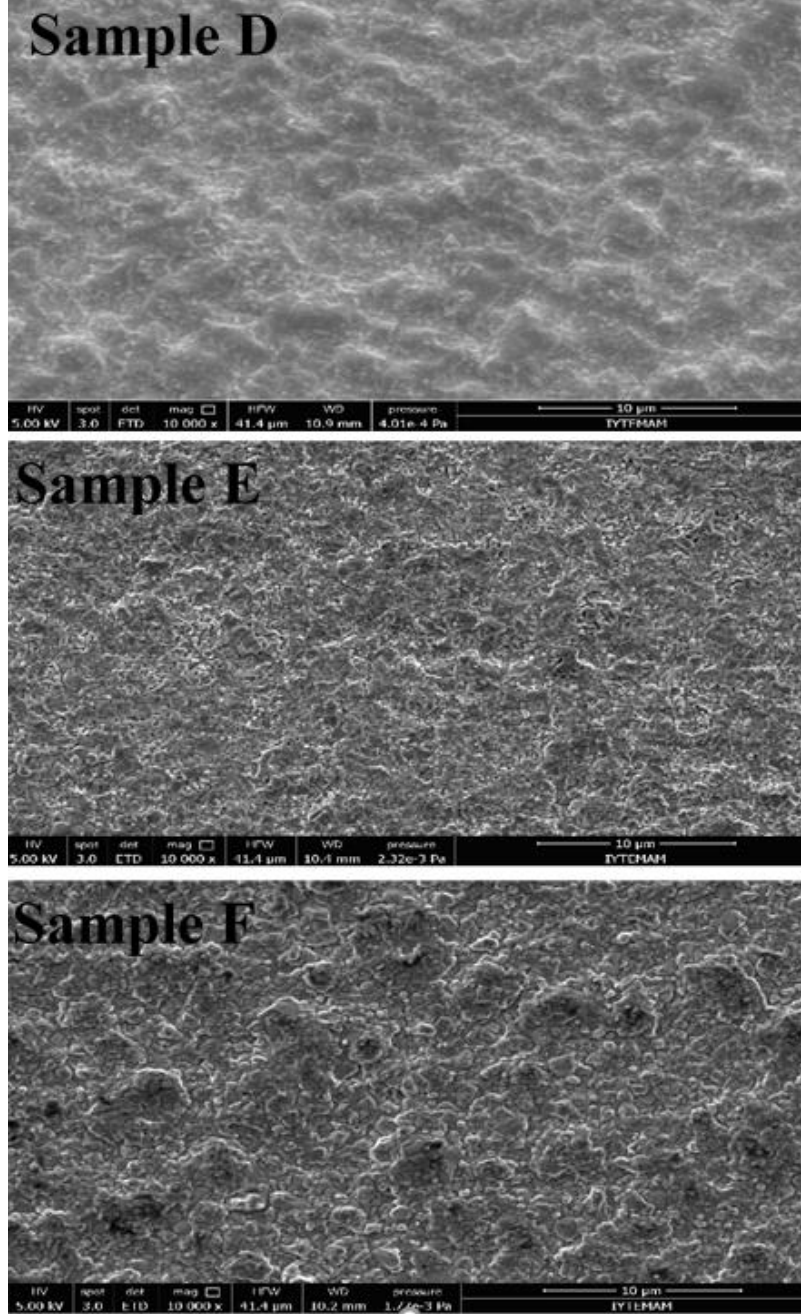
10 nm'lik farklılığın yanı sıra yüzey taneciklerindeki farklılık Tip I ve Tip II örneklerinin SEM görüntülerinde de gözlemlenebilmektedir. Tip I CZTS filmlerinin tanecikleri kolayca gözlemlenebiliyor olsalar da bu filmlerde tanecik dağılımı homojen değildir.



Şekil 5.7 Tip I sıralamasına sahip CZTS A, B ve C filmlerine ait SEM görüntüleri.

Ancak, belirgin tanecik sınırları CZTS soğurucu katmanı için önemlidir çünkü bu yapı yük taşıyıcılar için yeniden birleşim alanını azaltırlar (Khalkar vd. 2015). Tip II CZTS filmleri, Tip I filmlerden daha küçük taneciklere fakat benzer yüzey yapısına sahiptir. Yüzey yapısının benzer olması filmlerimizin tekrarlanabilirliğini göstermektedir. Literatürde büyük tanecik

yapıları Cu elementi bakımından zengin içeriğe sahip olan filmlerde gözlemlenmiştir (Scragg, 2010; Yeh vd. 2016). Tip I ve Tip II CZTS filmlerinin küçük tanecik boyutuna sahip olmaları, tüm CZTS filmlerin (C örneği hariç) EDX sonuçlarında görüldüğü üzere düşük Cu içeriğine sahip olmalarıyla ilişkilidir.



Şekil 5.8 Tip II sıralamasına sahip CZTS D, E ve F filmlerinin SEM görüntüleri.

Fakat yüksek Cu içeriği Cu_2S ikincil faz oluşumuna neden olabilir. Bu yüzden büyük tanecik boyutu elde edebilmek için Cu içeriğinin kontrolü oldukça önemlidir. CZTS filmlerinin

elementel içeriği, nüfuz derinliği 1 μm ve doğruluğu %10 olan EDX tekniğiyle belirlenmiştir. Herbir elementin atomik konsantrasyonu ve Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn ve S/metal atomik oranları Tablo 5.3.'te gösterilmiştir. Her elementin bileşimi diğer elementlerden bağımsız olarak değiştiği için filmleri Cu açısından fakir ya da Zn açısından zengin olarak nitelendirmek zordur. S elementi metal öncü maddesiyle etkileşime girdiğinde reaksiyona katılan madde miktarı metal elementlerin miktarına ve bu elementlerin Cu(I), Sn(IV) ve Zn(II) gibi birleşme değerliklerine bağlıdır. Birbirlerinden bağımsız oldukları için Cu/(Zn+Sn) ve Zn/Sn atomik yüzde oranları CZTS filmlerin içeriklerini belirtmek için kullanılır. Fakat bu oranlar filmlerin stokiyometrik oranlarından sapma miktarını gösterme konusunda yetersizdir.

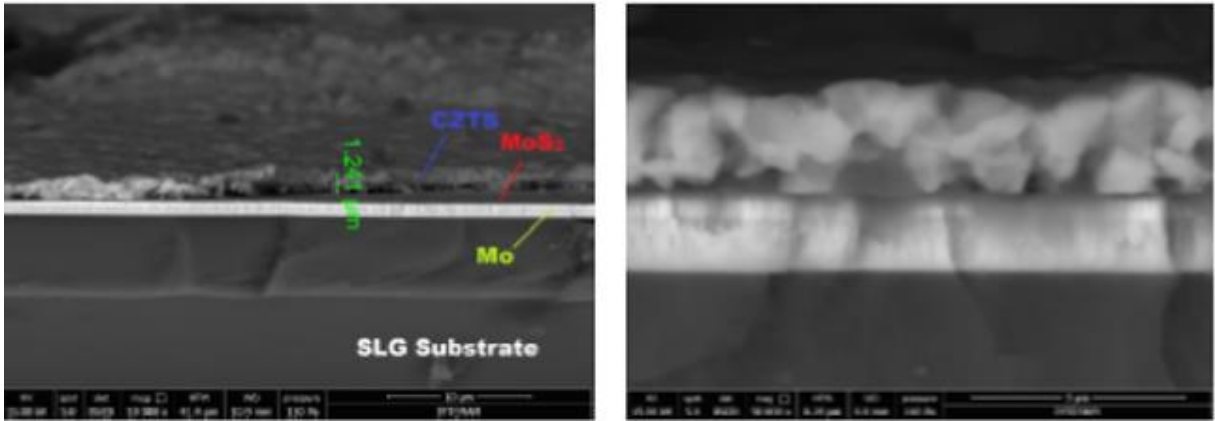
Tablo 5.3 Farklı sülfürleme işlemlerine maruz bırakılmış CZTS filmlerin EDX yöntemi ile belirlenmiş atomik oranları.

	Örnek	Atomik %				Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/Metal
		Cu	Zn	Sn	S			
Tip I	A	20.15	11.27	14.09	53.31	0.79	0.79	1.14
Tip I	B	26.94	15.39	12.26	45.41	0.97	1.26	0.83
Tip I	C	27.50	14.90	11.93	45.67	1.02	1.25	0.84
Tip II	D	20.96	13.48	11.09	54.47	0.85	1.22	1.20
Tip II	E	20.33	13.41	11.36	54.90	0.82	1.18	1.22
Tip II	F	20.72	13.57	11.33	54.37	0.83	1.20	1.19
Tip II	G	20.78	13.58	11.20	54.40	0.84	1.21	1.19

Tip I CZTS A örneği; Cu ve Zn açısından fakir özellik gösterirken Sn açısından zengin özellik, B örneği; Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin özellik, C örneği ise Zn açısından zengin özellik göstermiştir. Aralarında küçük sapmalar olsa da Tip II örnekleri genellikle Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin özellik göstermektedir. Tablo 5.3'de gösterildiği üzere, sülfürleme süresi arttıkça Sn konsantrasyonu düşmektedir. Erime noktası düşük olduğu için Sn elementinin kaybı literatürde sıkça görülmektedir. Şekil 5.9 Tip II CZTS D filminin enine kesitini göstermektedir.

Kalınlık ölçümlerine göre CZTS filmi 1.2 μm kalınlığında büyütülmüş olup MoS₂ oluşumu da görülmektedir. Bu sonuç sülfürleme işlemi sırasında sülfür elementinin Mo kaplı SLG altaş üzerine diffüz ederek MoS₂ ara katmanını oluşturduğuna işaret etmektedir. Tüm Tip I CZTS filmleri güneş hücresi üretiminde kullanıldığı için enine kesit görüntüleri alınamamıştır. CZTS filmlerin iletkenliğini artırmak için Zn_{Sn} akseptör davranışı gösteren antisit kusurların oluşumunu arttırıp Sn_{Zn} donör davranışı gösteren antisit kusurların oluşumunu azaltmak gerekir. Bunun için Zn/Sn oranı 1'den büyük olmalıdır (Yeh vd. 2016). Fakat yüksek Zn miktarı

Cu/Zn oranını düşürerek iletkenliği azaltma ve iletim tipi değiştirme gibi olumsuz etkilere yol açabilir. Bu yüzden Zn/Sn atomik oranı CZTS filmlerin iletim tipini belirlemede önemli bir etkindir (Yeh vd. 2016). Bunun yanında; düşük oluşum enerjisi nedeniyle sıklıkla karşılaşılan sülfür boşluğu (V_S), CZTS iletkenliğini olumsuz yönde etkileyen verici (donör) kusurdur. Sülfür bakımından fakir olan CZTS filmlerde V_S oranı yüksektir. Bu durum, CZTS filmlerin iletim tipinin p-tipinden n-tipine doğru değişmesine ve delik konsantrasyonunun azalmasına neden olur (Yeh vd. 2016). Bu yüzden yüksek S içeriği V_S oranını azaltmak ve p- tipi iletkenliği elde edebilmek için oldukça önemlidir. Yeh ve grubu, solüsyonun tiyoüre konsantrasyonunu değiştirerek sülfür içeriğinin CZTS filmlerin iletkenliği üzerindeki etkisini incelemiştir. İncelemeler sonucunda 1.19 değerinde S/Cu+Zn+Sn oranına sahip CZTS filmlerin, sülfür açısından fakir olan CZTS filmlere göre daha yüksek p-tipi iletkenlik gösterdiği sonucuna ulaşılmıştır (Yeh vd. 2016).

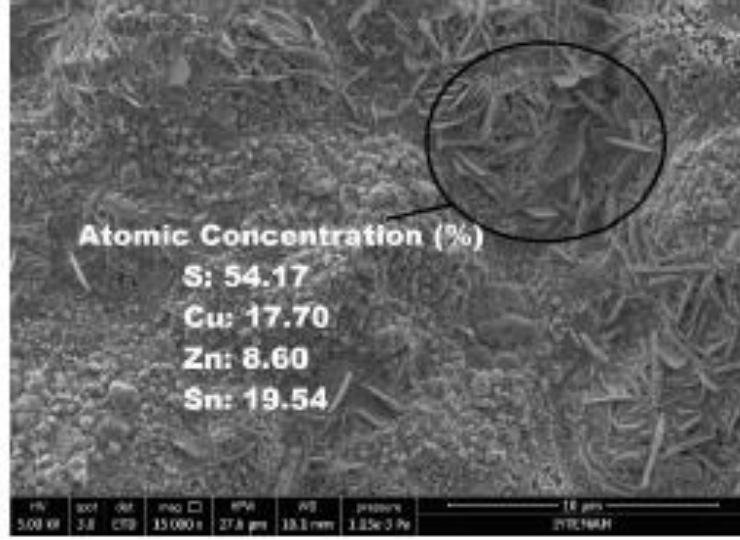


Şekil 5.9 Tip II CZTS D filminin farklı büyüklük ve alanlarda SEM enine kesit görüntüleri.

Tip I ve Tip II filmler S içeriği bakımından karşılaştırıldığında farklı görüşler ortaya çıkmaktadır. Tip I örnekleri düşük sülfür içeriğine sahip olmasına rağmen A örneği yüksek miktarda S içermektedir. Şekil 5.7'de CZTS A ince filminin SEM görüntüsünde, üst yüzeyde çevresinden daha düz bir yüzeye sahip tanecikler görülmektedir. Bu yapı daha önce farklı bir CZTS örneğinde görülmüş ve EDX analizinde bu parçacıkların yüksek Sn içeriğine sahip olduğu ve büyük ihtimalle SnS_2 varlığına işaret ettiği tespit edilmiştir.

Sülfür konsantrasyonunun %50'den fazla ve Sn konsantrasyonunun Zn konsantrasyonundan daha yüksek olduğu durumlarda SnS_2 oluşumu gözlemlenmektedir. Ancak, Şekil 5.7'de görüldüğü üzere CZTS A örneğinde SnS_2 oluşumu Şekil 5.10'daki örneğe kıyasla oldukça düşüktür. Ayrıca CZTS A örneğinin SnS_2 içeriği XRD tarafından saptanamamıştır. B ve C örnekleri %50'den daha az S içeriğine sahiptir. Bu durum CZTS filmin p-tipi iletkenliğini düşürebilir. Fakat Tip I B ve C örnekleri ve tüm Tip II örnekleri verimlilik için

gerek duyulan stokiometrik olmayan bileşime sahiptir. Literatürde sıklıkla karşılaşıldığı üzere makul verimliliği elde edebilmek için Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin içerik gereklidir.



Şekil 5.10 Farklı bir CZTS filminin yüzeyinde SnS₂ fazının görüntüsü.

5.2.1.3. Raman Analizi

Raman spektroskopisini kullanarak derinliği 0.2-10 μm arasında değişen bölgelerden %100 doğrulukta ölçümler alınmaktadır. Raman saçılma analizinde arka saçılım konumu kullanıldığından dolayı, gelen ışığın diffüz etme derinliği (d) $d=1/2\alpha$ olmalıdır. Bu ifadedeki α , incelenen örneğin soğurma katsayısıdır.

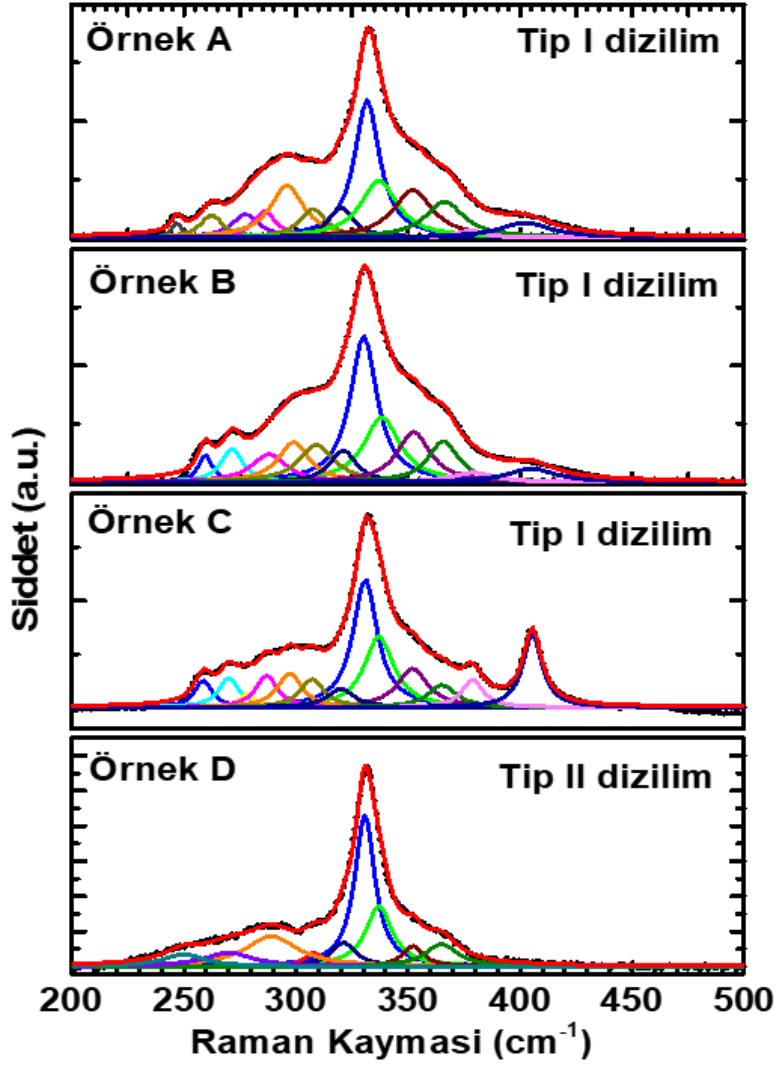
CZTS filminin soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} değerinden yüksek olup 514 ve 633 nm dalgalaboylarındaki Raman lazerlerinin diffüz etme derinlikleri sırasıyla 150 ve 170 nm'dir (Fernandes vd. 2011). CZTS, ZnS ve CTS yapılarının XRD analizlerindeki yapısal benzerliklerden dolayı Raman spektroskopisi yapısal karakterizasyon için yaygın olarak kullanılan bir yöntemdir. Çünkü frekans ve piklerin şiddeti malzeme içerisindeki bozuklukları tespit etmede oldukça etkilidir (Skelton vd. 2015). Herbir anyon ve katyonun titreşimi belirli frekans aralıklarında gözlemlenir. 250 ve 300 cm^{-1} aralığındaki fonon durumları; Zn katyonları, S anyonları ve Cu katyonlarının titreşimlerinden oluşur. S anyonlarının titreşimi 310-340 cm^{-1} aralığındaki fonon halini oluşturur. 340 ve 370 cm^{-1} aralığındaki fonon hali Sn katyonları ve S anyonlarının titreşimlerine aittir (Khare vd. 2012). A, B ve C CZTS filmlerinin Raman ölçümlerinde 514 nm (150 nm derinlik) dalgalaboyundaki lazer kullanılırken D ve E CZTS filmlerinin ölçümlerinde 633 nm (170 nm derinlik) dalgalaboyundaki lazer kullanılmıştır. 200 cm^{-1}

¹ altındaki fonon modları bu çalışmada incelenmemiştir. Piklerin şeklinde ve konumlarında değişiklikler gözlemlenmiştir. A, B ve C örneklerinin Raman spektrumunda genişleme tespit edilmiştir. 50 nm'den küçük kristal büyüklüğüne sahip örneklerde, fonon sınırlaması ve yapısal bozukluklar bulunduğu takdirde piklerde genişleme ve Raman piklerinde düşük frekanslı bölgeye doğru kayma görülebilir (Guc vd. 2016). 275-320 cm^{-1} arasındaki bandın genişlemesi; kesterit CZTS'nin yanı sıra ZnS (278 cm^{-1}), tetragonal CTS (297 cm^{-1}), SnS₂ (314 cm^{-1}) ve kübik CTS (267,303 cm^{-1}) ikincil fazları ile ilişkilendirilebilir. Ayrıca ikinci bir geniş bant 325 ve 350 cm^{-1} arasında görülmektedir. Bu bandın genişlemesi ise; ZnS (352 cm^{-1}), tetragonal CTS (352 cm^{-1}), kübik CTS (356 cm^{-1}) ve ortorombik CTS (348 cm^{-1}) yapıları ile ilişkilendirilebilir (Fernandes vd. 2011).

Bu çalışmada, A, B ve C film örneklerinde şiddetli ve geniş bir Raman tayfı gözlemlenmiştir (Şekil 5.11). Yüksek ısıda termal işlem uygulaması ve örneklerin hızlıca soğutulması gibi büyütme koşulları bu tip bir genişlemenin oluşmasını etkilemektedir. Daha nicel bir çözümleme için CZTS filmlerin Raman spektrumu alt piklere ayrıştırılmıştır. CZTS filmlerin Raman spektrumlarının detaylı analizi yapılırken Lorentzian pik şekli kullanılmış ve deneysel ölçüm ile en iyi uyumu sağlayabilmesi için pik noktalarının fit sırasında değişmesine izin verilmiştir. Raman spektrumunun alt piklere ayrıştırma işleminde modellenen spektrum (kırmızı çizgiler) ve deneysel spektrum ise (siyah küreler) ile gösterilmiş olup deney ve modellemenin uyum sağladığı görülmüştür.

Pik noktası ayarlamalarının uyum derecesi OriginPro 9 uygulaması ile alınan r-kare değeri ile belirlenmiştir. Pik noktası uyumu ne kadar iyiye r-kare değeri 1 değerine o kadar yakındır. CZTS filmlerin A, B, C ve D örneklerinin r-kare değerleri sırasıyla 0.97, 0.96, 0.98, 0.99 olarak elde edilmiştir. Spektrumun Lorentzian eğrisiyle uyum sağlaması farklı titreşim modlarının katkılarını ortaya çıkarmıştır. Şekil 5.11'de Tip I filmlerin A, B ve C örneklerinin ve Tip II filmlerin D örneğinin pik noktası uyumlamaları gösterilmiştir. Tablo 5.4'de ise her bir CZTS örneğinin pik ayrıştırma işleminden elde edilen sonuçlar listelenmiştir.

Pikleri ayrıştırma işlemi sırasında, 330-331 cm^{-1} ve 337 cm^{-1} noktalarına piklerin eklenmesi ile modelleme ile ölçümün birbiri ile daha iyi uyum sağladığı gözlenmiştir (Şekil 5.11). CZTS yapısının Raman pik noktası 337-338 cm^{-1} değerinde gözlenip bu değerler kesterit CZTS içeriğindeki sülfür anyonlarının titreşimleriyle ilişkilendirilse de pikleri ayrıştırma işlemi A, B, C ve D örnekler için ana pik noktalarını sırasıyla 331.7, 330.2, 330.9 ve 330.7 cm^{-1} değerlerinde vermektedir. 330-331 cm^{-1} değerleri arasında görülen pik noktası literatürde kısmi bozunmuş kesterit fazı (PD-KS) olarak adlandırılmaktadır ve bahsedilen bu faz stokiyometrik olmayan filmlerde görülmektedir (Kaushik vd. 2017). Cu ve Zn alt örgülerindeki bozukluklar CZTS filmlerinin kristal simetrisinin kesteritten bozunmuş kesterite doğru değişmesine yol açmaktadır.

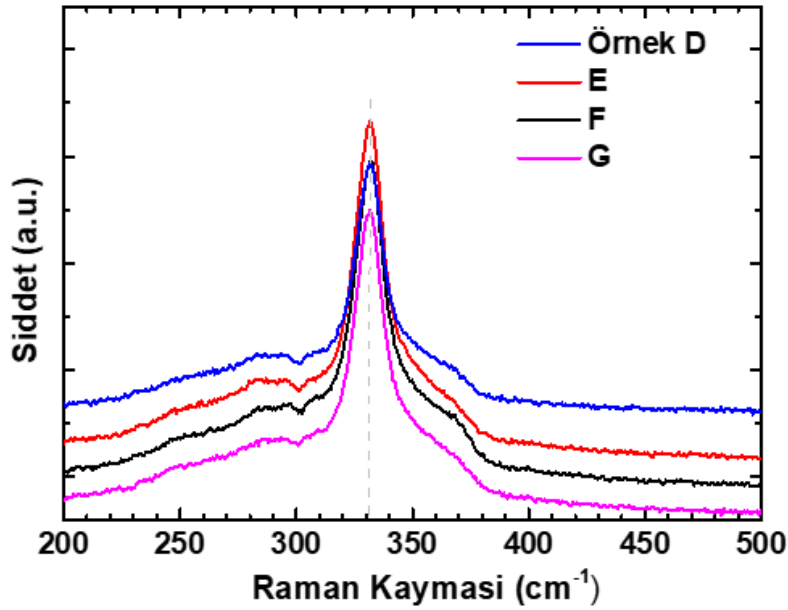


Şekil 5.11 Tip I CZTS filmlerinin (A, B ve C) ve Tip II CZTS filminin (D) Raman spektrumlarının piklere ayrıştırılması. Siyah küreler deneysel verileri, farklı renlerdeki Lorentzian eğrileri spektrumdaki yapay pik noktalarını ve kırmızı çizgi yapay pik noktalarının toplamını temsil etmektedir.

Schorr ve grubu, kısmi bozunmuş kesterit yapısını Cu+Zn (001) katmanındaki Cu ve Zn atomlarının bozunmalarını nötron saçılma tekniğini kullanarak göstermiştir (Chen vd. 2009). 330-331 cm^{-1} değerleri arasındaki kısmi bozunmuş kesterit pik noktası bu tarz bir geçişin ilk aşaması olarak düşünülebilir. Sonuç olarak, kesterit ve kısmi bozunmuş kesterit arasındaki bağlanma enerjisi farkının 3 meV/atom değerinden daha az olabileceği öngörülebilir (Valakh vd. 2013).

Şekil 5.12 tüm Tip II CZTS filmlerin Raman ölçümlerini göstermektedir. Filmler arasında kayda değer bir farklılık görülmemesi tekrarlanabilirliği kanıtlamaktadır. CZTS yapısının ana A simetrisi modu yalnızca S anyonlarının titreşimlerinden oluşuyor olsa da en yakın Cu ve Zn

katyonlarının istatistiksel bozunmaları bu modun genişlemesine neden olmaktadır (Valakh vd. 2013). Zn atomlarının atomik ağırlığı (65.38 g/mol) Cu atomlarının atomik ağırlığından (63.54 g/mol) daha yüksektir. Zn açısından zengin ve Cu açısından fakir bir kimyasal dengede S anyonlarının yakınındaki Zn katyonlarının atomik dağılımları Cu katyonlarından daha yüksek olacaktır. Bu durum etkin ağırlıkta artışa neden olur. Etkin ağırlıktaki artış ise frekans değerinde düşüğe neden olmaktadır. Kısmi bozunmuş kesterit fazının varlığı genişletilmiş A simetrisini, 337-338 cm^{-1} değerindeki ana kesteritin A simetrisi modundan daha düşük bir frekans değerinde göstermektedir. Yaklaşık 331 cm^{-1} değerinde gözlemlenen pik noktasının Cu açısından fakir ve yüksek oranda yapısal bozukluk gösteren CZTS filmlere işaret ettiği öne sürülmektedir. Bu bozukluklar Zn atomlarının Cu atomları üzerine ters yerleşmesinin (Zn_{Cu}) ve Cu boşluklarının (V_{Cu}) bir sonucudur. Buna ek olarak, 331 cm^{-1} değerindeki pik noktasının katyon alt örgüsündeki bölgesel yapısal homojensizliğini de gösterdiği raporlanmıştır (Hall, 1978). Cu açısından fakir CZTS filmlerinde, Zn atomlarının tümü ve Cu atomlarının yarısı istatistiksel olarak hem 2c (0,1/2,1/4) hem de 2d (0,1/4,3/4) bölgelerine dağıtılmıştır (Schorr vd. 2007). Bu yüzden alan simetrisi KS (I4 alan grubu) fazından PD-KS (I42 alan grubu) fazına doğru değişmektedir. PD-KS (I42 alan grubu) fazı stanit (ST) fazına oldukça yakındır.



Şekil 5.12 Tip II sıralamasına sahip CZTS filmlerin Raman ölçümleri.

Chen ve grubu, kısmi bozunmuş kesterit yapısını inceleyerek ve Cu+Zn katmanındaki bozuklukların %0.3 oranında bir genişlemeye neden olduğunu göstermişlerdir. PD-KS yapısı oktet kuralına uymadığından dolayı ST ve PMCA kristal yapılarına göre daha yüksek enerjiye sahiptir fakat kristalografik simetrisi ST yapısının kristalografik simetrisine denktir (Chen vd.

2009). Cu ve Zn elementlerinin bant yapısına katkısı güçlü olmadığı için durum yoğunluklarının şekli KS, ST ve hatta PD-KS yapıları için aynıdır (Chen vd. 2009). Cu-Zn bozukluklarını tespit etmek için farklı yöntemler olsa da bu yöntemlerin bazı sınırlamaları vardır. Periyodik tabloda yakın olmalarından dolayı Zn ve Cu eşit elektron sayısına ve aynı atomik yapı faktörlerine sahiptirler bu yüzden X-Ray yöntemleri Cu^+ ve Zn^{2+} iyonlarını birbirinden ayıramaz (Schorr vd. 2007). Farklı nötron saçılma uzunluklarına sahip olduklarından dolayı nötron ayırma teknikleri Zn ve Cu elementlerini ayırmakta etkilidirler fakat bu teknikler ince filmler için uygulanabilir değildir. Nükleer Manyetik Rezonans (NMR), CZTS tozunda (Scragg vd. 2014) Cu-Zn bozunmalarına karşı duyarlıdır ve bu yüzden Raman spektroskopisi bu bozunmaları tespit etmek için uygundur. Kısmi bozunmuş kesterit yapısını gösteren pik noktasının yanı sıra tüm filmler, kesterit CZTS yapılarının titreşimsel A simetrisi ile ilişkilendirilen 286-288 ve 337-338 cm^{-1} değerlerinde iki güçlü pik noktası daha içerirler. Bu pik noktalarının varlığı, çalışmamızdaki CZTS filmlerin PD-KS ve KS modlarının karışımından oluştuğunu göstermektedir. Bu karışım stokiometrik olmayan bileşimler için oldukça yaygın görülen bir yapıdır.

Ayrıca, PD-KS ve KS yapılarının oluşum enerjisi birbirine çok yakın olduğu için iki yapının da aynı filmde gözlemlenmesi olasıdır. A örneğini Raman spektrumu diğer örneklere göre daha geniştir. Pik ayrıştırma sonuçları 246 cm^{-1} değerinde pik noktası içermektedir. Bu değerde bir pik noktası B,C ve D filmlerinde görülmemektedir. Bu pik noktasının varlığı CZTS yapısının E(TO) titreşim modu ile ilişkilendirilmektedir (Dumcenco ve Huang, 2013). Aynı zamanda, E ve B modları hem anyon hem de katyon titreşimlerini içerdiğinden LO-TO ayrılmasını gösterirler. D örneği 250 cm^{-1} değerinde bir pik noktası içermektedir. Bu pik noktası KS-CZTS yapısının B(LO) titreşimine işaret eder (Dumcenco ve Huang, 2013). B ve C filmlerinde pikleri ayrıştırma işlemi 258 cm^{-1} noktasında pik vermiş olup KS-CZTS yapısının E(LO) modu ile ilişkilendirilmektedir. Bu pik noktası deneysel olarak 255 cm^{-1} değerinde gözlemlenirken teorik olarak 257 cm^{-1} değerinde hesaplanmıştır (Dumcenco ve Huang, 2013). B, C ve D örneklerinin piklerinin ayrıştırılmasıyla elde edilen 270 cm^{-1} noktasındaki pik KS-CZTS yapısının A titreşim moduna işaret eder. Bu mod deneysel olarak gözlemlenmemiş olsa da Khare ve grubu tarafından yapılan teorik hesaplamalar KS-CZTS yapısı için bu titreşim modunun varlığını raporlamıştır (Khare vd. 2012).

A ve C örneklerinin Raman spektrumlarına uygulanan pikleri ayrıştırma işlemi B ve D örneklerinden daha farklı katkıda bulunmuştur. Bu pik noktası 278 cm^{-1} değerinde gözlemlenmekte (Cheng vd. 2011) ve ZnS ikincil fazı veya E(TO) titreşim modu ile ilişkilendirilmektedir (Guc vd. 2016). Deneysel olarak spektrumda görülmeyen fakat deneysel spektrumun piklerinin ayrıştırılması sonucu ortaya çıkan ve tüm filmlerde de gözlemlenen yaygın diğer pik noktaları ise 296 ve 267 cm^{-1} noktalarında bulunmaktadır ve bu pik noktaları Cu_2SnS_3 (CTS) ikincil fazı ile ilişkilendirilmektedir (Fernandes vd. 2011). Fakat D örneği bu

noktada bir pik noktasına sahip değildir. Şekil 5.11'de görüldüğü üzere A, B ve C filmlerinin bu değerdeki pik noktasının şiddeti sülfürleme süresi arttıkça azalmaktadır. Sülfürleme işleminin başlarında oluşan tetragonal CTS yapısının sülfürleme süresi arttıkça CZTS yapısına dönüştüğü düşünülebilir. A, B,C ve D örnekleri sırasıyla 307.5, 308.0, 307.2 ve 307.8 cm^{-1} değerlerinde Raman pik noktalarına sahiptirler.

Tablo 5.4 Raman spektrumunun pik ayrıştırılması ile elde edilen fazların frekansları (cm^{-1}).

Simetri	Gözlenen fazlar (cm^{-1})	Bulunduğu örnekler
A, KS	337-338	A,B,C,D
Disordered KS	330-331	A,B,C,D
A, KS	286-288	A,B,C,D
E(TO), KS	246	A
B(LO), KS	250	D
E(LO), KS	258	B,C
A, KS	270	B,C,D
E(TO) KS/ ZnS	278	A,C
Tetragonal CTS	296-297	A,B,C
B(TO) KS	307.2-307.8	A-D
B(LO) KS	320	A,B,C,D
B(TO) KS/ ZnS	352	A,B,C,D
E(LO) KS	365-366	A,B,C,D
KS	378	A,B,C
MoS ₂	402.3, 404.0, 405.4	A,B,C

Khare ve Güç çalışma gruplarının teoriksel hesaplamalarında 307.6 cm^{-1} değerindeki pik noktası ile belirlenen modun KS-CZTS yapısının B(TO) titreşimine ait olduğu raporlanmıştır (Guc vd. 2016; Khare vd. 2012). Hesaplanmış ve deneysel pik noktası konumları arasındaki bu farklılık LO-TO ayrışmasına dayalı olabilir (Khare vd. 2012). Tüm örneklerin Raman spektrumunda görülmediği halde pik noktalarının ayrıştırılmasıyla tespit edilen bir diğer ortak pik noktası 320 cm^{-1} değerinde görülmektedir. Bu pik noktası deneysel olarak gözlemlenmiş ve KS-CZTS yapısının B(LO) titreşim yapısıyla ilişkilendirilmektedir (Guc vd. 2016).

Sülfürleme süresi uzadıkça 352 cm^{-1} değerindeki pik noktasının şiddeti azalmaktadır. Bu pik noktası ZnS ikincil fazı veya KS-CZTS yapısının B(TO) titreşim modu ile ilişkilendirilebilir (Guc vd. 2016). CZTS yapısının ana titreşim modunu belirlemiş olsak da ZnS ikincil fazının

varlığı yok sayılamaz. ZnS ikincil fazının oluşumu olasıdır çünkü bu faz Zn açısından zengin Cu açısından fakir filmlerde çoğu kez saptanmıştır.

Ancak, yüksek band aralığı değeri (3.7 eV) nedeniyle (Alvarez Barragan vd. 2016) ZnS varlığını tam olarak tespit edebilmek için raman ölçümlerinde 325 nm dalgaboyundaki UV lazer kullanımına ihtiyaç duyulabilir. Diğer yandan, tüm CZTS filmlerin pik ayrıştırma işlemi 365-366 cm^{-1} noktasında bir fazın varlığını ortaya koymuştur. Bu faz KS-CZTS yapısının E(LO) modu olarak tanımlanmıştır (Dimitrievska vd. 2014). Tüm Tip I filmlerinin pik ayrıştırma işlemi 378 cm^{-1} noktasında bir fazın varlığını göstermektedirler. Bu pik noktası 375 cm^{-1} değerinde görülen KS-CZTS yapısı ile ilişkilendirilebilir (Olgar vd. 2017).

Raman ölçümleri A,B ve C filmler için sırasıyla 402.3, 404.0 ve 405.4 cm^{-1} değerlerinde titreşim modlarını göstermiştir. Bu modlar ise MoS_2 ara yüzey fazının karakteristik A_{1g} modunu temsil etmektedir. Tip II D filminde MoS_2 ara yüzey fazı ile ilişkili bir pik noktası bulunmaması bu fazın var olmadığını göstermez çünkü XRD ölçümleri MoS_2 katmanını tespit etmiştir. Kalınlık arttıkça bu titreşim modunun pik noktası konumu 408 cm^{-1} gibi daha yüksek frekanslara kayar (Li vd. 2013). Li ve grubu buna ek olarak, 514 nm dala boyundaki lazerde 403, 404.8 ve 405.8 cm^{-1} değerlerindeki pik noktalarının sırasıyla tek katmanlı, çift katmanlı ve üç katmanlı MoS_2 yapısına katkıda bulunduğunu raporlamıştır. Bu çalışmada, 30 ve 45 dakikalık sülfürleme sürelerinde MoS_2 pik noktası belli belirsiz bir şekilde görüldüğü halde 60 dakikalık sülfürleme süresinde bu pik noktası oldukça keskin olarak görülmüştür. Bu durum sülfürleme süresi arttıkça sülfürün nüfuz etme oranının da arttığını ve MoS_2 ara yüz katmanını oluşturduğu anlamına gelir. Özet olarak, A örneği yüzey görüntülerinde SnS özellikleri gösteriyor olsa da bu yapı hem XRD hem de Raman analizinde görülmemiştir. Tüm CZTS filmlerin Raman ölçümlerinde 475 cm^{-1} değerinde Cu_2S oluşumu tespit edilmiştir, bu durum XRD sonuçlarını desteklemektedir. CZTS ve ZnS yapılarının XRD ve Raman pik noktaları çakıştığı için ZnS yapısının varlığı hala kesin olarak bilinmemektedir. UV uyarımı ZnS oluşumunu ayırmak için gereklidir. CZTS ve Cu_2SnS_3 yapılarının XRD pik noktaları çakışmaktadır. Tip I CZTS filmlerinde Raman ölçümleri yardımıyla Cu_2SnS_3 yapısının varlığı tespit edilmiş fakat Tip II CZTS filmler bu yapının karakteristik pik noktasını göstermemiştir. Sülfürleme süresi sülfürün Mo arka kontağına difüzyonunu arttırmış ve daha kalın MoS_2 katmanının oluşumuna neden olmuştur.

Tip I ve Tip II CZTS filmlerin stokiometrik olmayan içeriğe sahip olacak şekilde hazırlanması, büyütme koşullarına göre noktasal bozukluklara ve ikincil fazların oluşumuna neden olmuştur. Bu bozukluklar nedeniyle örgüde düzensizlikler tespit edilmiştir.

5.2.1.4. X Işını Fotoelektron Spektroskopisi (XPS) Analizi

CZTS filmlerin XPS spektrumu yüzey bileşim dağılımını ve içerikteki elementlerin kimyasal bağ durumlarını belirlemek amacıyla analiz edilmiştir. C 1s, S2p, Cu2p, Sn3d ve Zn2p değerlik bölgelerinin yüksek çözünürlüklü spektrumları detaylı olarak ölçülmüş ve 284.6 eV değerindeki C 1s pik noktası ile kalibre edilmiştir (Yazıcı vd. 2015). CZTS yapısındaki her bir elementin atomik çok değerliliğini belirlemek için yüksek çözünürlüklü spektruma pik ayrıştırma işlemi uygulanmıştır. Buna ek olarak, yapıda bulunan elementlerin atomik yoğunluklarını hesaplamak için pik noktalarının konumu ve hassaslık faktörleri hakkındaki bilgiler CASAXPS programı kullanılarak sağlanmıştır. Pik ayrıştırma işleminden önce, Shirley tipi arka plan yüksek çözünürlüklü spektrumdan çıkarılmış ve teorik varsayımlara dayanarak Gaussian-Lorentzian bileşke fonksiyonu GL(p) kullanılmıştır. Zn, Cu, S 2p ve Sn 3d pik noktaları $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ve $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ ikilileri olarak ortaya çıkmaktadır.

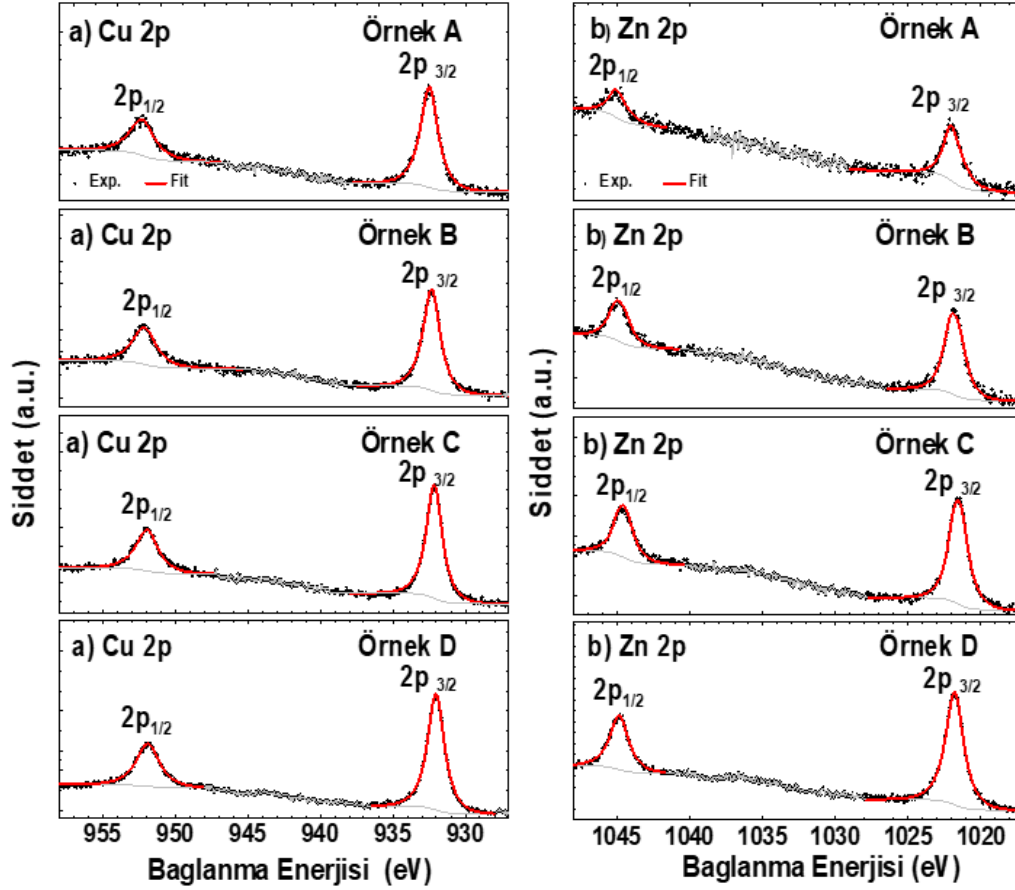
2p spektrumu I($2p_{3/2}$):I($2p_{1/2}$) 2:1 şiddetleri oranı ve 3d spektrumu I($3d_{5/2}$):I($3d_{3/2}$) 3:2 şiddet oranını kullanarak pikler ayrıştırılmıştır (Yazıcı vd. 2015). Pik ayrıştırma işlemi sırasında, çift yapıdaki elementlerin spin-orbital ayrımı ve FWHM değerleri sınırlanmıştır. Piklerin buldukları noktalara bir sınırlama uygulanmamıştır.

Bağ oluşumu sırasındaki elektron aktarımı net yükte değişime neden olduğu için farklı CZTS filmlerin aynı elementlerinin bağlanma enerjilerinde küçük sapmalar görülür (Moholkar vd. 2011). Şekil 5.13 (a) ve (b), sırasıyla Tip I (A, B ve C örnekleri) ve Tip II (D örneği) örneklerinin Cu ve Zn 2p değerlik bölgelerinin pik ayrıştırma işlemi sonuçlarını göstermektedir.

Şekil 5.13 (a)'da Cu 2p ana seviyeleri Cu $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ çiftleri olarak görülmektedir, spin-orbit ayrışma değeri 19.8 eV olup, bu değer tek değerlikli bakır Cu(I) yapısına işaret etmektedir. Bu sonuçlar literatürde raporlanmış sonuçlarla uyumludur (Mali vd. 2012; Ricardo vd. 2013; Yin vd. 2013). Cu 2p bölgelerinin uyarılmasında GL(90) pik şekli kullanılmış ve sonuçlar Tablo 5.5.'de listelenmiştir. $2p_{3/2}$ pik noktaları 932,5, 932,3, 932,2 ve 932,0 değerlerinde görülmüştür. Cu $2p_{3/2}$ piki 932.0 (Moholkar vd. 2011) ve 932.5 eV (Hurtado vd. 2014) değerleri arasında gözlenmiş olup, bakırın +1 oksidasyon Cu(I) durumuna karşılık gelmektedir. 940-945 eV arasındaki iyi bilinen shake up satellite piki CuO yapısının varlığına işaret eder (Ruan vd. 2014) fakat bu pik noktası gözlemlenmemiştir bu yüzden Cu²⁺ (Cu(II)) yapısı bulunmamaktadır. Cu $2p_{3/2}$ bölgesinde 935.0-935.5 eV arasındaki CuSO₄ yapısını temsil eden pike rastlanmamıştır (Krylova ve Andrulevicius, 2009). Buradan, bakır oksit ve bakır sülfat fazlarının film yüzeyinde oluşmadığı sonucuna ulaşılabilir.

Zn 2p spektrumu için GL(90) pik şekli kullanılmış ve $2p_{1/2}$ ve $2p_{3/2}$ pikler arası spin-orbit ayrışma değeri 23.0 eV olarak ölçülmüştür. Bu ayrışma değeri çinko Zn(II) yapısı ile ilişkilendirilebilir (Deepu vd. 2014). Şekil 5.13 (b) Tip I (A, B ve C) ve Tip II (D) örneklerinin Zn

2p değerlik bölgelerini göstermektedir. A, B, C ve D örneklerinin Zn 2p_{3/2} pik noktaları sırasıyla 1021.9, 1021.8, 1021.6 ve 1021.8 eV değerlerinde görülmüştür. Bu pik noktaları Zn²⁺ ile ilişkilendirilebilir (Ruan vd. 2014). Zn 2p_{3/2} pik noktası CZTS yapısındaki ya da ZnO yapısındaki Zn elementine karşılık gelmektedir.

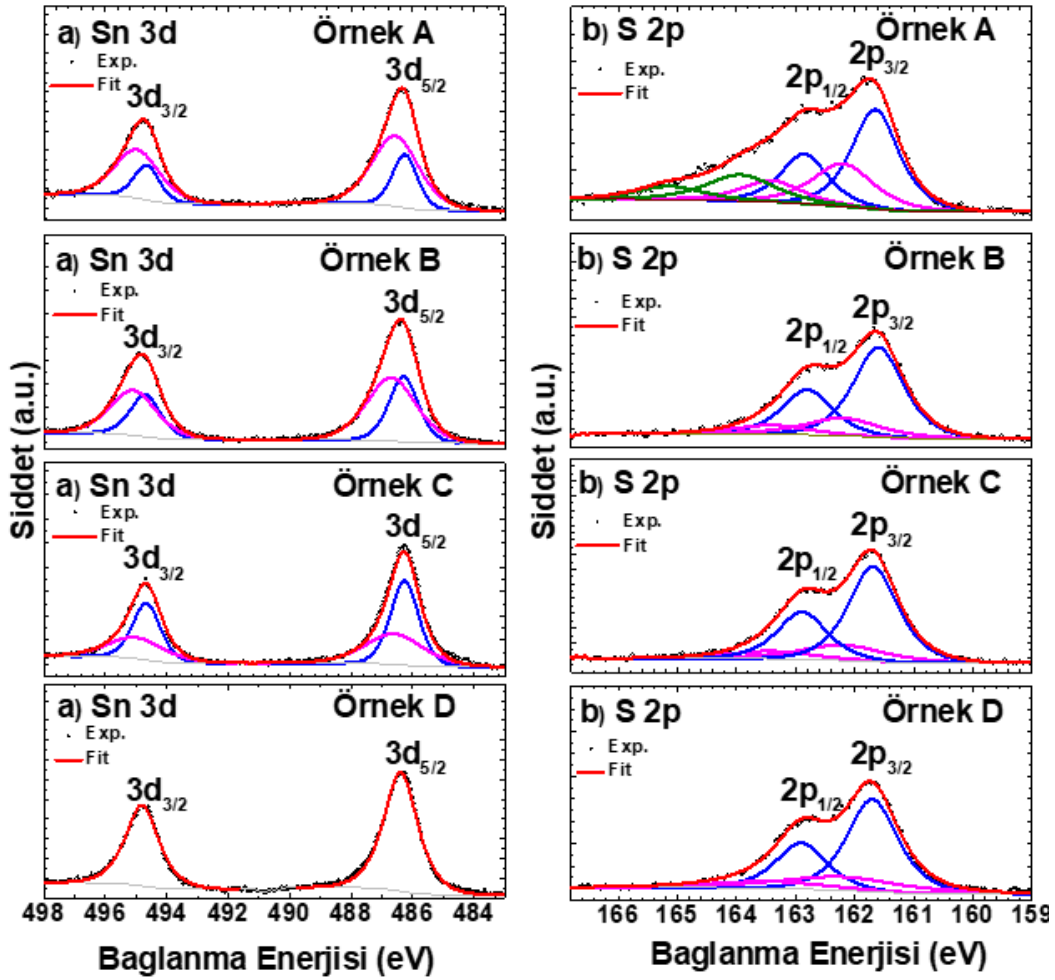


Şekil 5.13 Tip I (A, B ve C örnekleri) ve Tip II (D örneği) örneklerinin (a) Cu ve (b) Zn 2p değerlik bölgelerinin XPS pik ayrıştırma işlemi sonuçları.

Sn 3d değerlik bölgesi (Şekil 5.14 (a)), GL(55) pik şekli kullanılarak ve 3d_{3/2} ve 3d_{5/2} pikleri arasında 8.4 eV spin-orbit ayrışma değeri kullanılarak analiz edilmiştir. Pik ayrıştırma işlemi sonucunda A, B ve C filmlerinin Sn 3d_{5/2} pik noktaları sırasıyla 486.6, 486.7, 486.6 eV değerlerinde görülmüştür. Bu pik noktaları SnO fazının 3d_{5/2} pik noktası ile uyum sağlamaktadır (Kwokave Kryzywiecki, 2017). Tip I filmler için diğer 3d_{5/2} pik noktası 486.3 eV değerinde, Tip II film için 486.6 eV değerinde görülmüştür. Literatürde Sn 3d_{5/2} pik noktaları 485.3 (Deepu vd. 2014), 486.2 (Shin vd. 2011) ve 486.4 (Hurtado e al. 2014) eV değerlerinde gösterilmekte olup, CZTS oluşumunda bulunması beklenen Sn(IV) elektronik yapının varlığını doğrulamaktadır.

160 ve 164 eV aralığında görülen S 2p spektrumu (Şekil 5.14 (b)) metal sülfat yapılarında bulunan S ile ilişkilidir (Das vd. 2012). Tüm S 2p değerlik bölgeleri GL(75) pik şekli

kullanılarak ve $2p_{3/2}$ ve $2p_{1/2}$ pikleri arasında 1.2 eV spin-orbit ayrışma değeri kullanılarak analiz edilmiştir. A örneğinin S 2p bölgesi diğer filmlerden daha geniştir. Bu durum birden fazla S pik noktalarının varlığını gösterir. Bu yüzden, A örneğinin pik ayrıştırma işlemi 3 çift S 2p pik noktası içerirken diğer filmler iki çift S 2p pik noktası içerir. CZTS yapısından beklenildiği üzere 161.6 ve 161.7 eV değerlerindeki pik noktaları monosülfid (S^{2-}) ile ilişkilendirilmektedir (Das vd. 2012; Ruan vd. 2014). A, B ve C filmlerinde ek pik noktası sırasıyla 162.2, 162.0 ve 162.2 eV değerlerinde tespit edilmiştir. Bu pik noktalarının konumu disülfid (S_2^{2-}) ile ilişkilendirilmiştir (Yazıcı vd. 2015). A filmi için, bağlanma enerjisinin daha yüksek olduğu bölgelerde 163.9 eV değerinde S-S bağına işaret eden ek bir pik noktası tespit edilmiştir (Krylova ve Andrulevicius, 2009).



Şekil 5.14 CZTS filmlerin XPS pik ayrıştırma sonuçları a) Sn 3d, b) S2p değerlik bölgeleri.

D örneğinin S 2p spektrumunda ikinci S 2p pik noktası 163.4 eV değerinde görülmüştür. Bu pik noktası filmlerin yüzeyindeki polisülfid fazını (S_n^{2-} , $2 \leq n \leq 8$) temsil etmektedir.

Tablo 5.5 Tip I ve Tip II CZTS filmlerin XPS spektrumu pik ayrıştırma işlemi sonuçları.

Örnek	Zn	Cu	1 st Sn	2 nd Sn	1 st S	2 nd S	3 rd S
	<i>2p_{3/2}</i>	<i>2p_{3/2}</i>	<i>3d_{5/2}</i>	<i>3d_{5/2}</i>	<i>2p_{3/2}</i>	<i>2p_{3/2}</i>	<i>2p_{3/2}</i>
	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)	(eV)
A	1021.9	932.5	486.3	486.6	161.7	162.2	163.9
B	1021.8	932.3	486.3	486.7	161.6	162.0	-
C	1021.6	932.2	486.3	486.6	161.7	162.2	-
D	1021.8	932.0	486.4	-	161.7	-	163.4

Pik ayrıştırma işleminden sonra CZTS filmlerin yüzeyinin atomik kompozisyonları aşağıdaki eşitlik 5.7 kullanılarak hesaplanmıştır.

$$C_x = \frac{(I_x/S_x)}{\sum I_i/S_i} * 100 \quad (5.7)$$

Denklemden, C_x , I_x ve S_x , parametreleri sırasıyla örneğin içeriğinde bulunan x elementinin atomik yüzdesi, alanı ve atomik hassasiyet faktörüdür. I_i ve S_i ise örneğin içindeki i'inci elementin alanı ve atomik hassasiyet faktörüdür. CZTS film yüzeyinin atomik kompozisyonları Tablo 5.6'da listelenmiştir. EDX ile belirlenmiş içeriklerle bazı benzerlikler bulunsa da XPS sonuçları, daha derindeki katmanlardan alınan EDX sonuçlarından daha farklı bileşen özelliklerini ortaya çıkarmıştır. XPS sonuçları CZTS filmlerin derinlere doğru homojenliğinin azaldığını ve farklı atomik içeriklere sahip olduğunu göstermiştir. Tablo 5.6'da A örneği hariç diğer tüm filmlerin yüzeyde sülfür açısından fakir olduğunu göstermektedir. A örneğinin SEM görüntüleri grafiğin uç noktasında değişik özellikler göstermiş ve bu özellikler SnS₂ ikincil fazı ile ilişkilendirilmiştir. CZTS A filminin hem EDX hem de XPS analizleri, %50'nin üzerinde S konsantrasyonu ve Zn konsantrasyonundan daha yüksek bir Sn konsantrasyonu göstermesi, yüzeyde SnS₂ oluşumunu desteklemektedir.

Tablo 5.6 Tip I ve Tip II CZTS filmlerin XPS tekniği ile elde edilen yüzey kompozisyonları.

Tip	Örnek	Atomik %				Cu/(Zn+Sn)	Zn/Sn	S/Metal
		Cu	Zn	Sn	S			
I	A	17.8	8.3	19.4	54.5	0.6	0.4	1.2
I	B	18.1	14.3	27.0	40.6	0.4	0.5	0.7
I	C	19.0	19.3	18.3	43.4	0.5	1.1	0.8
II	D	25.8	19.2	14.9	40.1	0.8	1.3	0.7

Tip I örneklerinin yüzeydeki Sn konsantrasyonu aynı örneklerin EDX sonuçlarından daha yüksektir. Bunun nedeni CZTS filmlerde Sn buharlaşırken SnO_2 yapısının oluşmuş olmasıdır ki bu yapının varlığı XRD analizinde de tespit edilmiştir. Tip II D örneğinin Sn konsantrasyonu, Tip I CZTS filmlere göre daha düşüktür. Sıralamanın Tip I'de Tip II'ye değiştirilmesi CZTS büyütme aşamasındaki Sn kaybını azalttığını düşünülmektedir. Bu yüzden, Sn kaybını azaltmak ve Cu-Sn alaşımı oluşumu için kaplama sıralaması değiştirilmiş ve Tip II filmler de Sn katmanına bitişik olarak ince Cu katmanı yerine kalın Cu katmanı oluşturulmuştur. XPS ölçüm sonuçlarına göre Tip II CZTS D filmi yüzeyde %14.9 Sn elementi içerir. Bu oran kaplama sıralamasının değiştirilerek düşürülmüştür. Sn içeriğinde azalma Cu-Sn alaşımı oluşumuna izin verilerek veya film yüzeyi üzerindeki Sn birikimini düşürerek sağlanabilir.

Su ve grubu, CZTS büyütme aşaması sırasındaki faz oluşumlarını incelemiştir (Su vd. 2015). Önce, Mo kaplanmış SLG altlığın üzerine sırasıyla Cu ve Sn katmanını kapladılar ve Cu_6Sn_5 alaşımının oluştuğunu gözlemlediler. Bu katmanların üzerine Zn katmanını ekledikten sonra Cu_6Sn_5 yapısının Cu_3Sn yapısına dönüştüğünü ve Cu_5Zn_8 alaşımının oluştuğunu gözlemlediler.

Olgar ve grubu, CZTS yapısının homojenliği için hangi sıralamanın daha uygun olduğunu görmek amacıyla iki farklı sıralama kullandılar. SLG/Mo/Zn/Sn/Cu istiflemenin yerine SLG/Mo/Cu/Sn/Zn/Cu istiflemenin daha uygun olduğunu gördüler. Bu sıralamada Cu içeriğinin %70'i üst katmanda bulunurken %30'u Mo katmanının üzerinde bulunmaktadır (Olgar vd. 2016). SLG/Mo/Cu/Sn/Zn/Cu sıralamasının ve Cu-Sn alaşımı oluşumunun güneş hücrelerinin dönüşüm verimi açısından avantajlarını raporlayan çalışmalar olduğu için Tip II filmlerin Cu-Sn alaşım oluşumunda ve dolayısıyla CZTS film oluşumunda daha iyi olduğunu gözlemledik. Tip I filmlerde Sn katmanının bitişikindeki ince Cu katmanı bu alaşımların oluşumunu azaltabilir ve sülfürleme sırasındaki Sn kaybına yol açabilir.

Tip I örneklerinde Cu ve Zn konsantrasyonlarındaki artışla birlikte Cu ve Zn $2p_{3/2}$ pik noktası pozisyonu daha düşük bağlanma enerjisi alanına doğru kaymıştır. Bu kaymanın sebebi tam olarak bilinmemektedir. Film yüzeyinde farklı fazların oluşu ile açıklanabilir. Cu/Zn+Sn oranı düşünüldüğünde, Tip I filmler Cu açısından oldukça fakirdir fakat Tip II CZTS filmlerde bu oran istenilen aralıktadır.

Zn/Sn oranı incelendiğinde, Tip I CZTS filmlerin A ve B örnekleri Zn açısından fakirken, C örneği az da olsa Zn açısından zengin sayılabilir. Ancak Tip II D örneği Zn/Sn oranına bakıldığında istenilen Zn bakımından zengin aralıktadır.

Özet olarak, Tip I ve Tip II filmlerin fiziksel özellikleri incelenmiştir. Tip I örnekleri için, sülfürleme süresinin kristal yapısında ve yüzey morfolojisinde kayda değer bir farklılığa yol açmadığı ama sülfürleme süresi arttıkça Sn kaybındaki artış nedeniyle farklı bileşenlere sahip oldukları ortaya çıkmıştır. Ayrıca bu filmler nüfuz eden S miktarına bağlı olarak farklı kalınlıklarda MoS₂ iç yüzey katmanı oluşumu göstermektedir. Raman analizi sülfürleme süresi arttıkça MoS₂ katmanı kalınlığında artış olduğunu göstermiştir. XPS ile yapılan yüzey bileşimi incelemesinde A örneği hariç tüm Tip I film örneklerinde sülfür kaybı görülmüştür. A örneğinde S içeriğinin yüksek olmasının nedeni yüzeyde SnS₂ ikincil fazı oluşumu olarak gösterilmiştir.

Tip II CZTS filminin kristal yapısı ve yüzey morfolojisi Tip I filmlerinden farklıdır. Ayrıca bu örneklerin içeriği Zn açısından zengin ve Cu açısından fakirdir. Bu içerik özellikleri güneş hücreleri için istenilen özelliklerdir. Farklı kaplama sıralaması kristal yapısı, yüzey morfolojisi ve büyütülen CZTS filmlerin içeriğinde değişimlere neden olmaktadır. Tip I ve Tip II filmlerin tüm analizleri göz önüne alındığında, Tip II filmlerin verimli güneş hücreleri için daha uygun bir soğurucu katman olduğu söylenebilir.

5.2.2. Tampon Katman Karakterizasyonu

Güneş hücrelerinin verimini arttırmada tampon katmanının optik özellikleri oldukça önemlidir. Bu yüzden, ışık Emilimini azaltmak ve bu katmanın geçirgenliğini arttırmak için tampon katmanın bant aralığı yüksek olmalıdır. CdS, 2.42 eV değeriyle yüksek bant açıklığına sahip n-tipi bir yarıiletkenidir. Bu yüzden, CdS diğer tampon katmanlar arasında en çok gelecek vaad eden yapıdır ve verimli güneş hücrelerinde en çok kullanılan yapıdır. Bu zamana kadar, en yüksek verimliliğe sahip CIGS (%22.8) ve CZTS (%9.4) güneş hücrelerinde CdS tampon katmanı kullanılarak elde edilmiştir.

5.2.2.1. CdS İnce Filmleri Büyütme Mekanizması

Bu çalışmada CdS ince filmleri kimyasal banyo kaplama (CBD) tekniğiyle kaplanmıştır. Bu teknik sırasıyla reaksiyona başlama zamanı, kompakt ve gözenekli katman kaplama zamanı olmak üzere üç farklı aşamadan oluşur (Sandoval-Paz ve Ramirez-Bon, 2009). Reaksiyona başlama zamanı sırasında çekirdek oluşumu nedeniyle büyüme hızı oldukça düşüktür. İkinci büyütme aşaması ise iyonları kaplama işlemidir ve bu işlemin büyüme hızı yüksek ve doğrusaldır. Bu işlem Cd²⁺ ve S²⁻ arasındaki iyon değişimine dayanır. İşlem sırasında oluşan CdS yapısının özellikleri kompakt, örnek yüzeyine iyi tutunan ve yüksek oranda yansıtıcı olmasıdır (W.-D. Park, 2012). Son olarak, öbek-öbek büyütme işlemi kaplamanın son aşamasıdır ve büyüme hızı oldukça düşüktür. Bu yüzden, CBD tekniğiyle kaplanan CdS filmlerinin büyütme aşamalarının tespit edilmesi optik özellikleri kontrol altına

alabilmek ve güneş hücresi uygulamaları için oldukça önemlidir. Bu çalışmada, CdS ince filmleri SLG altlıklar üzerine 30 dakikadan 90 dakikaya kadar değişen kaplama süreleriyle büyütülmüştür. Optik ve yapısal özellikleri detaylı olarak incelenmiştir.

5.2.2.2. XRD Analizi

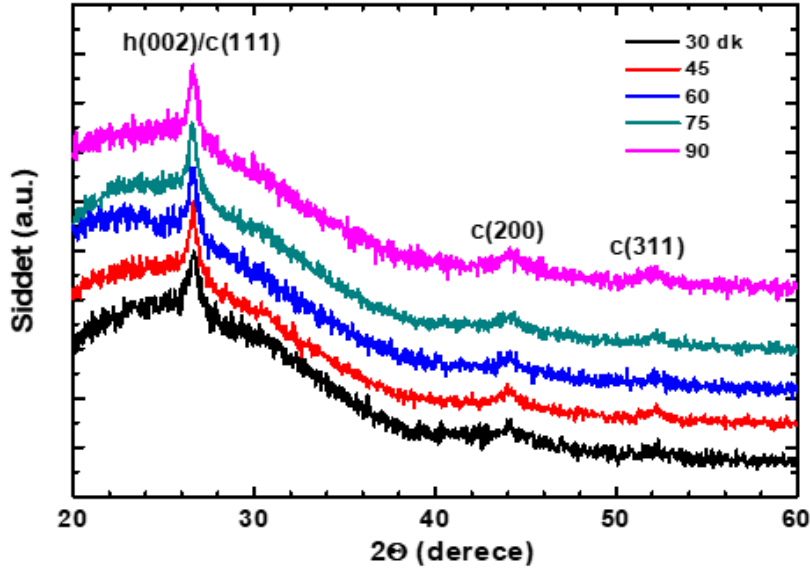
CdS filmleri kübik (çinkoblend) ve hexagonal (wurtzite) olmak üzere iki farklı kristal yapısına sahiptir ve bu yapıların oluşması büyütme işlemine ve altlık sıcaklığına bağlıdır. İyon-iyon kaplama işlemi kristal yapının hexagonal, kübik ya da ikisinin karışımı olmasına neden olur (M. A. Kumar ve Muthukumaran, 2013). Buna ek olarak, kübik ve hexagonal kristal yapılarının oluşum enerjileri farkı az olduğu için bu yapıların birlikte var olduğu çalışmalar da yayınlanmıştır (Slonopas vd. 2016). Düşük ve yüksek kaplama sıcaklıkları sırasıyla kübik ve hexagonal fazların oluşumuna neden olur. Ayrıca, tavlama işlemi sonucunda kübik yapısından hexagonal yapıya doğru faz değişimi gözlemlenebilir.

Farklı kalınlıklardaki CdS filmlerinin kristalliği XRD ile belirlenmiştir. Tüm filmler üç tane CdS pik noktasına sahiptir. Şekil 5.15 farklı kaplama sürelerine sahip örneklerin XRD sonuçlarını göstermektedir. 30, 45, 60, 75 ve 90 dakikalık kaplama süreleri için ana pik noktaları sırasıyla 26.7° , 26.7° , 26.7° , 26.6° ve 26.6° değerlerinde görülmüştür. Ana pik noktalarında çok küçük bir kaymanın varlığı dikkat çekmiştir.

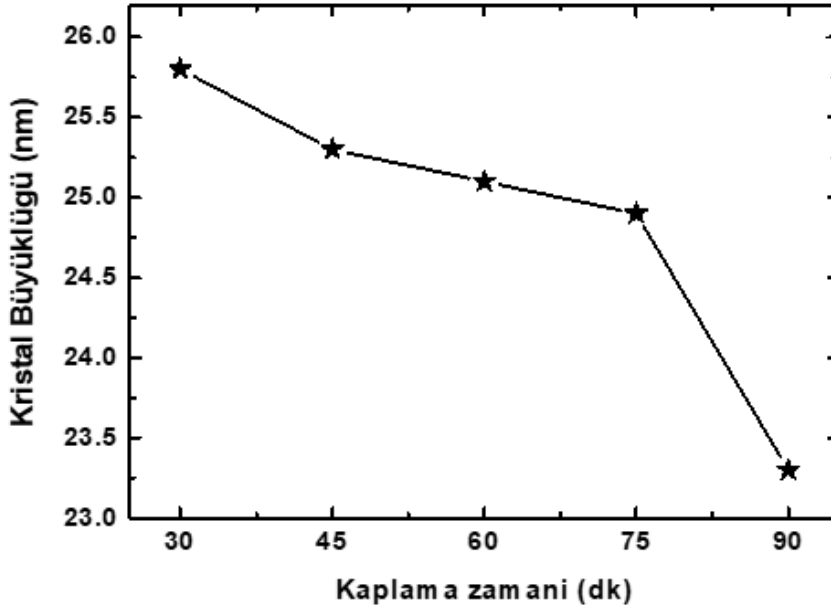
Hexagonal ve kübik yapıların en güçlü saçılma açıları %1 oranında uyduğu için kristal yapının XRD ile belirlenmesi zor bir iş haline gelmiştir. 26.7° değerindeki pik noktaları hexagonal yapının (002) düzlemini gösterirken 26.6° ve 26.6° değerlerindeki pik noktaları kübik yapının (111) düzlemini göstermektedir (Kariper vd. 2011; Kumar vd. 2012; Slonopas vd. 2016). Bu yüzden, ana pik noktalarını göze alarak kristal yapıyı belirlemek oldukça zordur.

Kristal büyüklüğü (D), Eşitlik 5.6'da verilen Debye-Scherrer's formülü ile hesaplanmıştır. Şekil 5.16'de görüldüğü üzere artan kaplama süresi ile kristal büyüklüğü azalmaktadır. Bu durum kristal büyüklüğünün azalması ve kötüleşen kristallik ile ilişkilendirilebilir. Kristal büyüklüğünün azalmasına, kaplama işleminin iyon-iyon aşamasından iyon-iyon ve öbek-öbek aşamalarının karışımına doğru değişmesi ile iç katmanlarda gözenekli yapı oluşumuna neden olur. Kristal büyüklüğünün 23.3-25.8 değerleri arasında değiştiği ve kaplama süresi ile azaldığı gözlemlenmiştir. Öbek-öbek kaplama işlemiyle büyütülen filmlerin kristal büyüklüğü iyon-iyon kaplama işlemiyle büyütülen CdS filmlerin kristal büyüklüğünden daha küçüktür (Sandoval-Paz ve Ramirez-Bon, 2009). Tüm filmlerde 44.10° değerinde tespit edilen tepe noktası kübik fazın (220) yansıması ile ilişkilidir (Fernando vd. 2015). Tespit edilen 52.09° - 52.20° aralığındaki üçüncü pik noktası kübik CdS yapısının (311) düzlemine karşılık gelmektedir (Fernando vd. 2015; Manikandan vd. 2015). Kaplama süresi ile birlikte c(311) pik

noktasının yoğunluğu artmaktadır. Bu duruma bakılarak Cd/S atomik oranındaki azalmanın CdS filmlerinin kristalliğinde artışa neden olduğu söylenebilir (Husham vd. 2014). XRD sonuçları düşük kaplama sürelerinde büyüyen CdS filmlerinin hexagonal ve kübik fazlardan oluştuğunu göstermektedir. Ancak kaplama süresi arttıkça kübik faz CdS örgüsündeki baskın faz haline geçer.



Şekil 5.15 Farklı kaplama sürelerinde büyütülmüş CdS filmlerin XRD spektrumu.



Şekil 5.16 Farklı kaplama sürelerinde büyütülen CdS filmlerinin c(111)/h(200) pik noktasının kristal büyüklüğü.

5.2.2.3. SEM ve EDX Analizi

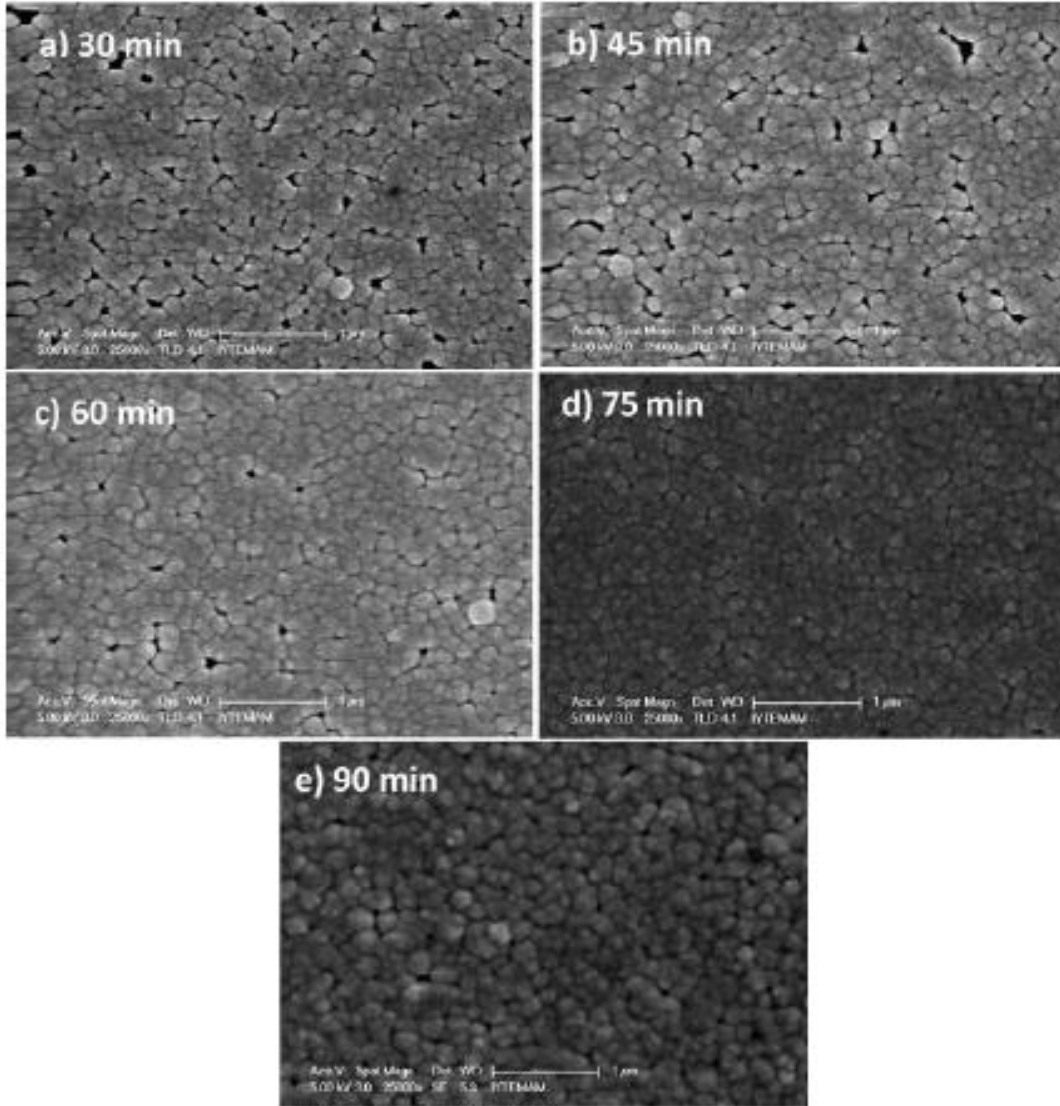
Farklı kaplama sürelerinde büyütülmüş CdS ince filmlerinin yüzey morfolojisi SEM görüntüleme analizi ile incelenmiştir. Şekil 5.17'de CdS filmlerinin yüzey morfolojisinin kaplama süresinden oldukça etkilendiğini göstermektedir. Şekil 5.17'den görüleceği üzere kaplama süresi arttıkça film yüzeyi daha sıkı bir yapıya sahip olmaktadır. İlk 30 dakikada film yüzeyinde birçok boşluk ve küçük delikler bulunmaktadır. Bu boşluk ve delikler kaplama süresi arttıkça azalmıştır. Şekil 5.17'de 60 dakika kaplama süresiyle büyütülen CdS film altlık yüzeyinin çoğunu kaplamaktadır ve üst üste yapılan kaplamalar kristallerin arasındaki boşlukları doldurmaktadır. CBD işleminin başlarında yüksek kristallığe sahip iç kompakt katman biriktirilmiş, zaman geçtikçe daha düşük kalitedeki CdS kamanı iç kompakt katman üzerine biriktirilmiştir.

Zaman geçtikçe, kaplama işleminin karakteri iyon-iyon işlemi haline gelmektedir. Bu işlemde daha büyük parçacıklar ve öbekler birikerek gözenekli bir yapı oluşmuştur. Kaplama süresi arttıkça öbeklerin birikiminden dolayı CdS filmlerindeki boşluk ve delikler kaybolmuştur.

Büyütülen CdS filmlerin atomik konsantrasyonları EDX analizi ile incelenmiştir. Tablo 5.7 Cd ve S elementlerinin oranını ve konsantrasyonlarını özetlemektedir. EDX sonuçları tüm filmlerin Cd içeriğinin S içeriğinden daha yüksek olduğunu göstermiştir. Bu durum Cd elementinin S elementine göre daha yüksek aktifliğe sahip olmasından kaynaklanıyor olabilir (Husham vd. 2014). SEM ve EDX sonuçları CdS filmlerin 60 dakikalık kaplama süresi içinde altlık yüzeyinin büyük kısmını kapladığını göstermektedir. 60 dakikadan daha yüksek kaplama sürelerinde Cd/S oranında azalma görülmüştür. Bu durum yığılmış öbeklerin tortulaşması ile açıklanabilir. Cd iyonu fazlalığı ve S boşluğu n-tipi iletkenliği arttırdığı için güneş hücresi uygulamalarında düşük kaplama süresi istenmektedir.

Tablo 5.7 Farklı kaplama süreleriyle büyütülen CdS filmlerin EDX analizleri.

Örnek	Atomik % Cd	Atomik % S	Cd/S Oranı	Kalınlık (nm)
30 dk	58.03	41.97	1.38	70.0
45 dk	57.15	42.85	1.33	85.0
60 dk	57.05	42.95	1.33	120.0
75 dk	53.68	46.32	1.16	133.0
90 dk	52.63	47.37	1.11	148.0



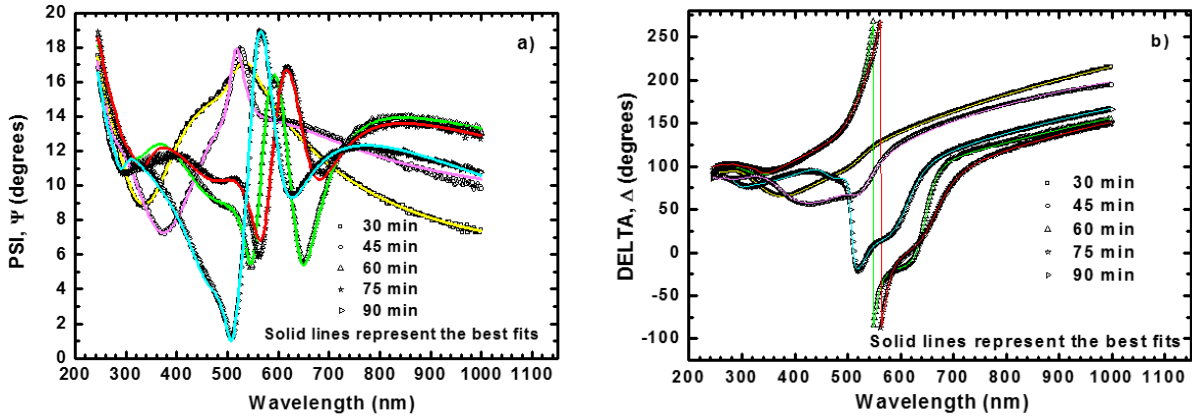
Şekil 5.17 a) 30 dk, b) 45 dk, c) 60 dk, d) 75 dk, e) 90 dk kaplama süreleriyle büyütülen CdS filmlerin SEM görüntüleri.

5.2.2.4. Spektroskopik Elipsometre (SE) Karakterizasyonu

Spektroskopik elipsometre (SE), malzemelerin optiksel özelliklerini belirlemede ve kalınlık ölçümünde kullanılan bir tekniktir. Psi (Ψ) ve Delta (Δ), gelen ışığı sırasıyla fazını ve genliğini ölçen elipsometrik parametrelerdir. Optik sabitlerin dalgaboyuna bağılıklarını tanımlamak amacıyla uygun bir optik model oluşturulmuştur. Şekil 5.18 (a) ve (b)'de kalın çizgiler Ψ ve Δ parametrelerinin modelleme ile en uyumlu sonuçlarını göstermektedir. Deneysel ve modellenen veriler arasında küçük farklılıklar görülmektedir. Bu durum pürüzler ve tanecik sınırlarından kaynaklanan depolarizasyon nedeniyle ortaya çıkmaktadır. Modelleme

kullanılarak yapılan fitlerin kalitesi ortalama karekök hata (RMSE) analizi ile belirlenmiştir. Ayrıca fitlerin sonuçları Tablo 5.8'de listelenmiştir.

Şekil 5.19 CdS filmlerinin kalınlık ölçümlerini göstermektedir. Büyütülen filmlerin kalınlığı kaplama süresi arttıkça artmıştır fakat büyüme hızı her 15 dakikalık zaman aralığı için farklıdır. Kaplama işleminin başlarında kaynak malzemeler yeterli olarak bulunduğu için iyon-iyon kaplama işlemi, öbek-öbek kaplama işleminden daha önemli bir rol oynar. Bir süre sonra kaynak malzemeler azaldıkça öbek-öbek kaplama aşaması iyon-iyon kaplama aşamasından daha baskın hale gelir ve kaplama oranı azalır. Şekil 5.19'da görüldüğü üzere yüksek birikim hızı nedeniyle ilk 60 dakikalık birikim sırasında iyon-iyon kaplama işlemi baskın durumda iken daha sonra kaplama hızı azaldıkça işlem iyon-iyon ve öbek-öbek kaplama işlemlerinin bir karışımı haline gelmiştir. CdS film kalınlıklarını belirlemek amacıyla oluşturulan optiksel model, SLG altlığın iki yüzüne de CdS kaplanarak oluşturulmuştur. Üst CdS katmanının kalınlığı esas kalınlık olarak alınmıştır. Çünkü alt kamanın kalınlığı üst kamandan daha ince olarak 8-10 nm değerinde ölçülmüştür. İki katmanın da kalınlığı birbirine yakın olsa da küçük bir farklılık göstermişlerdir.

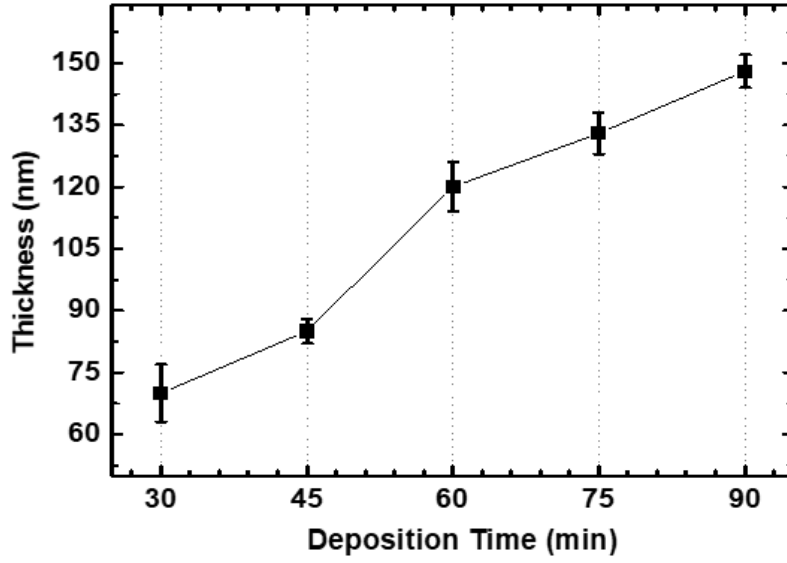


Şekil 5.18 Elipsometrik ölçüm ve kullanılan optik modelleme a) PSI, b) DELTA. Kesikli çizgiler ölçülen verileri temsil ederken, düz çizgiler modelleme sonuçlarını temsil etmektedir.

Kırılma indisi n , yok olma katsayısı k ve dielekrik fonksiyon \mathcal{E} gibi optik sabitler aşağıdaki eşitlikle verilmektedir:

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 = (n+ik)^2 = \sin^2 \phi [1 + \tan^2 \phi \left(\frac{1-\rho}{1+\rho}\right)^2] \quad (5.8).$$

Bu eşitlikte ϕ polarize olmuş ışığın gelme açısı ve ρ yansıma katsayısının genlik oranıdır.



Şekil 5.19 Kaplama sürelerine bağlı olarak CdS kalınlık değerleri.

CdS filmlerinin SE analizlerinde (n) kırılma indisini ve (k) yok olma katsayısı değerlerini vermiştir. Şekil 5.20 (a) ve (b) CdS ince filmlerinin foton enerjisine bağlı olarak sırasıyla n ve k değerlerini göstermektedir.

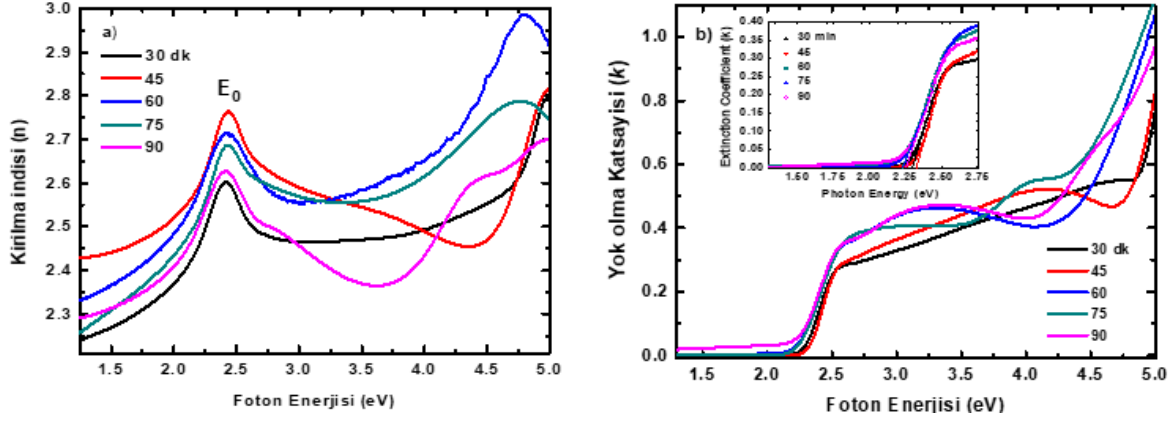
Tablo 5.8 CdS ince filmlerinin spektroskopik elipsometrik analiz sonuçları.

Kaplama Zamanı (dk)	Örnek Kalınlığı (nm)	RMSE	Pürüzlülük (nm)	Kırılma İndisi	Optiksel Band Aralığı, E_g , (eV)
30	70.0	1.6	7.3	2.39	2.30
45	85.0	3.2	10.0	2.53	2.32
60	120.0	2.5	10.2	2.51	2.25
75	133.0	2.7	10.4	2.46	2.22
90	148.0	2.2	12.1	2.43	2.22

CdS, 2.06 eV foton enerjisinde (600 nm dalgaboyu) 2.52 kırılma indisine sahiptir (Lisco vd. 2015). Fakat kaplama tekniğine bağlı olarak CdS filmleri farklı kırılma indislerine sahiptir. Radyo frekans saçtırma (rf), vakum buharlaştırma ve spreylendirme ile birleştirilen CdS filmlerin kırılma indisleri sırasıyla, 2.25-2.51 (El Assali vd. 2000; Khan vd. 2010) , 2.12 (Senthil vd. 2000) ve 2.19-2.32 (Pal vd. 1997; Senthil vd. 2000) olarak değişmektedir.

30 dakikada kaplanan CdS filmi anlamsız kırılma indisi değerleri göstermiştir. Bunun nedeni yapısındaki boşluk ve delikler olabilir. Bu örnek dışındaki tüm örnekler CdS film kalınlığı ile ters orantılı kırılma indisi değerleri göstermiştir. Bu durum gözenekli katmanın varlığı ile

direkt olarak ilgilidir. Gözenekli katman kırılma indisinde önemli bir düşüşe neden olur. 45 ve 60 dakikada büyütülen CdS filmler literatürde verilen CdS filmlere yakın bir kırılma indisi değeri göstermektedir.



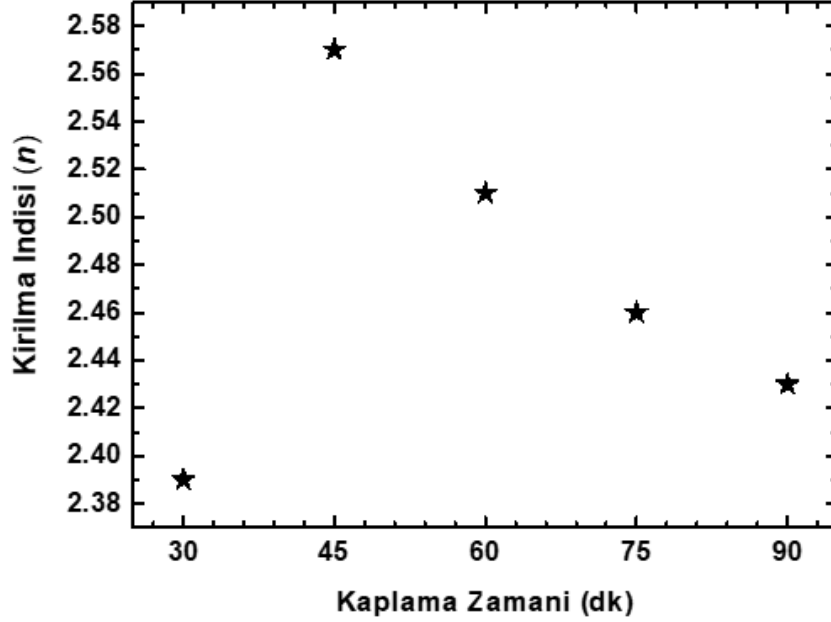
Şekil 5.20 Farklı kalınlıktaki CdS filmlerinin a) kırılma indisi ve b) yok olma katsayılarının foton enerjisine göre dağılımları. İçerideki grafik CdS filmlerin enerji band değerlerinin tayinini göstermektedir.

Bunun yanında, kırılma indisi-foton enerjisi grafiği (Şekil 5.20 (a)) iki adet maksimum noktası göstermiştir. İlk maksimum noktası 2.40-2.43 eV değerleri arasındayken ikinci maksimum 4.77-4.98 eV değerleri arasındadır. Bu maksimumlar sırasıyla Brillouin bölgesinin $\Gamma \rightarrow A$ yönündeki geçişini ve temel emilim pik noktasını belirtmektedir (Sandova-Paz ve Ramirez-Bon, 2009; Slonopas vd. 2016). Geçiş enerjisinin (E_0) konumunda görülebilir bir değişim tespit edilmiştir. 30 dakikada büyütülen CdS haricinde, geçiş enerjisi kaplama süresi ile birlikte azalmıştır. Bu durum CdS gözenekli yapısını içeren katman mikro yapısındaki değişimlerle açıklanabilir.

Bir malzemenin yok olma katsayısı soğurmasına bağlıdır. CdS filmlerin optiksel olarak enerji band değeri $k-h\nu$ grafiğinin k değerinin mutlak minimumunda $h\nu$ eksenini kestiği nokta ile belirlenmiştir. Şekil 5.20 (b) yok olma katsayısının foton enerjisine bağlı dağılımını göstermektedir. İçerideki grafik ise yasak band enerji aralığının belirlenmesini göstermektedir. CdS film kalitesine bağlı olarak soğurma sınırı düşük foton enerjisi tarafına kaymıştır. Bu durum ayrıca yasak band enerji aralığının düşüşünü de temsil etmektedir. 45 dakikada büyütülen CdS film en yüksek soğurma sınırına ve yasak band enerji aralığına sahiptir. Onun ardından 30 dakikada büyütülen film takip etmektedir. Şekil 5.21 kaplama süresine bağlı olarak kırılma indisi değişimini gösterir.

Şekil 5.22'de kaplama süresine bağlı olarak E_g değişimi görülebilir. 30 dakikada büyütülen film dışındaki tüm filmlerin yasak band enerji aralığı kaplama süresi ile birlikte

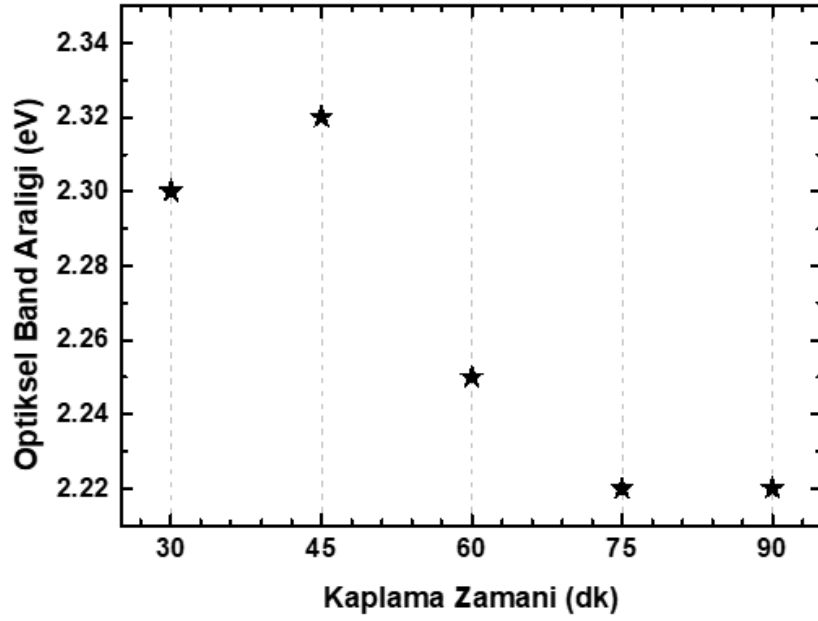
azalmaktadır. Bu durum kristal boyutundaki azalma ve yüzey katmanındaki kalite düşüşü ile açıklanabilir.



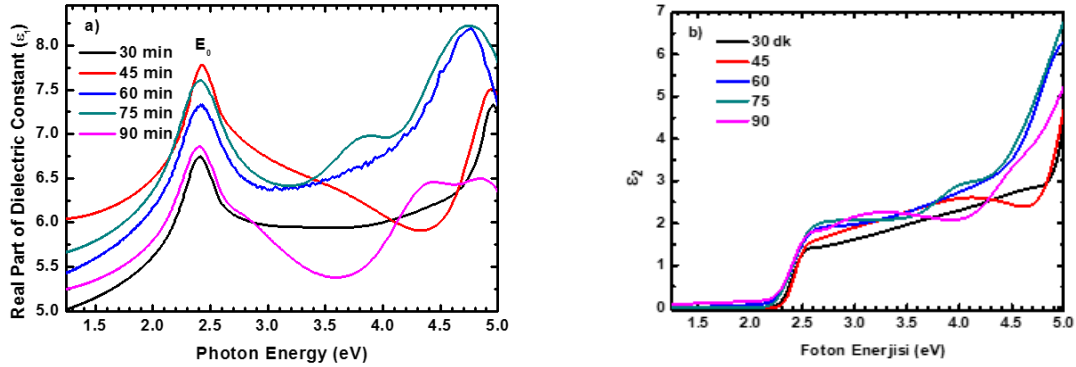
Şekil 5.21. 600 nm dalgaboyunda CdS filmlerin kaplama süresine bağlı olarak kırılma indisi değişimleri.

Şekil 5.23 (a) ve (b) CdS filmlerin dielektrik fonksiyonlarını foton enerjilerine bağlı olarak göstermektedir. Dielektrik fonksiyonun gerçel kısmı kırılma indisi ile ilgiliyken (Ortuno-Lopez vd. 2013), sanal kısmı Brillouin bölgesinin kritik noktalarındaki geçişler ile ilgilidir (Hofman vd. 1993).

Cd $4d$ ve S $3s$ durumları arasındaki geçiş ve iletim bandı ϵ_2 fonksiyonunun yapısını belirler. Dielektrik katsayının foton enerjisi ile birlikte değişmesi filmdeki foton ve elektronlar arasındaki etkileşimi temsil eder. Hexagonal ve kübik kristal yapısına sahip CdS filmlerinin ϵ_2 fonksiyonları farklı şekillere sahiptir. Kübik CdS E_0 , E_{1B} ve E_2 pik noktalarına sahiptir. Hexagonal CdS bu pik noktalarına ek olarak dielektrik katsayının sanal kısmı için E_{1A} ve F_1 pik noktalarına sahiptir (Cardona vd. 1965). Şekil 5.23 (a)'da 2.40-2.4 eV değerlerinde görülen E_0 pik noktası, Brillouin bölgesindeki Γ noktası boyunca değerlik bandından iletim bandına geçiş enerjisi ile ilişkilendirilmektedir (Hofmann vd. 1993; W.-D. Park, 2012). Sonuç olarak, kaplama süresinin artmasıyla Brillouin bölgesinde $\Gamma \rightarrow A$ yönündeki geçişin pozisyonunda değişim, kırılma indisinde ve yasak band enerji aralığı değerinde azalma görülür. Bu sonuçların nedeni kaplama mekanizmasının iyon-iyon işleminden öbek-öbek işlemine doğru değişmesi (Slonopas vd. 2016) ve gözenekli film oluşumundaki artıştır.



Şekil 5.22 Kaplama süresine bağlı olarak Cd filmlerin optik band aralığı enerji dağılımı.

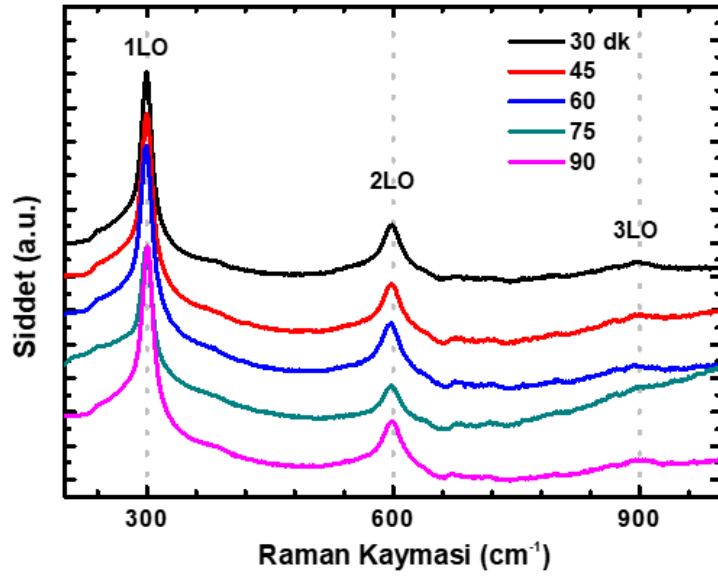


Şekil 5.23 CdS filmlerin dielektrik katsayıları. (a) gerçel kısım (ϵ_1) ve (b) sanal kısım (ϵ_2).

5.2.2.5. Raman Analizi

Şekil 5.24 farklı kaplama sürelerinde büyütülmüş CdS filmlerinin Raman spektrumunu göstermektedir. Herbir örnek boyamsal optik fononlardan (LO) üç adet pik noktasına sahiptir. 1LO modunun herbir CdS filminin baskın modu olduğu Şekil 5.24'de açıkça görülmektedir. 1LO modunun ana pik noktasının konumu Tablo 5.9'da listelenmiştir. Bu tabloya göre konumlar $299.8-301.3 \text{ cm}^{-1}$ değerleri arasında değişmekte ve hafifçe düşük dalga sayısı kısmına doğru kaymaktadır. 1LO pik noktasının bu konumları literatürde yaygın olarak belirlenmiştir (Oladeji vd. 2000). Tüm CdS örneklerinin 1LO modları, 305 cm^{-1} değerinde bulunan toplu CdS pik noktasından biraz uzaklaşmıştır (Maticiuc vd. 2014; Oladeji vd. 2000). LO modunun pik noktası konumları parçacık büyüklüğüne bağlı değildir (Shiang Risbud ve Alivisato, 1993). Ancak, bazı araştırmalar bu kaymanın örgü gerginliği ile ilişkili olduğunu düşünmektedir (Maticiuc vd. 2014).

Bizim çalışmamızda 1LO konumunun parçacık büyüklüğü ile herhangi bir ilişkisi olduğu görülmemiştir. Pik noktasındaki kayma Cd/S oranındaki değişim ile ters orantılıdır. Cd/S oranı arttıkça 1LO pik noktasının konumu daha düşük dalga numaralarına doğru kaymıştır. Bu durum ile ilgili literatürde bir açıklama bulunmamaktadır. Cd ve S iyonlarının atomik ağırlıkları sırasıyla 1124 ve 36.06 g/mol'dür. Cd konsantrasyonu S konsantrasyonundan yüksek olduğunda, etkili ağırlık nedeniyle 1LO pik noktasının konumu artar ve düşük frekans tarafına doğru kayar. Cd atomlarının fazlalığı veya S atomlarındaki düşüklüğün örgüde bozukluklara ve bu bozukluklar sonucunda pik noktasında kaymaya neden olduğu düşünülebilir.



Şekil 5.24 Farklı kaplama süreleri ile büyütülmüş CdS ince filmlerin Raman spektrumu.

Tablo 5.9 CdS filmlerinin 1LO pik noktası konumları

Örnek Kaplama Zamanı (dk)	Ana Pik (cm ⁻¹)
30	299.8
45	300.0
60	300.0
75	300.1
90	301.3

Raman analizi ile kübik ve hexagonal yapıların ve ayrıca bu yapılar arasındaki geçişlerin tespit edilmesinin zor olduğu raporlanmıştır (Sivasubramanian vd. 2006). Bunun nedeni kübik fazın LO fonon modunun, hexagonal fazın A1 (LO) fonon modu ile neredeyse aynı olmasıdır (Zelaya-Angel vd. 1997). Fakat, 1LO pik noktasının FWHM değeri 20-30 cm⁻¹

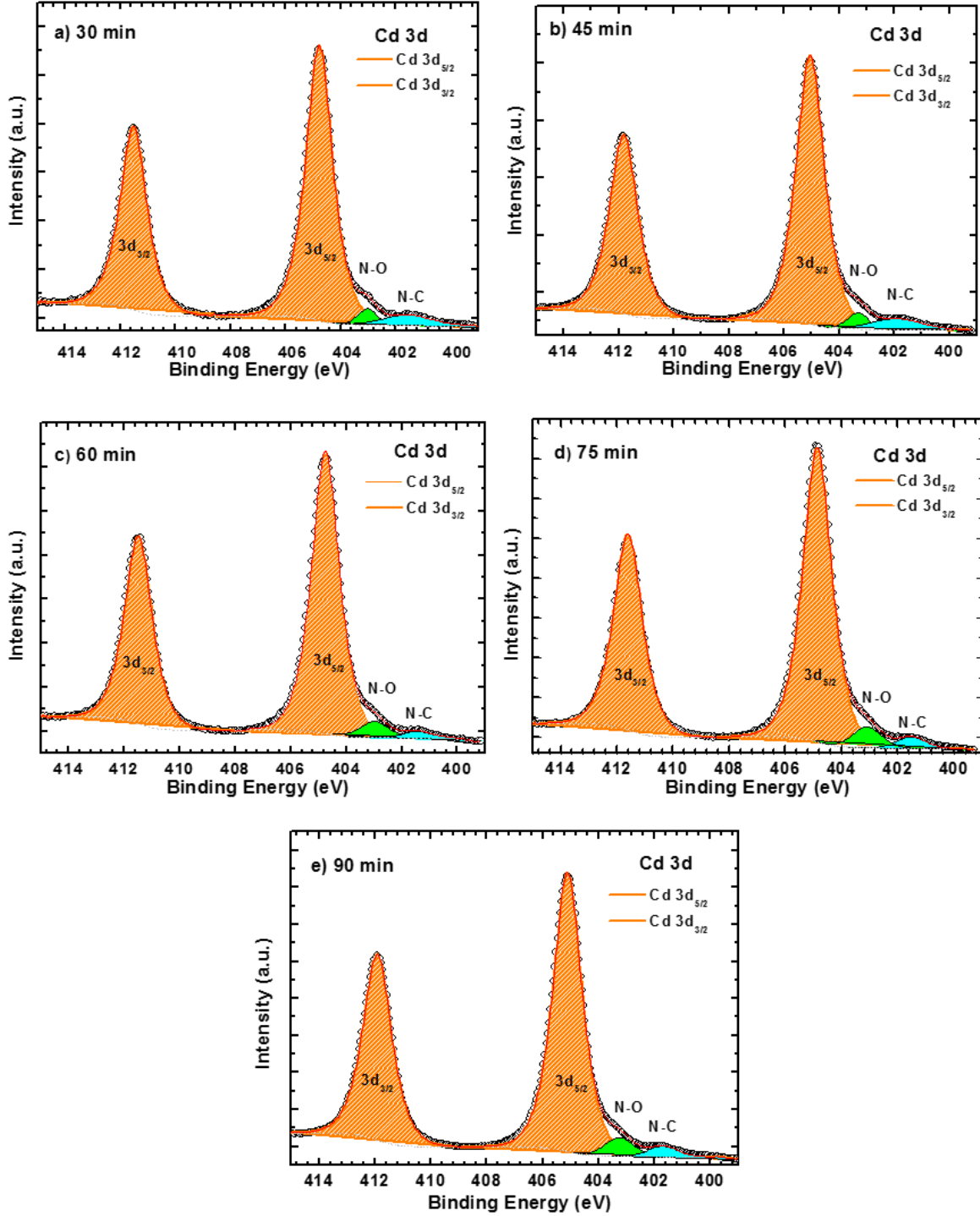
değerleri arasında ise kübik CdS yapısına işaret edebileceği raporlanmıştır (Oladeji vd. 2000). 2LO pik noktasının 599-601 cm^{-1} değerleri arasında gözlemlendiği farklı çalışmalarda raporlanmıştır (Oladeji vd. 2000). Ayrıca neredeyse çok zor görünen 3LO modu yaklaşık 900 cm^{-1} değerinde görülmektedir.

5.2.2.6. X-Ray Fotoelektron Spektroskopi (XPS) Analizi

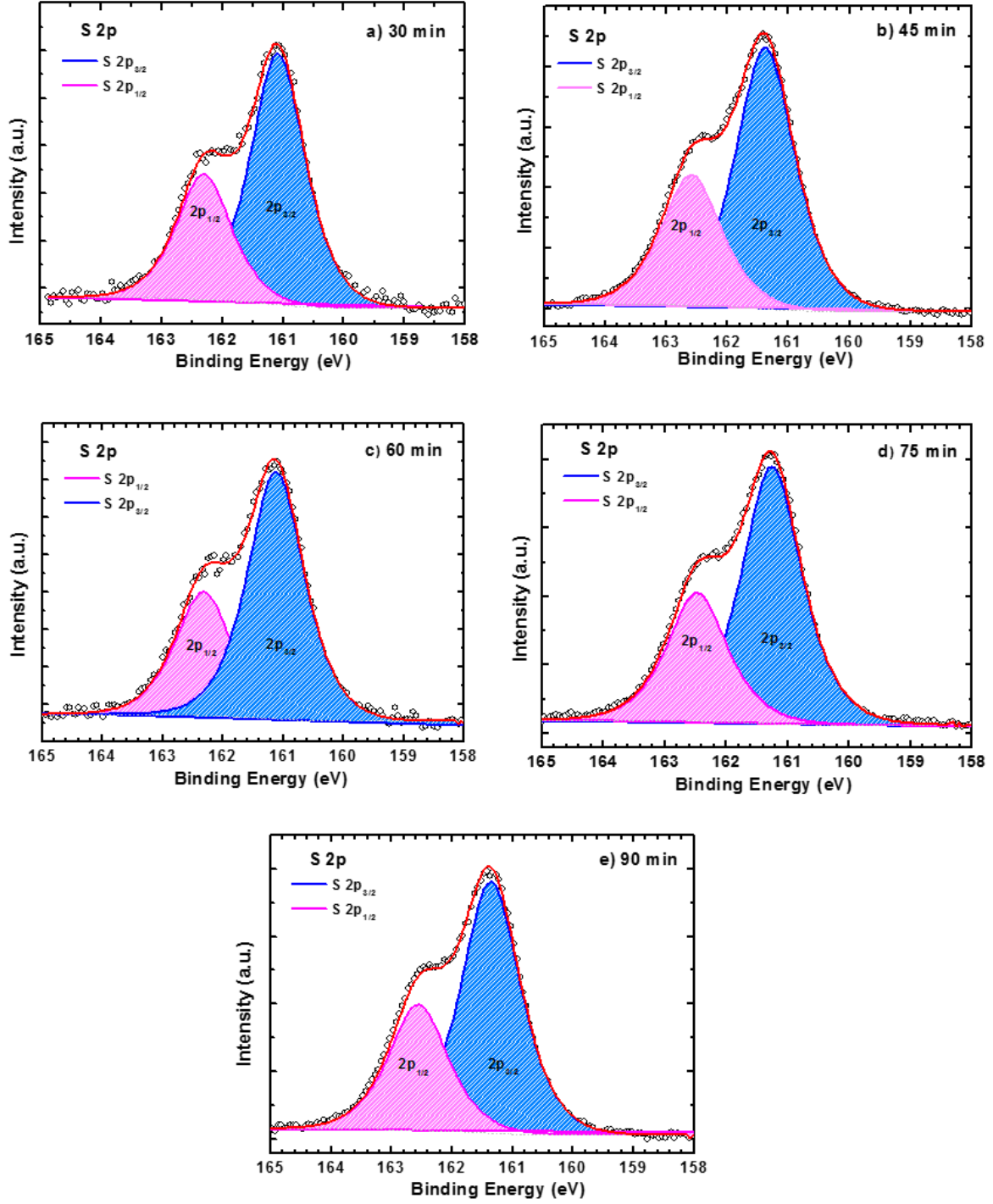
XPS yüzey hassaslığı bulunan bir tekniktir ve örnek yüzeyinden 5-10 nm derinliklerden ölçüm almaktadır. CdS ince filmlerin atomik konsantrasyonu ve bileşimdeki elementlerin kimyasal durumları, yüksek çözünürlüklü XPS fotoelektron pik noktaları gözlemlenerek incelenmiştir. Yüzey spektrumunda C 1s pik noktası 284.6 eV değerinde gözlenmiş ve tüm spektrumun kalibrasyonu bu değere göre yapılmıştır (Yazıcı vd. 2015). Örnek yüzeyinden alınan XPS ölçümü Cd, S, C, O ve N çekirdek seviyelerinin varlığını göstermiştir. Cd 3d ve S 2p çekirdek seviyeleri yüksek çözünürlükte alınan ölçümlerle analiz edilmiştir. Şekil 5.25 ve 5.26 sırasıyla Cd 3d ve S 2p değerlik bölgelerinin yüksek çözünürlüklü spektrumunu göstermektedir. Cd 3d ve S 2p spektrumları incelenen örnekler arasında bir farklılık göstermemektedir. CdS filmlerinin XPS ölçümlerine pik ayrıştırma işlemlerinin sonuçları Tablo 5.10 ve Tablo 5.11'de özetlenmiştir. Pik ayrıştırma işlemlerinin sonuçları, Cd 3d ve S 2p değerlik bölgelerinin bağlanma enerjilerini, spin-yörünge ayrılmasını ve FWHM değerlerini göstermektedir. S 2p ve Cd 3d değerlik pikleri sırasıyla $2p_{3/2}$, $2p_{1/2}$ ve $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ çiftleri olarak ayrılmaktadır. 2p spektrumu $I(2p_{3/2})/I(2p_{1/2})$ şiddet oranı 2:1 ve 3d spektrumu $I(3d_{5/2})/I(3d_{3/2})$ şiddet oranı 3:2 kullanılarak analiz edilmiştir. Pik ayrıştırma işlemi sırasında elementlerin herbir çiftinin spin-yörünge ayrılma değerleri sınırlandırılmıştır. Bağ oluşumu sırasında elektron aktarması ile oluşan net yük değişimi, farklı CdS filmlerin aynı elementlerinin bağlanma enerjilerinde değişimlerin gözlemlenmesine neden olmuştur (Moholar vd. 2011). Literatürde, Cd $3d_{5/2}$ bileşeninin pik noktasının 404.4-406.6 eV değerleri arasında değişmesinin nedeni CdS filmlerinin farklı yüzey bileşenlerine sahip olmasından kaynaklandığı gösterilmiştir. Benzer şekilde, bu çalışmada da Cd $3d_{5/2}$ bileşeninin konumu 404.7 ve 405.1 değerleri arasında gözlenmiştir. Bu durum Cd (Cd^{2+}) bileşeninin çift değerlikli karakterine işaret eder. Cd 3d bölgesinin düşük bağlama enerjisi kısmında yüksek bir nokta gözlemlenmiştir. Bu nokta N-O ve N-C bağından gelen ve sırasıyla 403.0-403.3 eV ve 401.5-401.9 eV bağlanma enerjilerine sahip N 1s bileşenine işaret eder.

Şekil 5.26'da S 2p çekirdek seviyesinin spektrumu 160.0 ve 164.0 eV değerleri arasında değişmektedir. Bu çalışmada, S $2p_{3/2}$ pik noktaları 161.1-161.4 eV arasında gözlemlenmektedir. Bu durum, CdS filminde bulunan monosülfid (S^{2-}) yapısına işaret eder

(Yazıcı vd. 2015). Ayrıca, yüzeyde temel sülfür elementinin hiç bulunmaması tüm kimyasalların reaksiyona katıldığını gösterir.



Şekil 5.25 a) 30 dk, b) 45dk, c) 60dk, d) 75 dk, e) 90 dk sürelerde büyütülmüş CdS filmlerin Cd 3d değerlik bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.



Şekil 5.26 a) 30 dk, b) 45 dk, c) 60 dk, d) 75 dk, (e) 90 dk sürelerde büyütülmüş CdS filmlerin S 2p değerlik bölgesi için yüksek çözünürlüklü XPS spektrumları.

45 dakikalık kaplama süresi ile büyütülen CdS filmi dışında tüm filmlerin S 2p ve Cd 3d pik noktaları da yüksek bağlanma enerjilerine doğru az miktarda kayma göstermiştir. Bu durum kristal boyutundaki küçülme ile açıklanabilir. Aynı sonuca Thakur ve grubu da ulaşmıştır (Thakur vd. 2010). Cd ve S için bulunan bağlanma enerji değerleri yayımlanmış sonuçlar ile uyum içindedir.

Tablo 5.10 Cd 3d değerlik bölgesinin XPS analiz sonuçları.

Örnek	Cd 3d _{3/2}	Ayrışma (eV)	FWHM (eV)	Pik Şekli	N-O	N-C
30 dk	411.5	6.8	1.15	GL(75)	403.0	401.6
45 dk	411.8	6.8	1.20	GL(75)	403.3	401.9
60 dk	411.5	6.9	1.16	GL(75)	403.0	401.5
75 dk	411.6	6.9	1.20	GL(75)	403.0	401.5
90 dk	411.9	6.8	1.21	GL(75)	403.2	401.7

Tablo 5.11 S 2p değerlik bölgesinin XPS analiz sonuçları.

Örnek	S 2p _{1/2}	S 2p _{3/2}	Ayrışma (eV)	FWHM	Pik Şekli
30 dk	162.3	161.1	1.2	1.10	GL(70)
45 dk	162.6	161.4	1.2	1.16	GL(70)
60 dk	162.3	161.1	1.2	1.11	GL(70)
75 dk	162.5	161.3	1.2	1.15	GL(70)
90 dk	162.6	161.4	1.2	1.15	GL(70)

Cd ve S elementlerin atomik konsantrasyonları, herbir elementin özel hassaslık faktörü ve pikler altında kalan alanlar kullanılarak elde edilmiştir. Tablo 5.12'de verilmiştir. XPS analizinden elde edilen atomik konsantrasyonlar, düşük kaplama sürelerinde büyütülmüş filmlerin Cd açısından zengin olduğunu göstermektedir. Kaplama süresi arttıkça Cd konsantrasyonunun azaldığı ve S konsantrasyonunun arttığı görülmüştür. Bu durum yüksek kaplama sürelerinde iyon-iyon kaplama mekanizmasının iyon-iyon ve öbek-öbek kaplama mekanizmalarının karışımı haline dönüşmesinin bir sonucudur. Ölçüm sonuçları EDX analizi sonuçlarına oldukça yakındır. Ölçüm sonuçları, artan kaplama süreleri ile birlikte yüzey bileşiminin istenilen değerlerden uzaklaştığını göstermiştir. 90 dakikalık kaplama süresinde büyütülmüş CdS filmi düşük stokiyometriye sahip bileşenlere sahiptir. Bu durum, kaplama

mekanizmasındaki değişim ve kimyasal miktarındaki azalmalar nedeniyle oluşmaktadır. Sonuçlar SE ve EDX analizlerini desteklemektedir.

Tablo 5.12 CdS ince filmlerinin XPS ölçümlerinden elde edilen atomik kompozisyonlar.

Örnek	Atomik %Cd	Atomik %S	Cd/S Oran
30 dk	54.88	45.12	1.22
45 dk	54.00	46.00	1.17
60 dk	51.24	48.76	1.05
75 dk	51.34	48.66	1.05
90 dk	47.68	52.32	0.91

5.2.2.7. Optik Özellikler

Farklı kaplama sürelerinde büyütülmüş CdS filmlerin geçirgenlik ölçümleri 200-2500 nm aralığında oda sıcaklığında alınmıştır. Şekil 5.27 (a) ve (b) filmlerin sırasıyla geçirgenlik spektrumunu ve yasak band enerji değeri sonuçlarını göstermektedir. Optik enerji band aralığı (E_g) Eşitlik 5.9'daki Tauc bağıntısının yardımı ile tespit edilmiştir.

$$(\alpha h\nu)^2 = K (h\nu - E_g) \quad (5.9.)$$

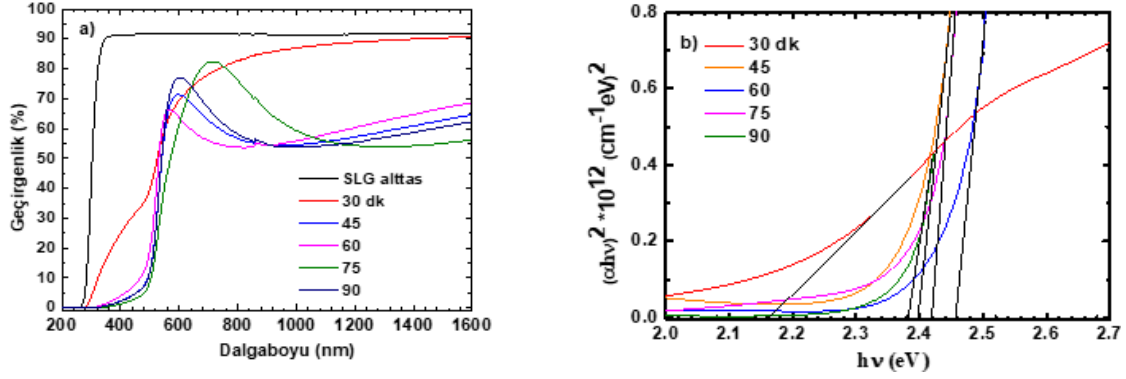
CdS filmlerinin soğurma katsayısı Eşitlik 5.10. ile belirlenmiştir.

$$\alpha = -\frac{\ln(T-R)}{d} \quad (5.10.)$$

Denklemden; α , d , T ve R sırasıyla soğurma katsayısı, kalınlık, geçirgenlik ve filmin yansıtmasıdır. Filmlerin optik band açıklığı $(\alpha h\nu)^2 - (h\nu)$ grafiğinden elde edilmiştir. Band aralığı enerjisi, grafiğin düz kısmının $(\alpha h\nu)^2 = 0$ noktasında enerji eksenini kestiği nokta olarak belirlenmiştir. 30 dakikalık kaplama süresiyle büyütülmüş CdS filmi birçok boşluk içerdiğinden dolayı geçirgenliği SLG altlığına en yakın olan filmidir. Genellikle film kalınlığı arttıkça geçirgenlik azalmaktadır. Ancak, görülebilir bölgedeki geçirgenliğin film kalınlığından neredeyse bağımsız olduğu tespit edilmiştir. NIR bölgesinde ise geçirgenlik görülebilir bölgenin tam tersi özellikler gösterir. Daha yüksek dalga boylarındaki ışığın emilimindeki artış genellikle tanecik sınırları ve dislokasyonlar gibi kristal yapındaki bozulmalardan kaynaklanmaktadır.

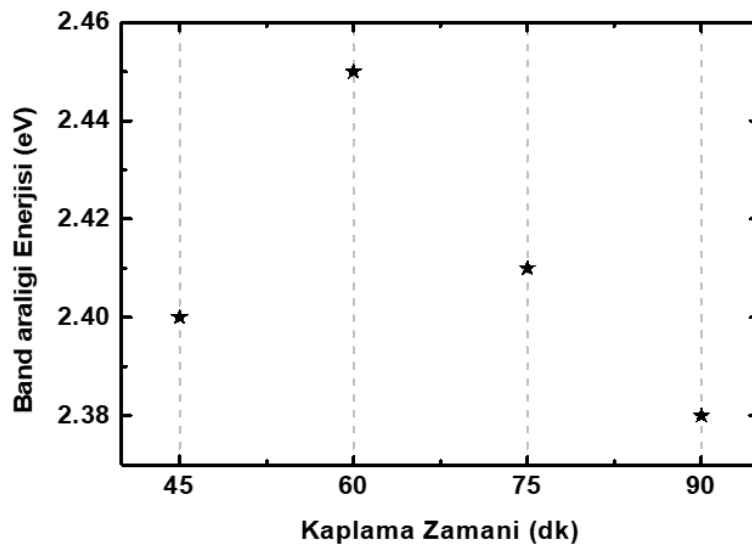
75 ve 90 dakikalık kaplama süreleriyle büyütülmüş kalın filmlerin yüksek geçirgenliği, stokiyometrinin üzerinde kompozisyona sahip olduğunun göstergesidir. EDX analizi 30, 45 ve 60 dakikada büyütülen CdS filmlerin sırasıyla 1.38, 1.33 ve 1.33 değerlerindeki yüksek Cd/S oranlarına sahip olduklarını göstermiştir. 75 ve 90 dakikalık sürelerde büyütülen filmler

sırasıyla 1.16 ve 1.11 Cd/S oranlarına sahiptir. Bu oranlar stokiyometrik değere daha yakın değerlerdir. Yüksek Cd içeriğinin geçirgenliği düşürdüğü literatürdeki benzer çalışmalarda da raporlanmıştır (Maticiu vd. 2014).



Şekil 5.27 CdS filmlerin a) geçirgenlik, b) enerji band değeri hesaplaması.

Şekil 5.28, geçirgenlik ölçümlerinden elde edilmiş enerji band değerini kaplama süresine bağlı olarak vermektedir. 30 dakikada büyütülmüş CdS filmi 2.16 eV enerji band değerine sahip olduğundan güneş hücrelerinde tampon katman olarak kullanıma uygun değildir. Bu nedenle Şekil 6.32.'de gösterilmemiştir. Diğer CdS filmlerin kaplama zamanına bağlı olarak 2.38-2.45 eV değerleri arasında enerji band değerine sahip olduğu tepsi edilmiştir. 90 dakikada büyütülen film en düşük enerji band değerine sahipken 60 dakikada büyütülen film en yüksek enerji band değerine sahiptir. 60 dakikadan sonra enerji band değerinin azalması kaplama mekanizmasındaki değişime bağlı olabilir.



Şekil 5.28 Kaplama sürelerine bağlı olarak CdS filmlerin enerji band değerinin kaplama süresi ile değişimi.

45 dakikada büyütülen film dışındaki filmlerin enerji band değerinin değişimleri SE analizi sonuçları ile uyumludur. Fakat analiz tekniğindeki farklılık nedeniyle bu değerlerde farklılıklar görülmektedir.

5.2.3. CZTS Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonu (I-V Ölçümü)

Bu çalışmada, SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/AZO güneş hücresi yapısı kullanılmıştır. Tip I CZTS ile üretilen güneş hücreleri, yaklaşık 108.2 nm kalınlığında CdS tampon katmanı kullanılarak büyütülmüştür. Tip I CZTS yapılarının adına göre bu güneş hücreleri de sırasıyla A, B ve C olarak adlandırılmıştır. Tip II CZTS ile üretilen güneş hücreleri farklı CdS katmanları için incelenmiş ve D, E, F ve G hücreleri olarak adlandırılmıştır. Şekil 5.5, üretilen güneş hücreleri üzerinde belirlenen hücre bölgelerini üst kontaklarla birlikte göstermektedir. Bu çalışmada, incelenen güneş hücreleri elektriksel olarak homojen bir yapı göstermemiştir. Hazırlanan her bir hücre aynı güneş hücresi için farklı fotovoltaik karakteristikler göstermiştir. Bu yüzden çalışmamızda yalnızca en yüksek değerler verilmiştir. A, B ve C güneş hücreleri SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/AZO yapısına sahip olup A, B ve C CZTS filmleri kullanılarak hazırlanmıştır. Şekil 5.29 (a)-(c) sırasıyla A, B ve C güneş hücrelerinin J-V eğrilerini göstermektedir. A ve C hücreleri için, karanlık ve aydınlık durumunda aynı J-V sonuçlarını vermiştir. J-V eğrisinin şekli p-n birleşimi yerine ohmik şekilde görülmektedir. Buna karşın B hücresinin J-V eğrisi p-n birleşimi şeklinde görülmektedir. Ayrıca B hücresinde, ışımada J-V eğrisinin kayma gözlenmiştir. Bu sonuçların görülmesinin birçok sebebi olabilir. Tip I CZTS filmlerin soğurucu katman karakterizasyonu, sülfürleme süresinin A, B ve C filmleri arasında farklılıklar oluşmasına neden olduğunu göstermiştir. XRD ve Raman analizlerine göre, tüm Tip I CZTS filmlerinde SnO₂ ve tetragonal CTS oluşumu gözlemlenmiştir. Tetragonal CTS ve SnO₂ yapılarının enerji band değeri sırasıyla 1.35 eV (Fernandes vd. 2010) ve 3.6 eV'dir.

Film A yüzeyinin kimi bölgelerinde SnS₂ oluşumu görülmüştür. Tüm bu safsızlıklar CZTS güneş hücrelerinin fotovoltaik özelliklerine olumsuz etkilerde bulunmaktadır. İkincil fazın enerji band değeri CZTS enerji band değerinden daha yüksekse, CZTS'in iletkenlik bandı minimumuna (CBM) göre pozitif iletkenlik band ofseti (CBO) oluşur ve band ofseti çoğunluk ve azınlık taşıyıcılarına bariyer etkisi yapar. Bu durumda, ikincil faz iletkenliği düşürür fakat tek tip taşıyıcı için havuz görevi gördüğü için yük taşıyıcılarının yeniden birleşimini arttırmaz ve akım yoğunluğunu azaltır (Bao, 2014). CZTS yapısının üst kısmında yüksek band aralıklı ikincil faz oluşumu, ışığı soğurarak foto taşıyıcıları oluşturur ve foto aktif gücü düşürür. Ayrıca iç yüzeydeki direnci artırır, FF ve Jsc düşüşüne yol açar (M.Kumar vd. 2015). İkincil fazın Mo/CZTS veya CdS/CZTS iç katmanlarında oluşması ve enerji band değerinin CZTS'den daha

düşük olması durumunda CZTS'in iletkenlik bandı minimumuna göre negatif CBO'ye yol açar. Bu safsızlık azınlık ve çoğunluk taşıyıcıları için yeniden birleşme merkezi oluşturur ve V_{oc} değerini limitler. Yük taşıyıcıların ayrımı engellendiği için taşıyıcıların toplanması hücre verimini düşürmektedir. A, B ve C Tip I CZTS filmlerinde bulunan SnO_2 yapısı CZTS'den daha yüksek E_g değerine sahip olduğundan pozitif CBO meydana getirmiş olabilir. CZTS(e) güneş hücrelerinde SnO_2 fazının tanecik sınırlarında oluştuğu ve CZTS(e) soğurucu katmanında 0.6-0.8 eV aralığında CBO değerine sebep olduğu hesaplanmıştır (Sardashti vd. 2015). Pozitif CBO değeri nedeniyle bariyer oluşmuş ve elektron veya delik rekombinasyonu görülmemiştir. Bu çalışmadaki XPS yüzey bileşim analizi Tip I CZTS filmlerin Sn açısından zengin olduğunu göstermiştir. Bu da yüzeyde SnO_2 oluşumunu gösterir. Bu yüzden literatür ile benzer bir etki bizim çalışmamızda da gözlenmiştir.

Ayrıca, tüm Tip I CZTS filmler için, CZTS'ninkinden daha düşük yasak band enerji değeri olan CTS fazlarının varlığı saptanmıştır. CTS/CZTS arayüzünün CBO değeri 0.2 ve 0.5 eV olarak rapor edilmiştir (Bao, 2014). CTS/CZTS arayüz katmanlarında hem çoğunluğun hem de azınlık yük taşıyıcılarının CTS'ye akışından dolayı yeniden birleşme sürecinin meydana geldiğini göstermektedir. Bu süreç hem J_{sc} hem de V_{oc} 'yi azaltır.

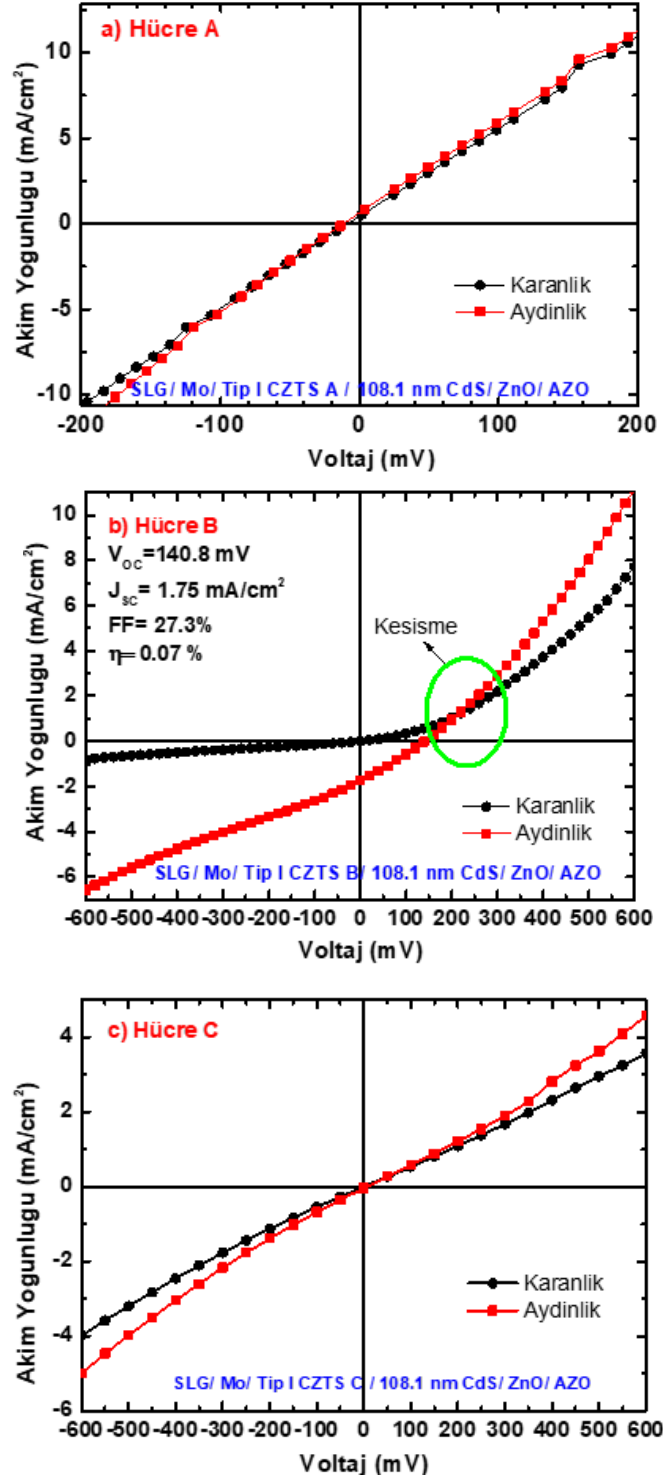
CZTS A soğurucu katmanında 2.24 eV yasak band enerji aralığına sahip bir n-tipi yarıiletken olan SnS_2 ikincil fazının varlığı da görülmektedir. Bu faz, CZTS emilim katmanı içerisinde ikincil bir diyot oluşturabilir ya da doğada yalıtkan gibi davranarak fototaşıyıcıların yeniden birleşimine neden olabilir (M. Kumar vd. 2015).

CZTS soğurucu katmanlarının içeriği de fotovoltaik performansı etkilemektedir. EDS analizine göre, CZTS A Cu ve Zn açısından fakir, CZTS B Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin, CZTS C ise sadece Zn açısından zengindir. Literatürde verimli güneş hücreleri genellikle Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin içeriğe sahiptir. CZTS hücreler arasında sadece CZTS B hücresi istenilen içeriğe sahiptir. EDS sonuçları CZTS B ve C yapılarının sülfür açısından fakir olduğunu göstermiştir. S konsantrasyonu %50 oranından düşüktür ve bu durum CZTS oluşum reaksiyonunun düzgün tamamlamadığını göstermektedir.

Sülfür boşlukları (V_s), verici tipi kusurlar olarak davranıp p-tipi iletkenliği düşürdüğü için CZTS güneş hücresinin performansı için tercih edilen bir durum değildir (M.Kumar vd. 2015). MoS_2 katmanı güneş hücrelerinin verimi için bir etkidir. CZTS A ve B filmleri için MoS_2 Raman pik noktası uyarılma işleminin bir sonucu olarak ortaya çıkarılmıştır. Ancak, en yüksek sülfürleme süresinde büyütülen CZTS C filminde bu pik noktası en yüksek yoğunlukta gözlemlenmiştir. MoS_2 arayüzeyin varlığı ayrıca XRD analiz tarafından da desteklenmiştir.

Sülfürleme üresindeki artış kalın MoS_2 arayüzünün oluşumuna neden olmuştur. CZTS/ Mo arayüzeyin kontrolü oldukça önemlidir çünkü MoS_2 katmanının kalınlığı ve iç iletkenliği, arka kontağın elektriksel özelliklerini ve CZTS soğurucu katmanının birleşimini

yüksek oranda etkiler. MoS₂ katmanının kalınlığındaki artış arka kontağı engelleyen bir bariyer olarak davranır ve bu bariyer Mo/CZTS ara yüzü ile Mo arasındaki boşluk taşınmasını kısıtlar (K.J. Yang vd. 2015).



Şekil 5.29 a) A, b) B ve c) C güneş hücrelerinin J-V eğrileri.

MoS₂ katmanının iletkenliği n-tipi olsa da, çok ince bir MoS₂ katmanı hem n-tipi hem de p-tipi olarak raporlamıştır (Dolui vd. 2013). Kalın (~300 nm) MoS₂ katmanı Mo arka kontakla sahip Schottky-tipi bariyer oluşturur, seri direnci artırır ve V_{OC} değerini düşürür (K. Wang vd. 2010). CZTS yapısında istenilen elektriksel kontak elde edebilmek için p-tipi MoS₂ ara yüz katmanı gereklidir. Çünkü n-tipi MoS₂ katmanı bariyer oluşturarak yük taşıyıcılarının geçişini engeller. Bu çalışmada, MoS₂ katmanlarının kalınlığı enine kesit görüntülemesiyle belirlenmiştir fakat yarıiletken tipi belirlenmemiştir.

Tip I CZTS filmler için bir başka olumsuz etki ise kalın CdS tampon katmanıdır. Tip I güneş hücreleri için yaklaşık 108.2 nm kalınlığında CdS tampon katmanı kullanılmıştır. Kalın CdS optik kayba yol açar ve cihazın güneş hücresi karakteristiğini düşürür. Bunlar Tip I CZTS hücrelerin düşük fotovoltaik karakteristiğinin olası nedenleridir.

Güneş hücrelerinin seri ve paralel dirençlerini belirlemek için kolay bir yöntem kullanılmaktadır. Bu metotta, J-V eğrisinin açık-devre voltajı ve kısa-devre akım yoğunluğu değerlerindeki eğimi sırasıyla seri ve paralel direnç değerlerini verir. İdeal güneş hücresinde R_{SH} değeri sonsuz ve R_S değeri sıfırdır. Paralel (R_{SH}) ve seri (R_S) direnç güneş hücrelerinin fotovoltaik performansını etkiler.

Hem paralel hem de seri direnç güneş hücresinin geometrisi ve alanı ile ilişkili olduğu için güneş hücresinin boyutu arttıkça direnç kaynaklı kayıplar artar. Paralel direnç toplamda ve hücre yüzeyindeki bozukluklardan kaynaklanır. Paralel direnç p-n birleşimi arasındaki yüksek geçirgenliği temsil eder. Düşük paralel direnç değeri kaçak akımı arttırarak verimi, maksimum çıkış gücünü ve açık devre voltajını düşürür (Singh ve Ravindra, 2012).

Seri ve şönt dirençlerinin büyüklüğü ve etkisi güneş pilinin geometrisi ve alanı ile bağlantılı olduğundan, solar hücre boyutu artarken direnç kayıpları artar. Şönt direnci, hücre yüzeyindeki kusurlardan kaynaklanır. Şönt direnci, p-n birleşim noktasındaki paralel bir yüksek iletkenlik yolunu temsil eder ve düşük değeri, verimliliği, maksimum çıkış gücünü ve açık devre voltajını azaltan kaçak akımı arttırır (Singh ve Ravindra, 2012).

Seri direnç, Mo ve CZTS arasındaki arka kontak, ön kontak (Al:ZnO) direnci ve fotovoltaik malzemenin toplam direnci nedeniyle oluşur (Kavitha vd. 2016). Ayrıca tampon katmandaki foton emilimindeki azalma seri dirençteki artış nedeniyle doluluk oranını (FF) düşürür (Buffiere vd. 2014). Yüksek seri direnç değeri kısa devre akım yoğunluğu ve FF değerini azaltır.

Kısa devre akım yoğunluğunu etkileyerek azaltan birkaç farklı neden vardır; i) CZTS ve CdS katmanları arasındaki yüksek CBO, ii) CZTS ve CdS katmanları arasındaki arayüzde artan rekombinasyon, iii) kısa dalgaboyuna sahip uyarıcı ışıklarda CdS katmanı tarafından emilim kayıpları, iv) uzun dalgaboylu ışıklarda azınlık taşıyıcıların düşük ilerleme uzunluğu (uyarılan atomların düşük hareketliliği ve/veya ömrü) (Tajima vd. 2017). Bir diğer önemli konu

ise CZTS/CdS birleşimi arasındaki band yapısının optimizasyonudur. Arayüz, birleşimi oluşturan elementlerin elektron ilgisine oldukça bağlıdır. Elektron ilgisi, farklı büyütme metotlarını kullanma, öncül ve sonradan yapılan müdahaleler gibi farklı kaplama şartları ile değiştirilebilir.

Farklı büyütme metotlarını kullanma, öncül ve sonradan yapılan müdahaleler CZTS/CdS birleşimi ve bant uyumunun yapısı üzerinde önemli etkilere sahiptir. Fotooluşum kaynaklı elektronlar CZTS/CdS arayüzünü geçmek zorundadır bu yüzden CBO değeri bu ara yüz için oldukça önemlidir. Soğurucu ve tampon katmanlardaki elektron ilgisi farklarına bağlı olarak iki farklı band hizalanması oluşur. Bu band hizalanması 'doruk tipi' (spike type) (Tip I) ve 'uçurum tipi' (cliff type) (Tip II) benzeri CBO durumlarıdır. Uçurum tipi, tampon katmanın iletkenlik band minimumunun soğurucu katmanının iletkenlik band minimumunun altında olduğu negatif CBO durumunda oluşur ve aradaki büyük uçurum ara yüzde yük taşıyıcı rekombinasyon olasılığını arttırarak V_{OC} değerini düşürür.

Doruk tipi pozitif CBO, elektronlar için enerji bariyerleri ortaya çıkarır. Soğurucu katmanının iletkenlik bandındaki elektronlar tampon katmana geçebilmek için bariyeri aşmak zorundadırlar. Ara yüzeyde, taşıyıcıların yeniden birleşmesi pozitif CBO tarafından azaltılsa da, büyük pozitif CBO değeri azınlık taşıyıcılarının soğurucu katmandan tampon katmanına geçişini limitler ve güneş hücresinin J_{SC} ve verimini düşürür.

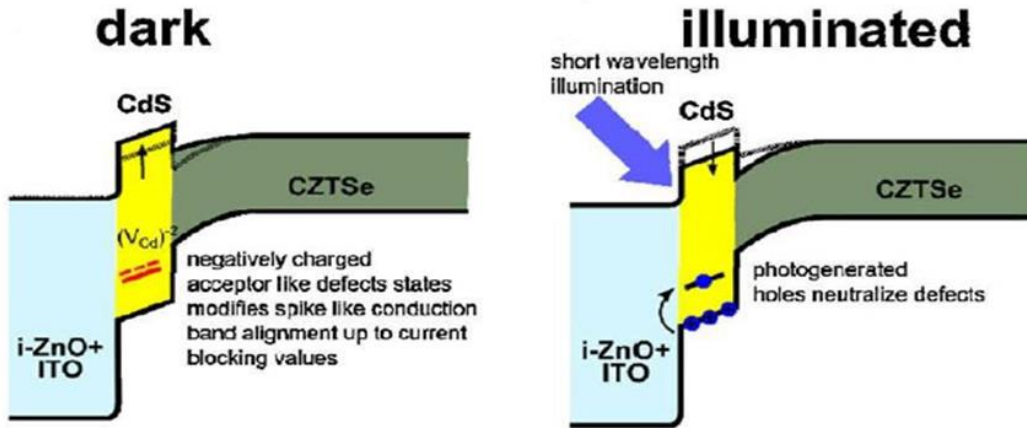
Literatürde CZTS/CdS birleşiminin band uyumu tartışmaya oldukça açıktır. CZTS/CdS band yapısı üzerine farklı sonuçlar raporlanmıştır. Fotoelektron spektrumunda fotovoltaj kayması ile birlikte 0.41 V değerinde doruk tipi CBO Haight ve grubu tarafından raporlanmıştır (Haight vd. 2011). Bir başka doruk tipi CBO 0.1 eV değerinde CZTS/CdS ara yüzü arasında mor ötesi fotoelektron spektroskopisi kullanılarak raporlanmıştır (Kao vd. 2013). 0.2 eV değerindeki pozitif CBO birinci prensip hesaplamaları (first principle calculation) kullanılarak raporlanmıştır (Nagoya vd. 2011). Buna karşın, CZTS/CdS birleşiminde negatif CBO yapısını destekleyen raporlar da vardır. Direkt (-0.30 eV) ve dolaylı (-0.34 eV) metodlarla hesaplanmış negatif CBO değeri Santoni ve grubu tarafından raporlanmıştır (Santoni vd. 2013). Sinkrotron radyasyon foto emilim spektroskopisiyle CZTS/CdS arayüzünün CBO değeri ölçülmüş ve negatif (-0.06 eV) CBO bulunmuştur (J. Li vd. 2012). X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile CZTS/CdS ara yüzü için düz CBO ölçülmüştür (Tajima vd. 2013). Bu yüzden CTS/CdS ara yüzünün optimum CBO değeri literatürde +0.4 ve -0.2 eV arasında olmalıdır (Tajima vd. 2015).

Şekil 5.29 (b) hücre B'nin J-V eğrisi kullanılarak J_{SC} , V_{OC} , F ve η sırasıyla 1.75 mA/cm², 140.8 mV, %27.3 ve %0.07 olarak hesaplanmıştır. Aktif edilmiş hücre alanı 0.057 cm²'dir. Güneş hücresi B için R_{SH} 87.55 Ω cm² ve R_S 73.7 Ω cm² olarak belirlenmiştir. R_S değeri ideal güneş hücresi ile karşılaştırıldığında çok yüksek iken, R_{SH} değeri oldukça düşüktür. Yüksek R_S

değeri nedeniyle J_{sc} ve FF değerleri oldukça düşüktür. Güneş hücrelerinin J-V eğrisi karakteristiklerinden elde edilen parametreler ayrıntılı olarak Tablo 5.13'de listelenmiştir.

Hücre B'nin karanlık ve aydınlık altında elde edilen J-V eğrileri çakışmaktadır. Bu durumun farklı nedenleri vardır. Wang ve grubu tarafından, Mo ve CZTS ara yüzü arasında boşluk dönüşümünü engelleyen arka kontak bariyeri (Schottky bariyeri) oluşumu raporlanmıştır.

Yüksek seri direnci ve karanlık ve aydınlık J-V eğrilerinin kesişimi 0.32 eV olarak hesaplanan bariyer yüksekliğinden kaynaklanmaktadır (K. Wang vd. 2010). CIGS/CdS ve CZTSSe/CdS güneş hücrelerinde CdS tampon katmanındaki foto uyarılma nedeniyle karanlık ve aydınlık altında alınan J-V eğrilerinde çakışma görülmektedir (Meher vd. 2016). Buna göre, CZTS güneş hücrelerinde görülen çakışmanın da nedeninin CdS tampon katmanındaki foto-katkılama olduğu söylenebilir. CdS tampon katmanındaki Cd boşlukları (V_{Cd}), ışımaya bağlı derin alıcı benzeri tuzaklar oluşturur (Neushitzer vd. 2015). Güneş hücresinin karanlık durumunda, bu alıcı benzeri tuzaklar elektronları yakalayıp kısmen CdS katmanında n-tipi katkılamasının yerini tutar çünkü CdS tampon katmanında bu alıcıları nötrleyecek foton kaynaklı boşluklar bulunmamaktadır (Chung vd. 2014). Bunun sonucunda, CdS tampon katmanı içinde kimyasal denge durumunda daha fazla negatif alan yükü oluşur, bu durum iletim bandı bükülmesini azaltır ve pozitif iletkenlik bandı offset değerini artırır (Bufiere vd. 2014).



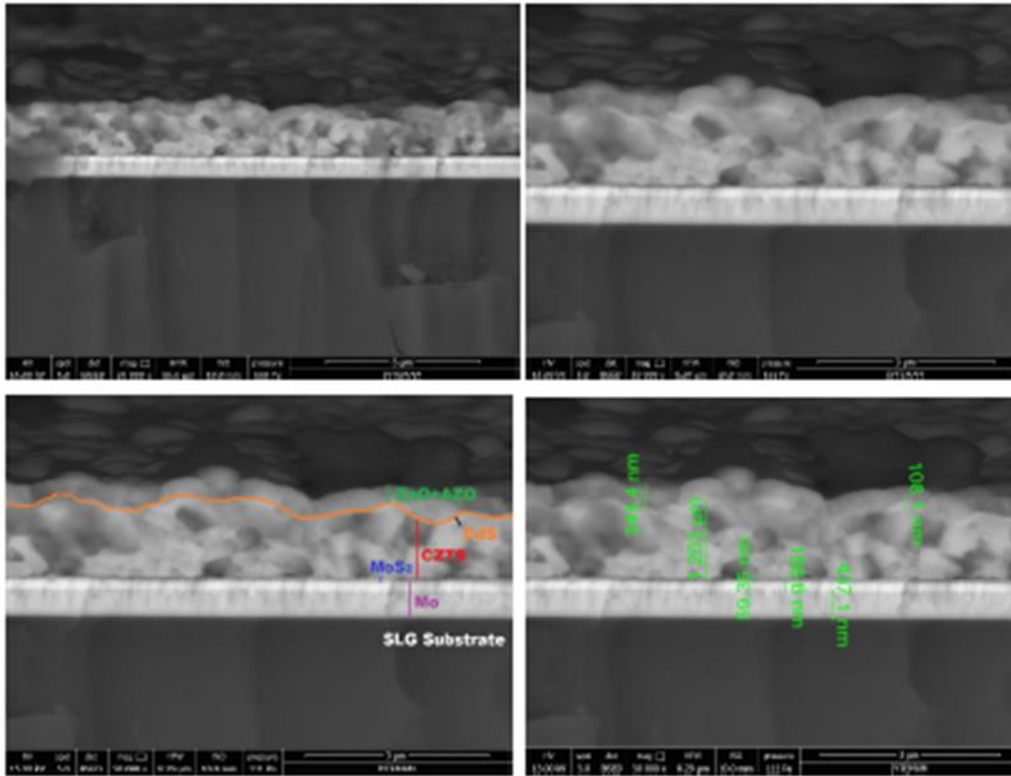
Şekil 5.30 CdS katmanında ışığa duyarlı kusurlar içeren CZTSe/CdS bileşiminin karanlık ve aydınlık durumlardaki band diyagramı.

Işık altında, derin alıcı benzeri tuzakların davranışı farklıdır. Güneş hücresi aydınlatıldığında, CdS tampon katmanı tarafından soğurulan fotonlar nedeniyle elektron-boşluk çiftleri oluşur. Cd değerlik bandında oluşan bu boşluklar derin alıcı benzeri tuzaklar tarafından yakalanarak nötrlenir. CdS içerisindeki yük taşıyıcılar, alıcı kusurlar tarafından

yakalandığı için, CdS foto-katkılanmış CdS olarak isimlendirilir. Bu işlemten sonra, CZTS/CdS ve CdS/ZnO ara yüzlerindeki bariyer yüksekliği azalır. CBO yüksekliği önemlidir çünkü ışıkla oluşturulmuş elektronlar için bariyer görevi görebilir. Tampon katman içerisinde ışığa duyarlı kusurların bulunması, karanlık ve aydınlatılmış güneş hücrelerindeki CBO yüksekliği değişimi nedeniyle karanlık ve aydınlık J-V eğrilerinde çakışmalara neden olur.

Şekil 5.30, CdS tampon katmanında ışığa duyarlı kusurlar içeren CZTSe/CdS birleşiminin band diyagramını göstermektedir.

Şekil 5.31'de güneş hücresi B'nin enine kesitini göstermektedir. Bu görüntüden, CZTS soğurucu katmanının 1.2 μm ve CdS tampon katmanının 108.1 nm kalınlığa sahip olduğu görülmektedir. ZnO ve AZO katmanlarının toplam kalınlığı 354.4 nm olarak belirlenmiştir. CZTS filmin hiçbir boşluk içermeden düzgünce büyütüldüğü görülmektedir. Ancak, 59.5 nm kalınlığında MoS₂ katmanı tespit edilmiştir. Bu katman sülfürleme işlemi sırasında oluşmuş olabilir.

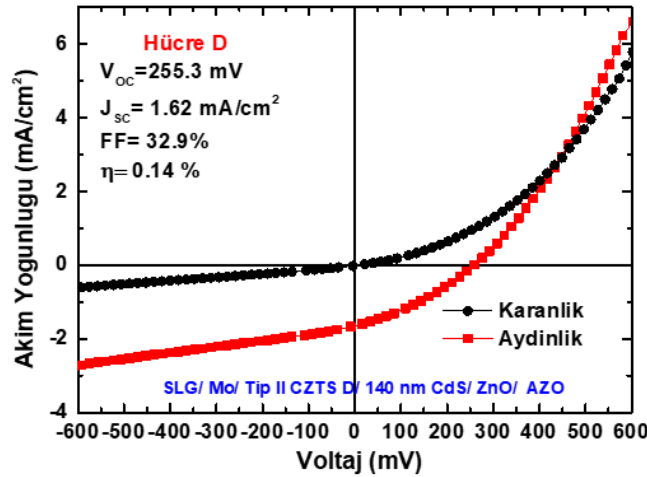


Şekil 5.31 Güneş hücresi B'nin enine SEM görüntüsü.

Benzer şekilde Tip II CZTS soğurucu katmanları kullanılarak oluşturulan güneş hücreleri de CZTS katman isimlerine göre adlandırılmıştır. Bu cihazlarda CZTS soğurucu katmanları aynı parametrelerde büyütülmüştür fakat CZTS film içeriği ve yapısında küçük farklılıklar görülmektedir. Tip II filmler, farklı kalınlığa sahip Cu katmanlarının yerini değiştirerek

büyütülmüştür. Tip II sıralamasındaki CZTS filmlerde kalın Cu yapısı Sn katmanı ile bitişiktir. İnce Cu katmanı öncü madenin üzerine kaplanmıştır. Böylece Sn katmanının bitişindeki Cu katman kalınlığının etkileri incelenmiştir. Ayrıca Tip II güneş hücreleri için CdS kalınlığı değişimi de inceleme altına alınmıştır. CdS tampon katmanının morfolojisi ve elektriksel performansı yüksek oranda, kaplama parametrelerine aynı zamanda öncül ve kaplama sonrası işlemlere bağlıdır.

Bu yüzden Tip II güneş hücrelerinde CdS kalınlığının cihazların elektriksel performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır. CdS kalınlığı farklı kaplama süreleri kullanılarak değiştirilmiştir. CdS kalınlığını seçmede daha önce bahsedilen CdS kalibrasyonu kullanılmıştır. Ancak, kalibrasyon sonuçlarından farklı olarak CdS kalınlığında küçük sapmalar görülmüştür. Bu sapmalar, SLG altlığın ve CZTS filmin farklı yüzey pürüzlülüğüne sahip olmasından veya CBD yöntemi ile kaplama sırasındaki deneysel farklılıklardan kaynaklanıyor olabilir.

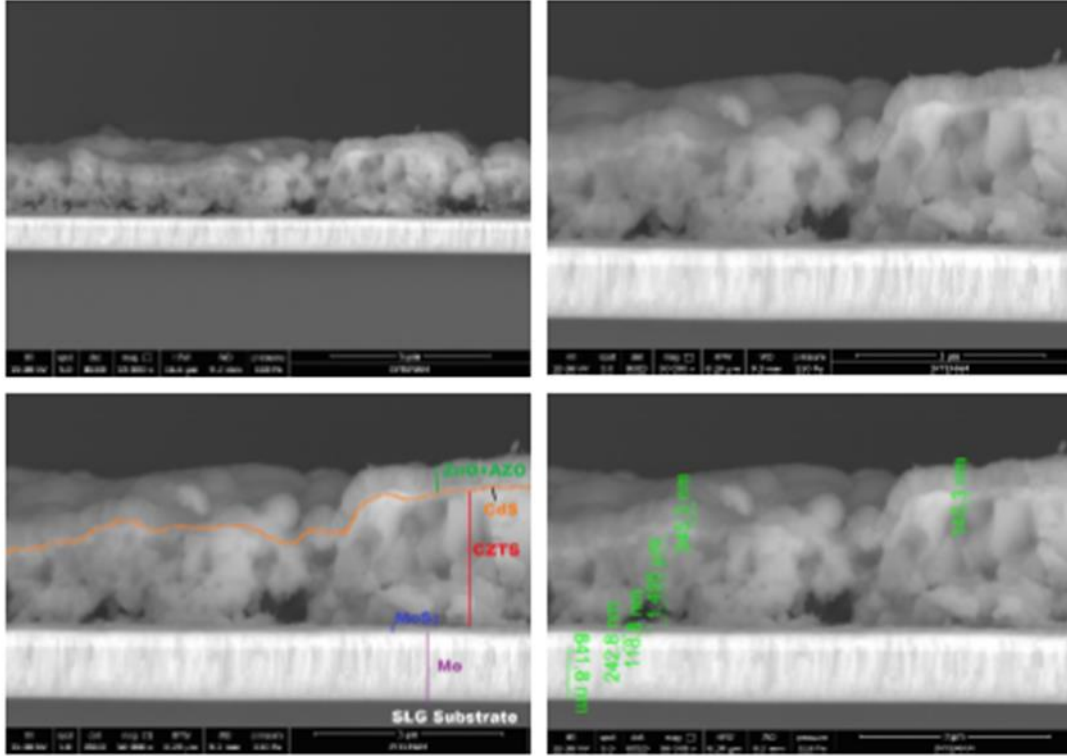


Şekil 5.32 Tip II D güneş hücresinin J-V eğrisi.

Tip II CZTS soğurucular kullanılarak büyütülen güneş hücre yapıları, SLG/Mo/CZTS(D)/140.3 nm CdS/ZnO/AZO, SLG/Mo/CZTS(E)/134.9 nm CdS/ZnO/AZO, SLG/Mo/CZTS (F)/102.5 nm CdS/ZnO/AZO ve SLG/Mo/CZTS(G)/75.54 nm CdS/ZnO/AZO olarak düzenlenmiştir. Tip II CZTS güneş hücrelerinde fotovoltaj karakterde artış görülmüştür. Ancak verimlilik değeri literatürden düşüktür. Tip II CZTS güneş hücrelerinin zayıf fotovoltaj karaktere sahip olması ile ilgili önemli noktalar vardır. Tip II CZTS soğurucu filmlerin XRD analizinde CZTS yapısının yanında MoS₂, MoO₂ ve ZnO fazları da görülmüştür. Tüm cihazların enine kesiti 48-118 nm değerleri arasında kalınlığa sahip MoS₂ katmanının varlığını ortaya koymuştur. Bu katman, CZT metalik öncül madenin sülfürlenmesi sırasında Mo arka kontağının da kısmen sülfürlenmesi nedeniyle ortaya çıkmıştır. Literatür ile karşılaştırıldığında bu katmanın kalınlığı düşüktür (K. J. Yang vd. 2015). Mo/CZTS ara yüzü arasında MoO₂ ara

katmanı da görülmüştür. MoO₂ katmanının CIGS ve CZTSe güneş hücrelerinin fotovoltaik karakteri üzerinde yararlı etkileri olduğu raporlanmıştır (Lopez-Marino vd. 2016). Belirli bir miktarda bulunduğu takdirde MoO₂ katmanı, FF ve V_{OC} değerlerini arttırmaktadır. CZTS yapısı için, Mo arka kontaktaki oksijen içeriğinin Mo-S etkileşimini azaltarak MoS₂ katmanının oluşumunu azalttığı ve R_S değerini düşürerek CZTS yapısının fotovoltaik karakterini geliştirdiği raporlanmıştır. Bu yüzden, 20-30 nm kalınlığındaki MoO₂ ara katmanı MoS₂ oluşumunu düşürerek arka kontağı geliştirebilir (Lopez-Marino vd. 2016). Fakat, MoO₂ varlığı yalnızca XRD tarafından belirlenmiş ve enine kesit görüntülemesinde belirlenememiştir.

Tip II CZTS filmlerde XRD tarafından belirlenen bir başka faz ZnO fazıdır. ZnO 3.3 eV bant açıklığına sahip bir yarıiletkenidir. ZnO/CZTS ara yüzünün CBO değeri deneysel olarak 0.09 eV ve birinci prensip hesaplamalarıyla 0.07 eV olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlar Tip I bant hizalanması (spike type) değerleri ile uyusmaktadır (G. Yang vd. 2015).

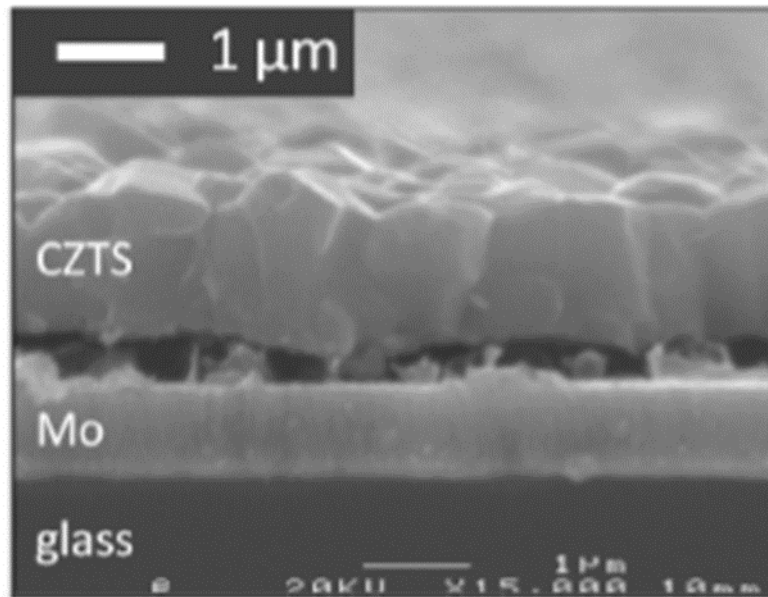


Şekil 5.33 Güneş hücresi D'nin enine SEM görüntüleri.

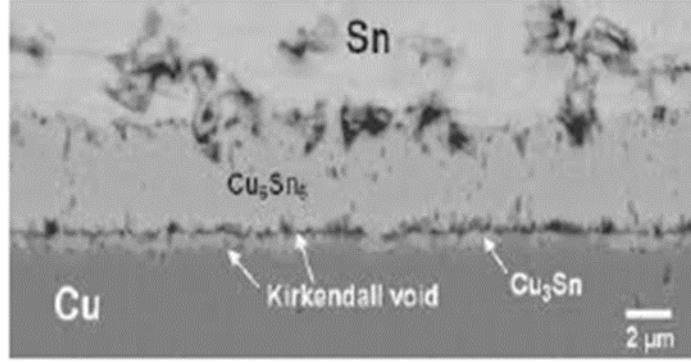
Düşük CBO değeri, elektronların CZTS yapısından ZnO yapısına geçmek için yüksek bir bariyer atlamak zorunda kalmayacağı CZTS/ZnO arasındaki ideal band yapısına işaret eder. Şekil 5.32'de hücre D'nin J-V eğrisi verilmiştir. Bu cihaz için 140.0 nm kalınlığındaki CdS katmanı kullanılmıştır. J-V eğrisi kullanılarak J_{SC} değeri 1.62 mA/cm², V_{OC} değeri 255.3 mV, FF değeri %32.9 ve η değeri %0.14 olarak belirlenmiştir. Bu ölçümde aktif hücre alanı 0.070 cm²'dir. R_{SH} değeri 282.2 ve R_S değeri 97.3 Ω cm²'dir.

D ve B cihazı karşılaştırıldığında V_{oc} , FF ve η değerlerinde iyileşme görülmektedir. Hücre B'den daha kalın bir CdS katmanı görülse de fotovoltaik karakterlerde gelişme tespit edilmiştir. Bu durum Tip II CZTS yapısının içerik açısından istenilen Tip II CZTS yapısına ulaşmasından kaynaklanıyor olabilir. Ancak, D hücresinin J_{sc} değeri yüksek R_s değeri nedeniyle, B hücresinin J_{sc} değerinden daha düşüktür. Yüksek R_s değerinin nedeni ise kalın MoS_2 katmanı olabilir. Şekil 5.33, D cihazının enine kesitini göstermektedir. Bu hücredeki CZTS D yapısı gözeneklidir ve bu gözenekler nedeniyle kalınlığı beklenen kalınlıktan yüksek olarak 1.495 μm değerinde ölçülmüştür. CdS kalınlığı 140.0 nm'dir. Bu katman çalışmamızda kullanılan en kalın CdS katmanıdır. ZnO ve AZO katmanlarının toplam kalınlığı 345.3 nm'dir. 118.8 nm değerinde ölçülen MoS_2 iç yüz katmanı bu çalışmada ölçülen en kalın MoS_2 kalınlığıdır.

Bazı güneş hücrelerinin enine kesit görüntülerinden, kullanılan CZTS katmanlarının gözenekli olduğu anlaşılmaktadır. Literatürde, CZTS soğurucu katmanlar için Mo-CZTS ara yüzünde oluşan boşluklar sıklıkla raporlanmıştır (Şekil 5.34). Bu boşluklar Cu, Zn ve Sn elementlerinin farklı iç difüzyon hızı nedeniyle oluşan Kirkendall etkisinden dolayı Kirkendall boşlukları olarak adlandırılmaktadır. Şekil 5.35'de gösterildiği üzere bu boşluklar yüksek ihtimalle Cu-Sn ara yüzünde oluşmuştur. Örneğin, film büyütme işlemi sırasında Cu film yüzeye doğru yer değiştirir. Cu elementinin Sn elementinden daha yüksek difüzyon hızına sahip olması nedeniyle Cu elementi Sn katmanı boyunca yer değiştirirken Cu-Sn alaşımı oluşur ve bu alaşımlar geride boşluk bırakır. Metalik öncül maddenin sülfürleme işlemi sırasında Cu yüzeye doğru ilerlemeye devam eder ve boşluk akımı altlık yüzeyine doğru ilerler.



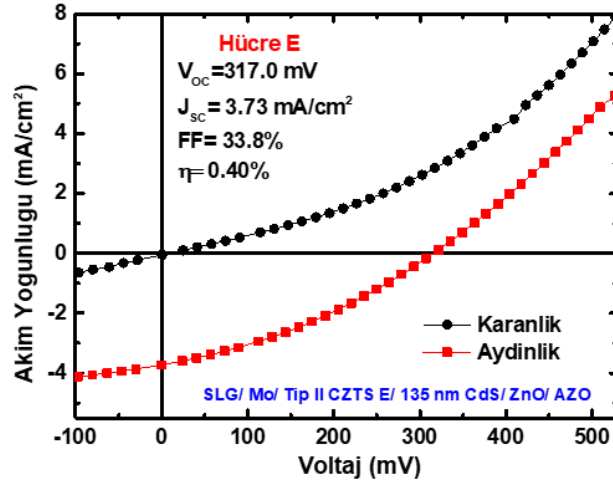
Şekil 5.34 CZTS yapısında Kirkendall boşlukları.
(Kaynak: Scragg, 2010)



Şekil 5.35 Cu-Sn arayüzleri arasında Kirkendall boşluklarının oluşumu.

(Kaynak: J.-M. Park vd. 2014)

Kirkendall etkisi difüzyon işlemine bağlıdır ve ısı olarak aktive edilir bu yüzden çalışmamızda yüksek hızda gerçekleşmesi beklenmektedir. J_{SC} değerine ek olarak Kirkendall boşlukları da elektriksel iletkenliği azalttığı için CZTS güneş hücrelerinin fotovoltaiik karakterini azaltan ana parametrelerden biri olarak görülmektedir.

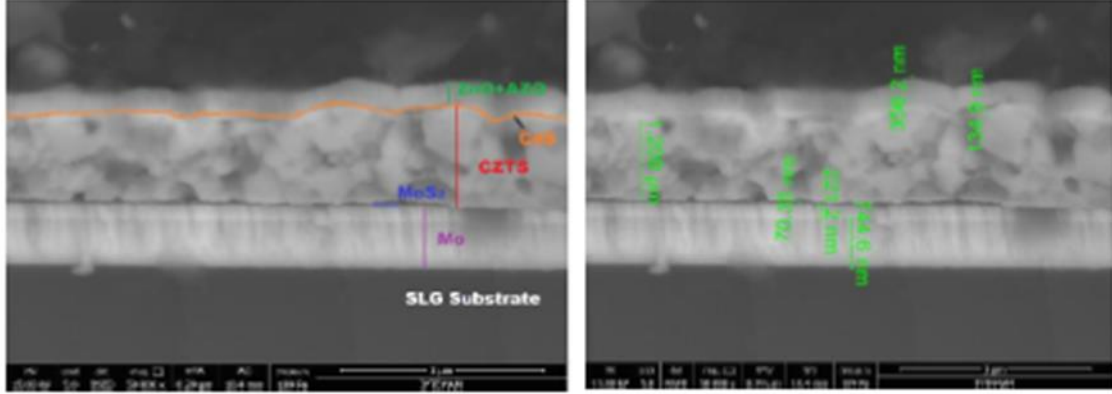


Şekil 5.36 Tip II CZTS E hücresinin J-V eğrisi.

Şekil 5.36'da E hücresinin J-V eğrisi verilmiştir. Bu cihazda 134.9 nm kalınlığındaki CdS katmanı kullanılmıştır. J-V eğrisinden belirlenen $J_{SC}=3.73 \text{ mA/cm}^2$, $V_{OC}=317.0 \text{ mV}$, $FF=\%33.8$ ve $\eta=\%0.4$ değerindedir. Bu ölçüm için aktif hücre alanı 0.215 cm^2 dir.

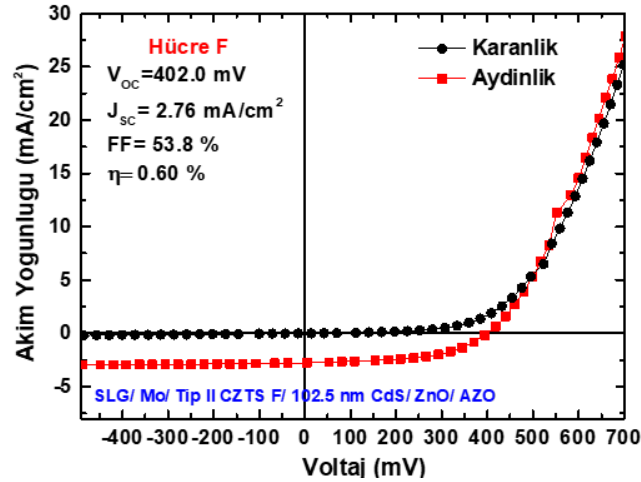
D hücresiyle karşılaştırıldığında E hücresinin V_{OC} , FF ve η değerlerinde gelişme görülmektedir. R_{SC} değeri $157.2 \Omega \text{ cm}^2$ ve R_S değeri $55.7 \Omega \text{ cm}^2$ dir. R_S değerindeki azalma D hücresine göre daha ince olan MoS_2 katmanından kaynaklanmaktadır. Ancak R_{SH} değerinde de azalma görülmektedir. CZTS soğurucular homojen olmadığı için R_{SH} değerindeki azalma bölgesel kusurlardan kaynaklanıyor olabilir. E hücresinin karanlık ve aydınlatılmış J-V eğrilerinde

çakışma görülmemektedir. Tampon katman büyütme işlemine bağlı olarak CdS tampon katmanında oluşan derin alıcı benzeri tuzak durumları bu hücrede azalmış olabilir. CdS tampon katmanı kalınlığındaki azalma E hücresinin fotovoltaj karakteristiğini iyileştirmiştir. Şekil 5.37, E hücresinin enine kesitini göstermektedir.



Şekil 5.37 Güneş hücresi E'nin enine SEM görüntüleri.

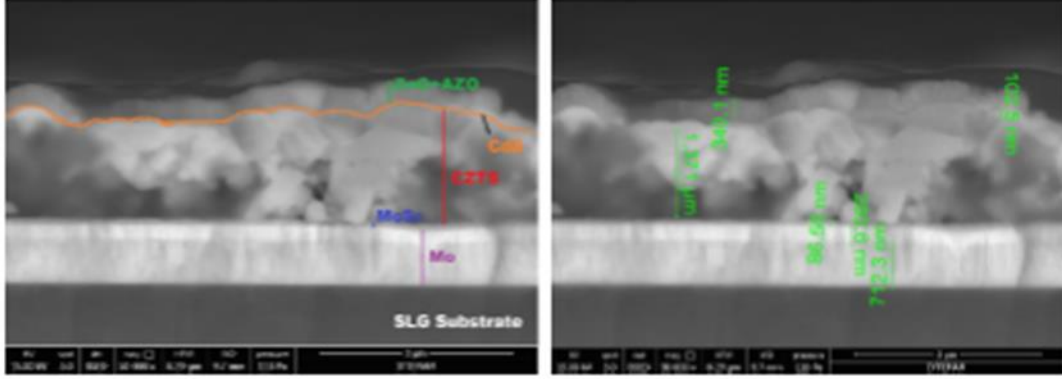
CZTS filmin kalınlığı 1.2 μm olarak belirlenmiştir ve bu kalınlık beklenen kalınlıktır. CdS kalınlığı 134.9 nm'dir. ZnO ve AZO katmanlarının toplam kalınlığı 356.2 nm'dir. MoS₂ katmanının kalınlığı ise 70.35 nm olarak ölçülmüştür.



Şekil 5.38 Tip II F hücresinin J-V eğrisi.

CZTS F hücresinin J-V eğrisi Şekil 5.38.'de verilmiştir. Cihaz 102.5 nm CdS katmanı kullanılarak oluşturulmuştur. J-V eğrisi kullanılarak $J_{sc}=2.76 \text{ mA/cm}^2$, $V_{oc}=402.0 \text{ mV}$, $FF=\%53.8$, $\eta=\%0.6$ değerleri belirlenmiştir. Bu ölçüm için aktif hücre alanı 0.123 cm^2 'dir. R_{SH} ve R_s değerleri sırasıyla 692.0 ve $37.3 \Omega \text{ cm}^2$ 'dir. Bu filmde R_{SH} ve FF değerleri çalışmamızda

belirlenen en yüksek değerlerdir. En yüksek R_{SH} değerinin nedeni boşluk oluşumunun düşürülerek iyileştirilen CZTS soğurucu katmanı olabilir. Boşluk oluşumundaki azalma ve CdS/CZTS birleşiminin geliştirilmesi Şekil 5.39'da görülebilir.



Şekil 5.39 Güneş hücresi F'nin enine SEM görüntüsü.

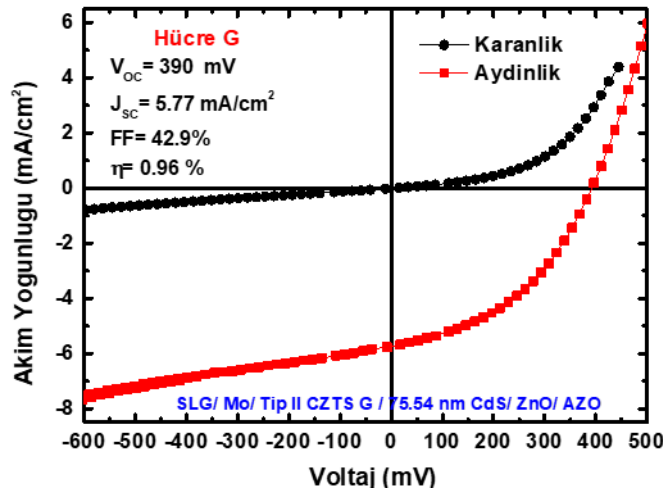
F hücresinin CdS kalınlığı B hücresinin 108.1 nm'lik değeriyle neredeyse aynıdır. B ve F hücrelerinde CdS katmanı aynı kaplama sürelerinde büyütülmüş olsa da aralarında birkaç nm değerinde fark vardır. Bu yüzden bu iki hücre Tip I ve Tip II CZTS soğurucu katmanları arasındaki farkı en iyi sergileyen hücrelerdir. F hücresi B hücresi ile karşılaştırıldığında J_{SC} , V_{OC} , FF ve η değerlerinin iyileştirildiği görülür. CZTS B yapısının XRD analizi SnO_2 oluşumunu gösterirken, CZTS F yapısı ZnO oluşumu göstermektedir. SnO_2 /CZTS ara yüzü için ZnO/CZTS ara yüzünden daha yüksek CBO değeri raporlanmıştır. Bu durum SnO_2 yapısının elektronlar için daha yüksek bir bariyer oluşturarak hücre verimini düşürdüğünü gösterir. Ayrıca Tip I CZTS B yapısı tetragonal CTS fazı içerirken Tip II CZTS F içermez.

Bu fazın varlığı B hücresi için rekombinasyonu artırıp fotovoltaj karakteri düşürebilir. EDS sonuçlarına göre Tip II CZTS F %50'den daha fazla S içerir bu da CZTS oluşum işleminin tamamlandığını göstermektedir. Ayrıca Tip II sıralaması kullanıldığından dolayı Sn kaybı alaşım oluşumu ile düşürülmüş ve XPS yüzey analizi Tip II filmlerinin yüzeyindeki Sn konsantrasyonunun azaldığını göstermiştir. Bu gelişmeler F hücresinin verimini arttırmıştır. F hücresi E hücresi ile karşılaştırıldığında, açık devre voltajı, FF ve verim değerleri iyileştirilmiş fakat kısa devre akım yoğunluğu azalmıştır. R_{SH} değeri CdS kalınlığı azaltılarak 156'dan 692 $\Omega \text{ cm}^2$ değerine yükseltilmiştir. R_{SH} yüksek olduğu için, J_{SC} değerinin düşük olmasının başka bir nedeni olmalıdır.

CZTS G hücresinin J-V eğrisi Şekil 5.40'da verilmiştir. Güneş hücresi G, 75.45 nm CdS katmanı kullanılarak oluşturulmuştur. J-V eğrisinden elde edilen J_{SC} , V_{OC} , FF ve η değerleri sırasıyla 5.77 mA/cm², 390.0 mV, %42.9, %0.96'dır. Ölçümler için aktif hücre alanı 0.105 cm²'dir. R_{SH} değeri 244.4 $\Omega \text{ cm}^2$ ve R_s değeri 25.9 $\Omega \text{ cm}^2$ 'dir. G hücresi bu çalışmadaki en

yüksek J_{SC} ve η değerine, en düşük R_s değerine sahiptir. En düşük R_s değerine sahip olmasının nedeni diğer CZTS filmlerden daha ince MoS_2 katmanına sahip olmasıdır. CdS kalınlığının azalmasıyla J_{SC} değeri 2.76 mA/cm^2 'den 5.77 mA/cm^2 değerine yükselmiştir. Böylece verim %0.6'dan %0.96 değerine çıkmaktadır. Ancak, R_{SH} değerinin düşmesi FF ve V_{OC} değerleri üzerinde D hücresi ile karşılaştırıldığında benzer sonuçlara yol açmıştır. Bu sonuçlar Şekil 5.41'de enine kesit görüntülerinde gösterildiği üzere bölgesel Kirkendall boşlukları ile ilişkilendirilebilir (Gugimoto vd. 2013).

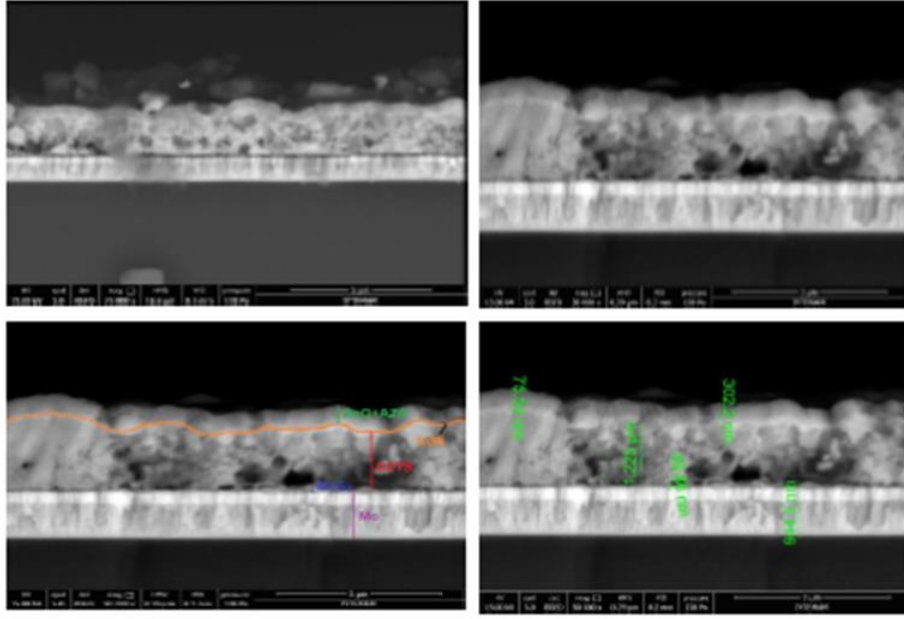
Enine kesit görüntüleri CZTS G yapısının belirli bölgelerde birçok boşluk içerdiğini göstermektedir. Büyütülmüş görüntülerde arka kontak boyunca düzensizlikler görülmektedir.



Şekil 5.40 Tip II CZTS G hücresinin J-V eğrisi.

Tablo 5.13 Farklı CZTS türleri ve CdS kalınlıkları kullanan SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/AZO yapısındaki güneş hücrelerinin fotovoltaik özelliklerinin karşılaştırılması.

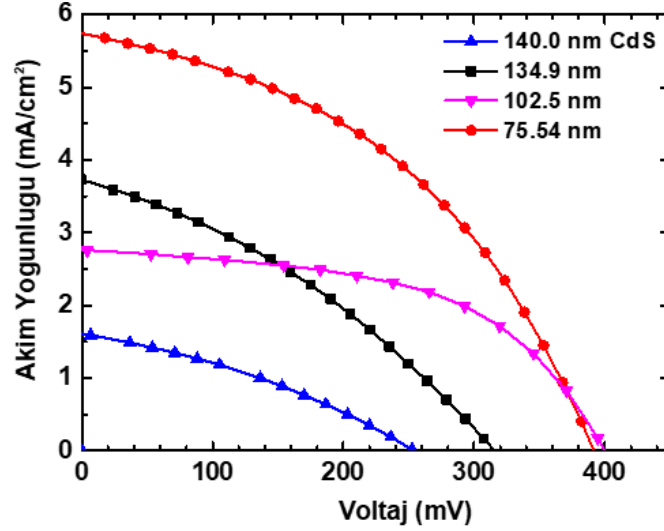
Hücre	Soğurucu Tipi	CdS Kalınlığı (nm)	V_{OC} (mV)	J_{SC} (mA/cm^2)	FF (%)	η (%)	R_{SH} (Ωcm^2)	R_s (Ωcm^2)
B	I	108.1	140.8	1.75	27.3	0.07	87.6	73.7
D	II	140.0	255.3	1.62	32.9	0.14	282.2	97.3
E	II	134.9	317.0	3.73	33.8	0.40	157.2	55.7
F	II	102.5	402.0	2.76	53.8	0.60	692.0	37.3
G	II	75.54	390.0	5.77	42.9	0.96	244.4	25.9



Şekil 5.41 Güneş hücresi G'nin enine SEM görüntüleri.

Tip I ve Tip II CZTS güneş hücrelerinin fotovoltmik özellikleri; soğurucu katmanın içerik ve sıralama farkları, soğurucu katmanda oluşan ikincil fazların etkileri, MoS₂ ara yüz katmanı, soğurucu katman içinde boşluk oluşumu ve CdS tampon katmanı kalınlığı açısından değerlendirilmiştir. Tablo 5.13. incelenen CZTS güneş hücrelerinin fotovoltmik özelliklerini özetlemektedir.

Tip II CZTS güneş hücrelerinin fotovoltmik özellikleri üzerinde CdS kalınlığının etkisi J-V eğrisi üzerinden incelenmiştir. Fotovoltmik özellik üzerindeki bu etkinin anlaşılması için Tip II D, E, F ve G güneş hücrelerinin J-V eğrileri Şekil 5.42'de verilmiştir. Bu soğurucuların büyütme işlemleri aynı olsa da içeriklerinde ve toplam yapılarında küçük farklılıklar vardır. Bu filmlerin neredeyse aynı olduğu var sayılarak cihaz yapılandırılmasında farklı kalınlıklardaki CdS katmanları kullanılmıştır. Tip II CZTS güneş hücrelerinde fotovoltmik özelliklerde kayda değer gelişmeler görülmüştür. Tip II sıralamasına sahip CZTS örneklerinde Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin bir içerik görülmesi Sn_{Zn}, Cu_{Sn}, Cu_{Zn} + Sn_{Zn} and 2Cu_{Zn} + Sn_{Zn} bozukluklarında azalmalara sebep olmuştur. Bu bozukluklar elektron-boşluk çiftleri için oldukça etkili rekombinasyon alanlarıdır (Sagna vd. 2015). Zn_{Cu} + V_{Cu} bozukluk öbekleri oluşmuş olabilir ve bu bozukluklar optik ve elektriksel özelliklerde artışa neden olmaktadır. Literatürde, Cu ve Sn katmanlarının art arda biriktirilmesinin verimi arttırdığı ve Cu elementinin hücre performansı üzerinde önemli bir rol oynadığı raporlanmıştır. Kalın Cu katmanının Sn katmanı altına biriktirilmesi CZTS yapısını iyileştirir ve bunun yanında CdS/CZTS birleşiminin bant uyumunu sağlayarak V_{oc} değerini yükseltir (Tajima vd. 2015).



Şekil 5.42 Tip II CZTS güneş hücrelerinin aydınlık altında J-V eğrileri.

Tablo 5.13'e göre, seri direnci düşürmek için CdS kalınlığının mümkün olduğunca ince olmalıdır. MoS₂ ara katmanının kalınlığı da düşük seri direnç değeri için önemlidir. Tablo 5.13'e göre, V_{OC} değeri CdS kalınlığı düşürülerek artırılabilir. Fakat en düşük CdS katmanına sahip G hücrelerinde V_{OC} değerinde küçük bir düşüş görülmüştür. Bu düşüşün sebebi R_{SH} değerinin F hücrelerine göre daha az olmasıdır. Tablo 5.13'e göre, CdS kalınlığına bağlı olarak V_{OC} ve FF değişimi aynı özellikleri göstermektedir. Tampon katman içinde mavi bölgede (492-455 nm aralığındaki dalgaboyu) soğurulma kaybının azalması nedeniyle CdS kalınlığı azaldıkça J_{SC} değerinde iyileşme görülmektedir. Ancak, E hücrelerinde küçük bir artış görülmüştür. Bu artış, arayüzeyde rekombinasyonda azalmaya veya CdS/CZTS yapısında pozitif CBO değerinin azalmasına neden olabilir. Tampon katmanın çok ince olması durumunda, boşluk yük genişliği düşer ve foto-kaynaklı taşıyıcıların toplanmasında düşüşe neden olur (Cantas et al., 2018).

Çok ince tampon katmanı delik ve boşluklardaki artış nedeniyle kaçak akımı artırabilir. Bunun dışında, delikler CZTS ve pencere katmanı arasında direkt bağlantıya neden olup verimi azaltarak düşük fotovoltaik performansa yol açar. Bu yüzden, tampon katman için optimum kalınlığın belirlenmesi oldukça önemlidir. Buna karşıt olarak, kalın tampon katmanda daha fazla foton soğurularak CZTS katmanına ulaşamaz. Ayrıca, CdS katmanı kalınsa taşıyıcı toplama bölgesi daha uzun hale geleceği için taşıyıcı toplama işlemi daha zor hale gelir. Bu durumda oluşturulan elektron-boşluk çiftleri fotoakıma katılamaz ve optik kayba yol açar. Sonuç olarak, Tablo 5.13' de görüldüğü üzere CdS kalınlığının artmasıyla güneş hücresinin verimi düşmektedir.

Bu çalışmadan elde edilen sonuçlar, güneş hücrelerinin fotovoltaik performansını etkileyen; CZTS kompozisyonu, ikincil faz oluşumu, CdS katmanının kalınlığı ve ışığa duyarlı derin tuzak yapılarının varlığı gibi birçok etken bulunduğunu göstermiştir.

BÖLÜM 6

İŞ PAKETLERİ KAPSAMINDA YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu bölümde, proje önerisinde yer alan iş paketlerinin neler olduğu ve herbir iş paketi bazında projede yapılan çalışmalar yer almaktadır. Bölümün son kısmında ise, herbir iş paketinin gerçekleştirilmesi doğrultusunda yapılan çalışmaların başarı ölçütleri özetlenmiştir. Proje önerisinde yer alan iş paketleri şu şekilde sıralanmaktadır:

İ.P.1) Yurtdışı alımlarının yapılması, vakum sisteminin kurulumu, film büyütme parametrelerinin optimizasyonu,

İ.P. 2) Cu-ZnS-Sn katmanlarının Ti folyo üzerine büyütülmesi, sülfürizasyon işlemi sonucunda p-tipi CZTS film oluşturulması ve filmlerin karakterizasyonu,

İ.P. 3) n-tipi yarıiletken bileşik Zn(O,S) ve pencere katmanlarının (ZnO ve AZO) büyütülerek analizlerinin yapılması ve güneş hücresi eldesine geçilmesi,

İ.P. 4) SiN yansıtma katmanının büyütülmesi ve analizlerin yapılması,

İ.P. 5) Kuantum verimlilik ve I-V karakteristik ölçümleri.

Proje revize raporunun ön kısmında yer alan bölümlerinde, hedeflenen iş paketleri ve bu doğrultuda yapılan deneysel çalışmalar detaylı olarak verilmiştir. Bu çalışmaların verilmekte olduğu önceki kısımları, kısaca şu şekilde özetleyebiliriz. Bölüm 3 içerisinde, Birinci İş Paketi olan yurtdışı alımlarının yapılması, vakum sisteminin kurulumu, film büyütme parametrelerinin optimizasyonu yer almaktadır. İkinci İş Paketi olarak katman-katman büyütme sağlanması amacıyla Cu-Zn-Sn öncül katmanlarının Ti folyo üzerine büyütülmesi, sülfürizasyon işlemi sonucunda p-tipi CZTS film oluşturulması ve filmlerin karakterizasyonu olarak açıklanan kısım Bölüm 3 içerisinde yer almaktadır. İş Paketi 3 olarak n-tipi yarıiletken bileşik Zn(O,S) ve pencere katmanların (ZnO ve AZO) büyütülerek analizlerinin yapılması ve güneş hücresi eldesine geçilmesi çalışmalarına ait detaylar, Bölüm 4 ve Bölüm 5 içerisinde yer almaktadır. İş Paketi 4 olarak SiN yansıtma katmanının büyütülmesi, analizlerinin yapılması ile İş Paketi 5 olarak kuantum verimlilik ve I-V karakteristik ölçümlerinin yapılması çalışmaları ise 6. Bölüm olan bu yeni bölümün ilerleyen kısımlarında verilmektedir.

6.1. İş Paketi 4: SiN yansıtma katmanının büyütülmesi ve analizlerinin yapılması

Ürettiğimiz güneş hücrelerimizden yüksek verim elde etmek, hücre üzerine düşen fotonların büyük oranda soğurulmasını sağlamakla gerçekleştirilebilir. Maksimum sayıda foton soğurulması amacıyla yansımayı minimize etmek önem taşımaktadır. Bu amaçla, SiN yansıtma ince film kaplamaları, bu projenin araştırmacısı olan Prof. Dr. Raşit Turan'ın

yöneticisi olduğu Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) bünyesindeki Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi'nde (GÜNAM) büyütülmüştür (Şekil 6.1). SiN yansıtma katman büyütmesi esnasında, Si hedef ile Ar ve N₂ gazı kullanılarak reaktif RF saçırma yöntemi kullanılmıştır. SiN yansıtma katman büyütülmesi işlemi, ODTÜ-GÜNAM'a ait optimize parametreler kullanılarak yapılmıştır. Kaplamalar 300 Watt güç uygulanarak Ar ile N₂ toplam miktarı 20 sccm olacak şekilde, 1.6 sccm N₂ ve 18.4 sccm Ar gazları ile gerçekleştirilmiştir. Si hedef ile örnek arasındaki mesafe ise 25.0 cm tutulmuştur. Üretilen örneklerin fotoğrafı Şekil 6.2'de verilmektedir.



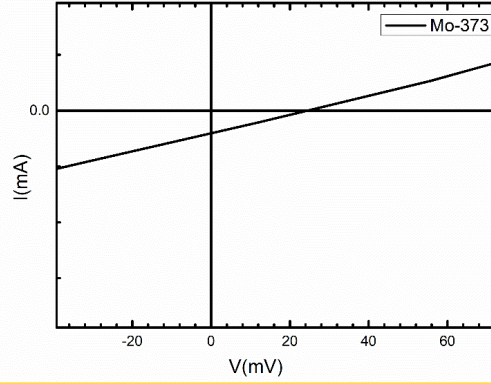
Şekil 6. 1 ODTÜ GÜNAM'da bulunan, yansıtma katman SiN kaplamanın yapıldığı RF Miknatıssal Saçırma Sistemi.



Şekil 6. 2 SiN kaplama yapılmış olan örnekler.

Şekil 6.3 ODTÜ GÜNAM'da kaplanan örneklerden, Mo-373 örneğinin I-V karakteristiğini göstermektedir. Bunun yanında, Tablo 6.1 ise SiN kaplı örneğin güneş hücresi performansının ölçümünde önemli bir yere sahip olan fotovoltaik parametrelerini

özetlemektedir. Bu sonuçlara göre, düşük değere sahip açık devre voltajı ve kısa devre akımına bağlı düşük verimlilik değeri elde edilmiştir. Bu sonuçlara göreyse, SiN katmanının üretmiş olduğumuz hücrelerin performansı üzerinde çok belirgin bir etkisinin olmadığı sonucuna ulaşılmıştır.



Şekil 6. 3. Mo-373 örneğinin I-V grafiği.

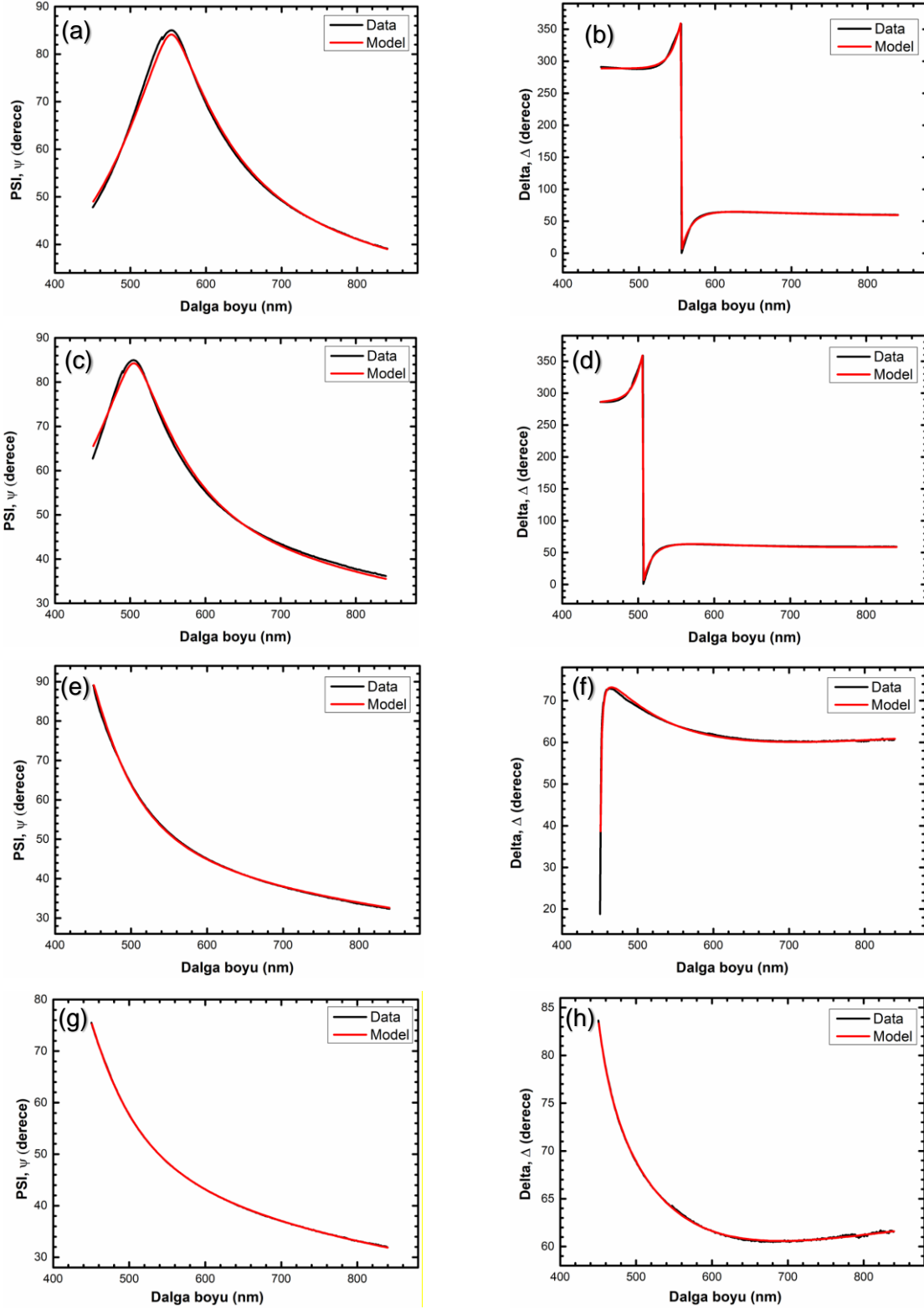
Tablo 6. 1. SiN kaplı Mo-373 örneğinin, kuantum verimlilik (η), I_{sc} , V_{oc} , P_{max} ve aktif alan değerleri.

Sample	V_{oc} (mV)	I_{sc} (mA)	P_{max} (mW)	Alan (cm ²)	η (%)
Mo-373	24.25	0.008	0.005067	0.1476	0.000343

Bununla birlikte SiN optimizasyonu için İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü bünyesinde bulunan Spektroskopik Elipsometre (SE) tekniği kullanılmıştır. Bu teknik malzemenin dielektrik özelliği hakkında detaylı bilgi elde edilmesini sağlayarak elektronik özellikleri ve kalınlığı hakkında ayrıntılı bilgi veren optik bir tekniktir. Kullanılan spektroskopik elipsometre, SENTECH SE 801 model olup 300 – 850 nm arasında malzemenin özelliği hakkında bilgi edinilmesini sağlamaktadır. Psi (Ψ) ve Delta (Δ), sırasıyla gelen ışık ile yansıyan ışığın faz ve genlik değişimlerini gösteren elipsometrik parametrelerdir (Cantas vd. 2014). Belirtilen dalgaboyu aralığında, spektroskopik olarak PSI ve DELTA ölçümünü takiben, katmanlar için uygun optik model tanımlanarak simülasyon gerçekleştirildikten sonra gerekli dielektrik özellikler belirlenmektedir. SiN filmi için optik model olarak Cauchy tanımlaması kullanılmıştır. Şekil 6.4'te SiN filmler için elipsometrik parametreler olan Ψ ve Δ ya ait en uygun sonuçlar gösterilmektedir. SiN katman kalınlığı modelleme sonucunda 148, 128, 120, 122 nm olarak elde edilmiştir.

Bölüm 6.2 anlatıldığı üzere, SiN kaplanmış ve SiN kaplanmamış olan örnekler üzerine yapılan elektriksel analizler sonucunda, SiN kaplamanın etkisi bariz olarak gözlenememiştir. Bu durumda, sonuç olarak belirtmek gerekirse, SiN yansıtma katmanının verim üzerine çok

fazla etkisi olduğu tesbit edilemediğinden dolayı, SiN yansıtma katman büyütülmeden proje çalışmalarına devam edilmesine karar verilmiştir.



Şekil 6. 4. SiN filmi için a) ve (b) 148 nm, (c) ve (d) 128 nm, (e) ve (f) 120 nm, (g) ve (h) 122 nm elipsometrik data ve fit edilmiş optik model.

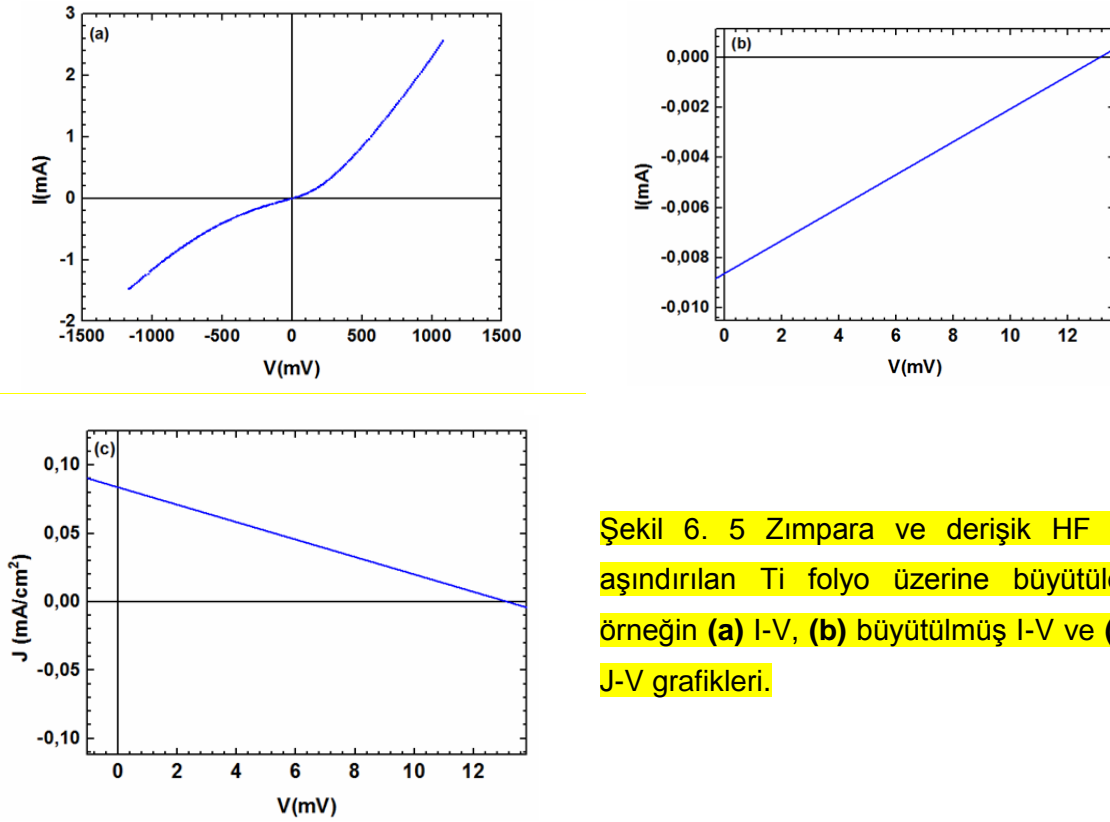
6.2. İş Paketi 5: Kuantum verimlilik ve I-V karakteristik ölçümleri

Güneş hücresinin kuantum verimlilik ve elektriksel ölçüm sonuçları incelenmiştir. Güneş hücresi veriminde kullanılan alttaşın yüzeyinin düzgünlüğü oldukça önemlidir. Bu amaç doğrultusunda, Ti folyo yüzeyindeki çatlak ve aşınmaların etkisini ortada kaldırmak için, Ti folyo farklı aşındırma işlemlerine maruz bırakılmıştır. Bunlar, zımpara, asit, zımpara ve asit birlikte aşındırma olarak özetlenebilir. Ti folyo, öncelikle zımpara (polishing) kullanılarak aşındırılmıştır. Bu aşamada, 320 – 2500 numara arasındaki zımpara kağıtları kullanılmıştır. Öncelikle düşük derecedeki zımpara kağıdı ile yüzeydeki oksit tabakasının giderilmesi sağlanmış ve sonrasında yüksek dereceli zımpara kağıtlarıyla hassas bir şekilde devam edilerek yüzeydeki yarıkların oluşumu engellenmiştir. Zımparalama işlemi uygulandıktan sonra yüzeyde oluşabilecek oksit tabakasından kurtulmak için tekrardan 30 saniye süreyle derişik HF asiti ile aşındırma tekniği kullanılmıştır. Zımparalama işlemi uygulanan Ti folyoların yüzeyleri daha düzgün hale getirilmiştir. Ti folyoların yüzeyine sadece zımparalama ve zımparalamaya ek olarak HF asit işlemleri uygulandıktan sonra, 2 farklı yüzey üzerine miknatisal saçtırma yöntemiyle, sırasıyla metalik Cu, Sn, Zn, Cu katmanları kaplanarak bu yüzeylerin güneş hücresi verimi üzerine etkisi incelenmiştir. İstenilen stokiyometriye uygun olarak metalik katmanların kalınlıkları optimize edilmiştir. Sülfürleme aşaması daha önce 5.1.1.2'de belirtilen sistem kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Süreci özetlemek gerekirse;

1. Öncelikle metalik öncül film (CZT katmanlı ince film) grafit kutu içine sülfür tozu ile birlikte yerleştirilmiştir.
2. Grafit kutu, kuartz tüpün ortasına yerleştirilmiştir.
3. 1 saat boyunca diyafram pompa çalıştırılarak kuartz tüpün içi temizlenmiştir.
4. Sülfürleme başlamadan önce 30 sccm Ar gaz akışı başlatılmıştır ve ardından fırın sıcaklığı 550 °C'ye 25 dakikada ulaşacak şekilde ayarlanıp, 10 dakika boyunca sülfürleme yapılmıştır.
5. Sülfürleme işleminden sonra örnekler Ar gazı altında pompa çalışmaya devam ederken doğal olarak oda sıcaklığına soğumaya bırakılmıştır.

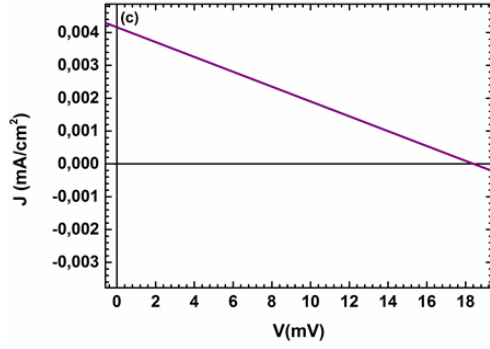
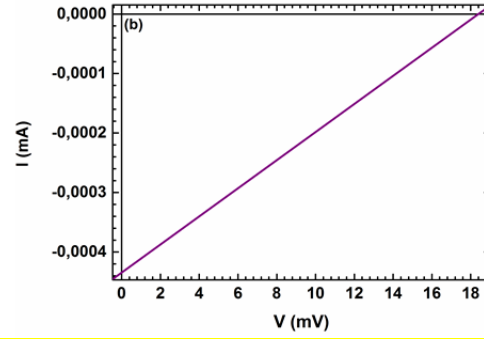
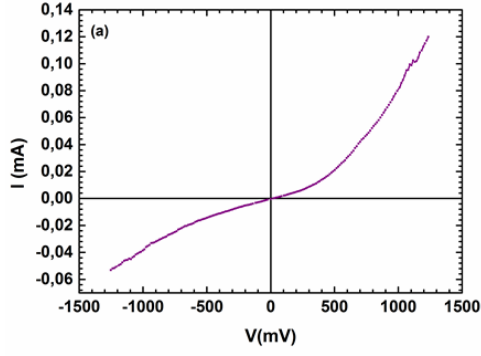
CZTS ince filmlerinden, zımpara işlemine ek olaraktan derişik HF asit aşındırma prosesi uygulanan Ti folyo alttaşı üzerine büyütülen ve ayrıca sadece zımpara işlemi uygulanan Ti folyo üzerine büyütülen CZTS tabanlı güneş hücrelerine, SiN yansıtma katman kaplandıktan sonra I-V ölçümleri yapılmıştır. Bu örneklere ait I-V grafikleri Şekil 6.5'te verilmektedir. Zımpara ve derişik HF ile aşındırılan Ti folyo üzerine büyütülen örneğin açık devre gerilimi (V_{oc}), akımın sıfır olduğu yerde gerilim eksenini kesim noktasıdır ve kısa devre akımı (I_{sc}), gerilimin sıfır olduğu yerde akım eksenini kesim noktasıdır. Bu değerler Şekil 6.5 (b)'de büyütülmüş I-V grafiğinden bulunmuştur. Şekil 6.5 (c) J-V grafiğinden ise kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) elde

edilmektedir. J_{sc} gerilim değerinin sıfır olduğu yerde akım yoğunluğu eksinini kesim noktasıdır. Sadece zımpara işlemi uygulanan Ti folyo üzerine büyütülen CZTS tabanlı SiN kaplı güneş hücresi örneğinin I-V grafikleri Şekil 6.6'da verilmektedir. Yukarıda anlatılan şekilde, I_{sc} , V_{oc} ve J_{sc} değerleri bulunduktan sonra Tablo 6.2'ye yerleştirilmiştir. Sonuç olarak, SiN katmanının güneş hücresi verimi üzerine etkisini incelemek amacıyla SiN kaplanmış ve kaplanmamış örnekler üretilerek sonuçları karşılaştırılmıştır. Ancak Tablo 6.2'de görüldüğü üzere, SiN kaplanmamış örnekteki verim, diğerlerinden daha yüksek elde edilmiştir. Bu nedenle de CZTS soğurucu katmanlı güneş hücresi üretimine, SiN kaplanmadan devam edilmiştir.

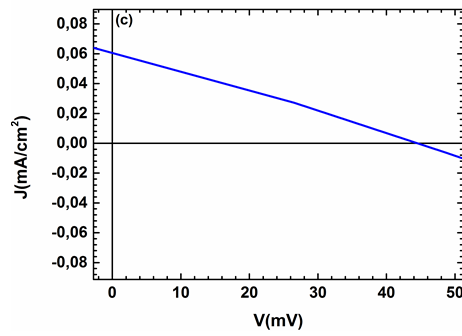
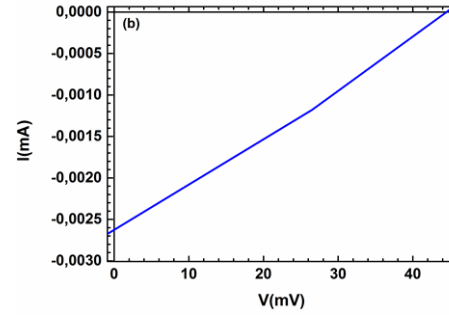
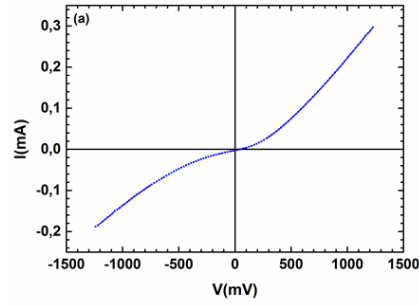


Şekil 6. 5 Zımpara ve derişik HF ile aşındırılan Ti folyo üzerine büyütülen örneğın (a) I-V, (b) büyütölmüş I-V ve (c) J-V grafikleri.

Sadece zımpara işlemi uygulanan Ti folyo üzerine büyütölen, 15 dakika ve 25 dakikada 550 °C'ye çıkarak 10 dakika sülförlenen örneklere SiN katmanı kaplanmadan önce I-V ölçömleri alınmıştır. 15 dakikada 550 °C'ye çıkılarak 10 dakika sülförlenen örnek metalik özellik göstermiştir. 25 dakika da 550 °C'ye çıkılarak 10 dakika sülförlenen örnekte I-V ölçömlü daha iyi hale gelmiştir. Şekil 6.7'de bu örneğe ait I-V grafikleri verilmektedir.



Şekil 6. 6 Zımpara işlemi uygulanan Ti folyo üzerine büyütülen örneğin (a) I-V, (b) büyütülmüş I-V ve (c) J-V grafikleri.

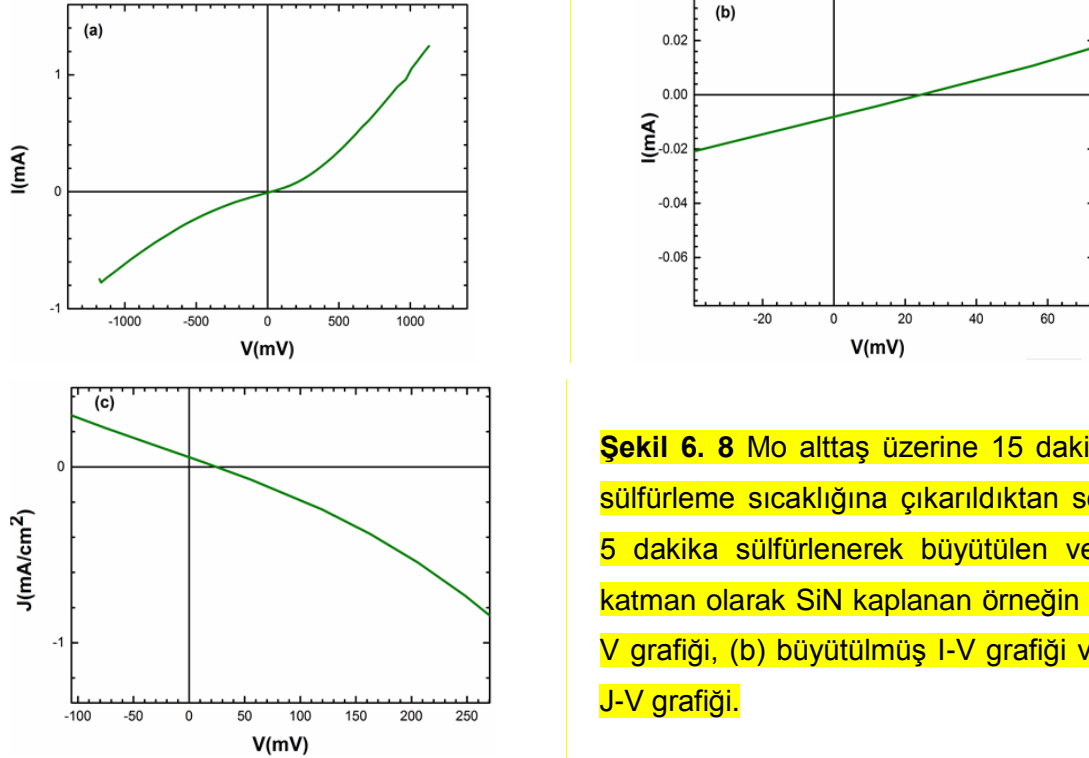


Şekil 6. 7 Zımpara işlemi uygulanan Ti folyo üzerine, 25 dakika da sülfürleme sıcaklığına çıkarılarak büyütülen örneğin (a) I-V, (b) büyütülmüş I-V ve (c) J-V grafikleri.

Tablo 6. 2 Kuantum verimlilik (η), I_{sc} , V_{oc} , J_{sc} , P_{max} ve aktif alan değerleri.

Ti alttaş	I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	Alan (cm ²)	P_{max} (mW)	η
Zımpara+HF (SiN kaplı)	0.0086	13.1440	0.0842	0.1029	0.0278	2.69×10^{-4}
Zımpara (SiN kaplı)	4.355×10^{-4}	18.383	0.0042	0.1044	1.99×10^{-3}	1.91×10^{-6}
Zımpara (SiN yok)	0.0026	44.535	0.0607	0.0434	0.0312	7.19×10^{-4}

Tiyanyum (Ti) üzerine büyütülen örneklerin sonuçlarını, Molibdenyum (Mo) üzerine büyütülen örneklerle karşılaştırmak için üretilen örneklerden, 10 dakika sülfürlenen örnek üzerine SiN katmanı kaplanmaksızın I-V ölçümleri alınmıştır ve metalik özellik gösterdiği görülmüştür. 5 dakika sülfürlenen örnek üzerine son katman olarak SiN katmanı kaplandığı durumda ise I-V ölçümleri başarılı bir şekilde alınmıştır. Şekil 6.8'de bu örneğe ait I-V grafikleri gösterilmektedir. Belirtilen örneğe ait kuantum verimlilik, I_{sc} , V_{oc} , J_{sc} , aktif alan değerleri Tablo 6.3'de verilmektedir.



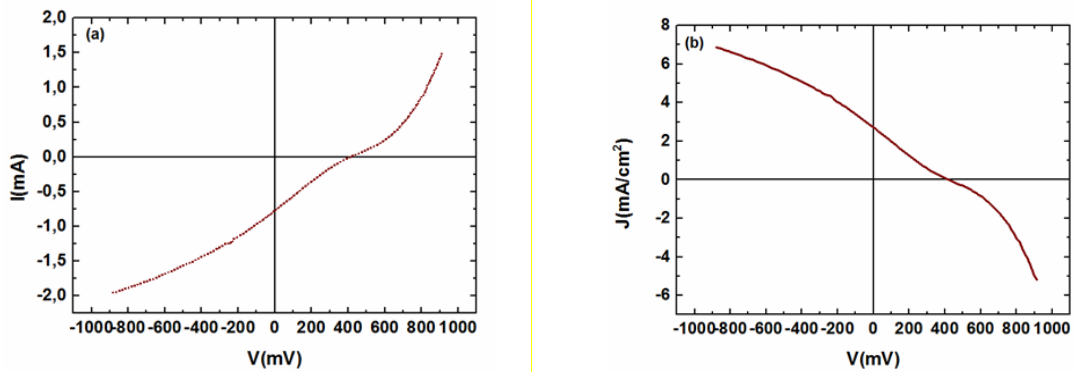
Şekil 6. 8 Mo alttaş üzerine 15 dakikada sülfürleme sıcaklığına çıkarıldıktan sonra, 5 dakika sülfürlenerek büyütülen ve üst katman olarak SiN kaplanan örneğin (a) I-V grafiği, (b) büyütülmüş I-V grafiği ve (c) J-V grafiği.

Ayrıca Mo alttaş üzerine uzun sürede sülfürleme yapılarak örnekler üretilmiştir. Bu örneklerden birine tampon katman olarak CdS diğerine ise Zn(O,S) kaplanmıştır. Diğer katmanlar yukarıda anlatıldığı şekilde kaplanmıştır. Bu örnekler SiN yansıtma katmanı bulundurmamaktadır. Şekil 6.9'da Zn(O,S) tampon katmanı kullanılarak üretilen örneğin, Şekil 6.10'da ise CdS tampon katmanı kullanılarak üretilen örneğin I-V grafiği verilmektedir.

Tablo 6. 3 Kuantum verimlilik (η), I_{sc} , V_{oc} , J_{sc} , P_{max} ve aktif alan değerleri

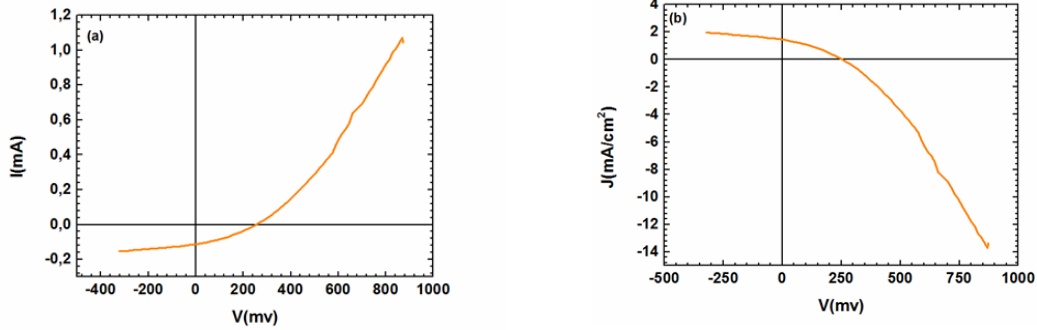
Mo alttaş	I_{sc} (mA)	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	Alan (cm ²)	P_{max} (mW)	η
5 dakika sülfürleme	0.008	24.25	0.05	0.1476	0.05067	0.0003
Zn(O,S)	0.780	418	2.75	0.2849	71.773	0.2519
CdS	0.114	255.30	1.46	0.078	9.313	0.122

Tablo 6.3'de görüldüğü gibi Zn(O,S) tampon katmanı olduğu durumda üretilen CZTS güneş hücrelerinin verimlilikleri, CdS katmanı var olanla üretilenlere kıyasla daha yüksektir. Bunun ana sebebi Zn(O,S) tampon katmanı ile üretilen CZTS güneş hücrelerinin J_{sc} değerlerinin yaklaşık olarak 2 kat daha fazla olmasıdır. Buna sebep olan durum ise CdS'nin nispeten küçük bir bant aralığına sahip olmasıdır (2.4-2.5 eV) ve bu da güneş ışığı spektrumunun 350–550 nm bölümünde bazı yüksek enerjili fotonların istenmeyen emilimine neden olur. Bu emilim kısa devre akımını (J_{sc}) sınırlamaktadır. Bunun aksine yüksek bir bant aralığına sahip olan Zn(O,S) (2.6–3.8 eV), yüksek enerjili elektronların soğurulmasına daha çok olanak tanır ve böylece kısa dalgaboyu bölgesindeki foto-akım kaybını azaltır. Bunlara ek olarak, CZTS hücrelerinin zayıf fotovoltaik özelliklerinin sebeplerinden bir diğeri ise, düşük açık devre gerilimidir (V_{oc}). Düşük V_{oc} ise düşük verimliliğe neden olmaktadır. Zn(O,S) tampon katmanlı olarak üretilen CZTS güneş hücreleri ile açık devre gerilimi (V_{oc}), CdS tampon katmanlı üretilenlere kıyasla daha yüksektir ve literatürde elde edilen iyi performanslı güneş hücrelerinin V_{oc} değerlerine yakındır. CZTS hücrelerinin V_{oc} değerlerini anlamak için, tampon katman ile CZTS katmanı arasındaki arayüzdeki iletim bandı (CBO) incelenmelidir. CZTS soğurucu katmanı ile tampon katman arasındaki optimal iletim bandı hizalaması 0.5 eV'ye kadar olan spike-benzeri CBO'dur. Zn(O,S) tampon katmandaki O/S içeriği oranının kontrol edilmesiyle istenilen iletim bandı hizalaması elde edilebilir ve böylece foto-akım toplanmasında herhangi bir kayıp olmaksızın arayüz yeniden birleşimi (rekombinasyonu) azaltılabilir. CdS/CZTS ekleminin iletim bandı hizalaması, 0.2-0.3 eV'lik optimum bir bant ofsetine sahiptir. Zn(O,S) tampon katmanı ile elde edilen yüksek V_{oc} 'den dolayı CZTS soğurucu katmanı ile iletim bandı hizalamasının 0.2-0.3 eV'den daha yüksek bir değer olduğunu söylenebilir. Ayrıca, Zn(O,S) tampon katmanlı CZTS hücresi S şeklinde bir I-V eğrisi göstermektedir. Bu davranış yüksek iletim bandı hizalamasına sahip olan güneş hücrelerinde gözlenmektedir. I-V ölçümlerinden de görülebileceği üzere Zn(O,S) tampon katmanlı CZTS güneş hücreleri CdS tampon katmanlı güneş hücrelerine kıyasla daha iyi fotovoltaik performans sergilemektedir.



Şekil 6. 9 Zn(O,S) tampon katmanı kullanılarak üretilen örneğin (a) I-V ve (b) J-V grafiği.

Ti alttaş kullanılarak üretilen CZTS güneş hücrelerinin Mo alttaş kullanılarak üretilenlere kıyasla daha düşük fotovoltaik performans sergilemesinin sebeplerinden bazıları CZTS soğurucu katmanına Ti alttaştan nüfuz eden Ti ve ayrıca Ti alttaşın yüzey pürüzlülüğü olabilir. Titanyumun difüzyon oranının düşük olmasından dolayı alttaşın yüzey pürüzlülüğünün düşük fotovoltaik performansta daha büyük bir rol oynadığını düşünüyoruz. Metal alttaşın yüzey pürüzlülüğü kaçak akım ve nokta boşluklara (pinhole) neden olduğundan, metalik bir alttaşın yüzeyinin düzgünlüğü (pürüzsüzlüğü), yüksek performanslı güneş hücreleri elde etmek için önemli bir faktördür; yani pürüzsüz yüzey olması durumunda, daha kolay ve daha homojen soğurucu katman üretimi sağlanabilmektedir. Ancak, performansa ilişkin en önemli kısıtlama, CZTS soğurucu katmanında yer alan bazı kusurlar veya safsızlıklardır. Bu kusurlar ve safsızlıklar muhtemelen kısa süreli sülfürleme nedeni ile CZTS'nin tamamlanmamış kristallenmesi ve ikincil fazların mevcudiyetinden kaynaklanabilir. Kısa süreli sülfürleme, çalışan aygıtlar elde etmemize imkan vermesine rağmen, hızlı sülfürleme işlemi nedeniyle ise aygıt performansları düşüktür. Tablo 6.3'te görüldüğü gibi daha uzun sürelerde sülfürlenen Zn(O,S) ve CdS tampon katmanları kullanılarak Mo alttaş üzerine üretilen CZTS güneş hücrelerinin verimlilikleri daha yüksektir. Bu sebeple, sülfürleme süresinin artırılma önerisine dair yorum yapılabilir.



Şekil 6. 10 CdS tampon katmanı kullanılarak üretilen örneğin (a) I-V grafiği, (b) J-V grafiği.

6.3. Proje İş Paketleri Başarı Öyküsü

Projenin 1. iş paketi yurtdışı alımlarının yapılması, vakum sisteminin kurulumu, film büyütme parametrelerinin optimizasyonudur. Projede, İYTE ekibi tarafından, yurtdışı alımların yapılmasını takiben, vakum sisteminin çalışması optimize edilmiştir. Soğurucu katman görevi yapacak olan p-tipi CZTS yarıiletken bileşimini oluşturmak amacıyla metalik prekursor katmanları, esnek Ti folyo alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Bu iş paketinde hedeflenen işler, %100 şeklinde gerçekleştirilmiştir.

Projenin 2. iş paketi, Cu-ZnS-Sn katmanlarının Ti folyo üzerine büyütülmesi, sülfürizasyon işlemi sonucunda p-tipi CZTS film oluşturulması ve filmlerin karakterizasyonudur. Ti folyo alttaş üzerine büyütülen metalik öncül (precursor) katman yapısı, sülfür gaz akışı ortamında 500-600 °C sıcaklık aralığında, optimum zamanda tavlanarak CZTS yarıiletken bileşiğinin oluşumu sağlanmıştır. Bu iş paketinde hedeflenen işler %100 olarak gerçekleştirilmiştir.

Projenin 3. iş paketi, *n*-tipi yarıiletken bileşik Zn(O,S) ve pencere katmanların (ZnO ve AZO) büyütülerek analizlerinin yapılması ve güneş hücresi eldesine geçilmesidir. Güneş hücresinde tampon katman görevi yapmakta olan ve aynı zamanda p-tipi yarıiletken ile *n*-tipi yarıiletken bileşikler arasında fermi seviyelerini eşitlemek amacıyla Zn-tabanlı Zn(O,S) bileşiği CZTS yapısı üzerinde büyütülmüştür. Buna ek olarak, CdS tabakası da kimyasal biriktirme tekniği ile büyütülüp, iki ayrı tampon katmanın etkilerinin kıyaslaması da yapılmıştır. Sonuç olarak, projenin 3. iş planında, 5 cm x 5 cm'lik ebatlarda esnek Ti folyo alttaş üzerine CZTS/Zn(O,S)/i-ZnO/AZO katmanlarının tümünün miknatıssal saçtırma yöntemi ile elde edilmesi bu iş planının başarı ölçütüdür. Bu iş paketi de %100 olarak başarıya ulaşmıştır.

Projenin 4. iş paketi, SiN yansıtma katmanının büyütülmesi ve analizlerin yapılmasıdır. Bu iş paketinde büyütülmesi gereken SiN katmanı başarı ile kaplanmıştır. Bu katmanın oluşturulması sonucunda, projemizde hedeflenen güneş hücreleri elde edilmiştir. Bu iş paketinin amacı, güneş hücresi üzerine düşen fotonların hücre yüzeyinden yansımından kaynaklanan kayıpları minimuma indirgeyerek, elde edilecek verimi %1-%2 oranında arttırmaktır. Bu iş paketinde büyütülmesi gereken katman, SiN yansıtma katman başarı ile üretilmiştir. Bunun yanında kendi laboratuvarımızda bulunan 300-850 nm dalgaboyu aralığında analize imkan sağlayan Spektroskopik Elipsometre kullanılarak büyütülen SiN katmanlarının dielektrik özellikleri ve kalınlık hesaplamaları yapılmıştır. Bütün bu analizlere rağmen, SiN yansıtma katmanının hücre verimi üzerine olan etkisi çok belirgin izlenememiştir. Bunun sonucunda ise bu iş paketinin başarı ölçütü %90 olarak verilebilir.

Projenin 5. iş paketi ise kuantum verimlilik ve I-V karakteristik ölçümleridir. Ti folyo alttaşlı ince film CZTS güneş hücrelerimizin kuantum verimlilik ölçümleri ve elektriksel analizlerinin (I-V ölçümleri, açık devre gerilimi (V_{oc}) ve kısa devre akımı (I_{sc}) ölçümleri) gerçekleştirilmesi üzere, projeden Solar Simülatör alınması planlanmıştır. İş paketleri de bu alınacak olan solar simülatör hesaba katılarak oluşturulmuştur. Ancak proje bütçesinden solar simülatör kaldırıldığından dolayı, bu iş paketinin gerçekleştirilmesi aşamasında sıkıntı yaşanmıştır. Bu hususta, proje sözleşmesi esnasında yani proje başlamadan hemen önce, TÜBİTAK ile bir süre yazışma gerçekleştirilmesine rağmen, proje bütçesine bu cihazın eklenmesi mümkün olmamıştır. Bu iş paketini başarı ile gerçekleştirmek amacıyla, üretilen güneş hücrelerini, şehirlerarası taşımadan ölçümlerini yapabilmek adına, yakın çevrede güneş

enerjisi üzerine çalışmaları olan araştırma kurumlarından hizmet alımı yapılması üzere iletişime geçilmiştir. Ancak böyle bir hizmet alımına dair hiçbir yer bulunamamıştır. Bu bilgilerin detayları ise TÜBİTAK ile solar simülator alımına dair talep aşamasındaki iletişim dosyalarında mevcuttur. Ancak hizmet alımına dair olumlu bir sonuç alınamamıştır.

5. İş paketinde, V_{oc} , I_{sc} , FF ve verimlilik gibi CZTS güneş hücrelerinin performansı, akım voltaj (I-V) karakterizasyonu ile analiz edilmiştir. Bu projede I-V karakterizasyonları kendi dizayn ettiğimiz güneş simülatorü ile gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerimizin doğruluğunu test etmek için cihazların bir kısmı standart test koşullarında ($25^{\circ}C$, $1000 W/m^2$, AM1.5 G aydınlatma) Newport 91192 model 300 W güneş simülatorü kullanılarak, Orta Doğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) Güneş Enerjisi Araştırma Merkezi'nde (GÜNAM) test edilmiştir. Hücre verimindeki kurum içi ölçümlerimizin verilerinin ODTÜ'de ölçülen değerlere çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Kuantum verimliliği cihazının alımı için İYTE rektörlüğünden onay alınamadığı ve ODTÜ GÜNAM'da cihaz arızalı olduğundan dolayı CZTS cihazlarının kuantum verimliliği ölçümleri ise gerçekleştirilememiştir.

Sonuç olarak belirtmek gerekirse, araştırma amaçlı yeni üretilen güneş hücreleri, öncelikle sayıları artması amacıyla bekletilmişlerdir. Aynı zamanda da şehirlerarası taşımaya maruz kalaraktan, bu süreçte verimlerinin düşmesine neden olmuştur. Kendi imkanlarımız ile kurulan I-V karakterizasyon sistemimiz kullanılmış, fakat uzun süre bekletilen örneklerden arzu edilen yüksek performans alınamamıştır. Bütün bu nedenlerle bu projenin 5. İş paketinde hedeflenen başarı ölçütüne %70 oranlarında ulaşılmıştır.



BÖLÜM 7

SONUÇ

CZTS, kesterit yapıya sahip ve dörtlü bileşenden oluşan yarıiletken bir malzemedir. Kesterit yapıdaki CZTS bileşiği, ince film güneş hücreleri uygulamaları için soğurucu katman olarak umut verici bir adaydır. İçeriğinde bulunan elementler açısından dünya üzerinde bol bulunan ve ayrıca zehirli olmayan elementleri içermesi sebebiyle, son zamanlarda CZTS yapıya olan ilgi artmaya başlamıştır. Bunlara rağmen, CIGS ve CdTe gibi diğer yeni nesil ince film soğurucu katmanlarınkine kıyasla, kesterit yapıya dayalı güneş hücrelerinin verimlilik değeri daha düşüktür. Dolayısıyla, fotovoltaik (FV) pazarına dahil olabilmesi için, kesterit yapıya dayalı güneş hücresinin diğerleriyle rekabet edebilmesi gerekmekte olup, kesterit esaslı güneş hücrelerinin akım verimlilik değeri artırılmalıdır.

CZTS ince filmi, vakumsuz veya vakum esaslı yöntemle bir veya iki aşamalı şekilde üretilebilir. İki aşamalı üretim yöntemi, rulodan ruloya üretime kolay adaptasyon ve dolayısıyla büyük ölçekli alan üretimi yapılabilmesi nedeniyle seri üretime olanak tanır. Yüksek sıcaklıkta tavlama veya sülfürleme işlemi, iki aşamalı süreçte yüksek verimli fotovoltaik cihazların üretimi açısından önemlidir. Isıl işlem, verimli CZTS soğurucu katman elde etmek için önemli bir rol oynamaktadır çünkü reaksiyon bu süreç sırasında gerçekleşir. Örneğin Cu_2S , ZnS , SnS ve Cu_2SnS_3 gibi ikili ve üçlü fazlar içerisinde CZTS oluşması ısıl işlem sırasında meydana geldiğinden, sülfürleme sıcaklığı ve süresi kritik parametrelerdir. İkincil fazlar, cihaz performansına zararlı olabilir. Bu nedenle, sülfürleme işlemi için en uygun parametreleri bulmak için derin araştırmalara ihtiyaç vardır. Yüksek sıcaklık gerektiren homojen filmlerin üretimi açısından kullanılması planlanan alttaşlar, ince film fotovoltaik uygulamaları için önemli bir konudur. Bu nedenle, alttaşlar kimyasal olarak asal ve vakuma uyumlu olmalıdır. Ayrıca, çatlak oluşumlarını ve tutunma problemini önlemek için alttaş ve soğurucu katmanın ısıl genleşme katsayısı ile uyumlu olmalıdır. Çatlak oluşumu nedeniyle, cihazın ön ve arka kontaktarı arasında kısa devreyolu oluşmasından dolayı, cihazın performansını düşmektedir. Bu nedenle, arka kontak ve soğurucu katmanın termal genleşme katsayısının benzer aralıkta olması gerekmektedir.

Tamamlanan bu proje kapsamında, CZTS dörtlü bileşiğine uygun termal genleşme katsayısı nedeniyle Ti folyo alttaş olarak seçilmiştir. Proje çalışmalarında, CZTS ince filmler Ti folyo alttaş üzerine herhangi bir çatlak oluşumu ve bozulma olmadan düzgün bir şekilde büyütülmüştür. SEM görüntülerinde, film yüzeyinde herhangi bir çatlak oluşumuna rastlanılmamıştır. Ti folyo alttaş yüzeyi üzerine büyütülen CZTS filmlerimizde herhangi yapışma sorunu yaşanmamıştır.

Sülfürleme sıcaklığı verimli soğurucu katman elde etmek için kritik bir noktadır. Tanecik boyutları, kristalliği ve bileşimi, sülfürleme sıcaklığına bağlı olarak belirlenir. Bu çalışmada, 3. Bölümde anlatıldığı üzere, kısa sürede sülfürleme işlemi ile Ti folyo alttaş üzerine CZTS soğurucu katman büyütmede sülfürleme sıcaklığının filmin yapısına olan etkisi üzerine odaklanılmıştır. Büyütülen ince filmlerden alınan SEM görüntüleri, tüm CZTS ince film yüzeylerinde herhangi bir çatlak olmaksızın kompakt ve yoğun yüzeyler olduğunu göstermiştir. SEM görüntülerinde filmlerde boşluk oluşumu ve bozulma gözlenmemiştir. XRD analizine göre, tanecik boyutları 570 °C'ye kadar artan sülfürleme sıcaklıklarıyla birlikte artış göstermiştir. XRD ve Raman analizi, düşük sıcaklıkta sülfürlenen örneklerde bazı ikincil fazların varlığını göstermesine rağmen 570 °C'de sülfürlenmiş CZTS ince filmin kristal yapısının hemen hemen tek bir faza sahip olduğunu göstermiştir. Daha iyi iletkenlik elde edilebilmesi içinse güneş hücresinin soğurucu katmanında, büyük tanecik boyutu istenilen bir özelliktir. Büyütülen filmlerin EDS sonuçları, güneş hücresi uygulamaları için istenilen Cu bakımından fakir ve Zn bakımından zengin bileşime sahip olduğunu göstermektedir. 570 °C'de sülfürleme yapılan CZTS filminin XPS spektrumu, yüzey üzerinde veya yakınında önemli ikincil faz içermediğini göstermiştir. Bu sonuç, aynı örneğe ait XRD ve Raman analizi sonuçları ile tutarlıdır. Yukarıda bahsedilen analizlere dayanarak, CZTS soğurucu katman için en iyi sülfürleme sıcaklığının 570 °C olduğuna karar verilmiştir.

Uygun sülfürleme sıcaklığı kullanılarak, Ti folyo alttaş üzerine CZTS ince filmler herhangi bir çatlak oluşumuna sahip olmadan büyütülmüştür. Ti folyo alttaş üzerine saçtırma tekniği ile CZTS ince filmlerin üretimi, geniş alana kaplamalara elverişli, endüstriyel uygulamalar için daha düşük maliyetlerle üretimi mümkün kılan güncel ve önemli bir araştırmadır.

Projemizdeki ana hedef, nispeten yeni, hızla gelişen Cu_2ZnSnS_4 ince film güneş hücrelerini üreterek, verim değerlerini geliştirmektir. Amacımıza ulaşmak için, CZTS tabanlı güneş hücrelerinin üretilmesinde kullanılan tüm ince film katmanlarının özellikleri incelenmiştir. Büyütme koşullarının filmlerin özellikleri üzerine olan etkisi detaylı olarak araştırılmış, daha sonra güneş hücre yapımına geçilmiştir. CZTS güneş hücrelerinin büyük ölçekli ve yeniden üretilebilirliklerine kolay adaptasyon sağlamak amacıyla, güneş hücresi yapısındaki tüm ince filmler için sadece miknatissal saçtırma tekniği kullanılarak büyütülmüş ve ardından CZTS güneş hücrelerinin üretimine odaklanılmıştır.

Alüminyum katkılı çinko oksit (AZO), optiksel olarak geçirgen ve elektriksel olarak iletken özelliklere sahip olup, güneş hücresi üretiminde en çok kullanılan malzemelerden biridir. AZO için hedeflenen TCO özelliğinin elde edilmesi için 300 °C'nin üzerinde yüksek bir kaplama sıcaklığı gerekmektedir. Bununla birlikte, güneş hücresi tabakaları arasında olabilecek inter-difüzyonu önlemek için oda sıcaklığında kaplama işlemi gerekmektedir. Oda sıcaklığında

büyütülen AZO ince filmi için arzulanan TCO özelliğine ulaşmak için, saçırtma sırasında örnek tutucusundaki örneklerin konumunun ve örnek tutucunun dönüş hızının, AZO filmlerinin özelliklerine etkisi araştırılmıştır. Hedef eksene göre alttaş konumu eksen dışı olan filmlerde gerilimin azaldığı gözlenmiştir. Bu durum ise, hedefin uzak noktasına örnek yerleştirildiğinde, saçırtılmış parçacıklar ve argon çarpışır; alttaşlara doğru giderken enerjilerinin azalmasından kaynaklanması yorumunu beraberinde getirir. Ayrıca, büyütülen AZO filmlerde artan dönüş hızı ile stresin azalması gözlenmiştir. Filmler, yüzeydeki yüksek enerjili negatif iyonların doğrudan bombardımanından korunur ve bombardıman merkez dışı konfigürasyonla önemli ölçüde azaltılır. Hedefin altına yerleştirilen AZO filmleri için, AZO ve Al_2O_3 tepelerinin pik örtüşmesinden kaynaklı olarak, XRD spektrumunda geniş tek bir pik gözlemlenmiştir. Raman ve transmisyon ölçümlerinden, yüksek enerjili negatif iyonların bombardımanı ile indüklenen kusurlar, bu örnekler için önemli ölçüde azaldığından, filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunun merkez dışı konfigürasyonlarda ve dönen örneklerde arttığına karar verilmiştir. AZO filmlerinin direnç değerleri dört nokta ile ölçülmüştür. Filmlerde iletken olmayan Al_2O_3 kümeleri oluşturan Al ve O atomlarının fazlalığı nedeniyle, elektron vericileri yerine taşıyıcı tuzaklar gibi davranan, hedefe bakan alt tabaka konumu için dirençte kuvvetli artma gözlenmiştir. Hedef eksene göre alttaş konumunun merkez uzaklığı arttırıldığında filmlerin direncinin azaldığı gözlenmiştir. İlâveten, örneğin pozisyonuna bakılmaksızın kaplama sırasında döndürülen filmlerin direncinin azaldığı gözlemlenmiştir. Sonuç olarak, oda sıcaklığında imal edilen AZO filmlerin kristalinitesi ve öz direnç değerlerinin, merkezden uzakta (off-axis) biriktirilmesiyle ve kaplama sırasında örnek tutacağını döndürerek geliştirilebileceği gösterilmektedir. En düşük öz direnç değerinin $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ olduğu ve %6.6 devirde dönen hedef eksenden 6.5 cm uzaktaki AZO filmleri için görünür aralıkta ortalama %88 iletim olduğu bulunmuştur.

Günümüzde CZTS güneş pilinde, tampon katman olarak genellikle kimyasal banyo kaplama (CBD) yöntemiyle kaplanan kadmiyum sülfür (CdS) kullanılmaktadır. En iyi güneş pili performansına sahip olmasına rağmen, bu tampon katman ile ilgili zehirli olması nedeniyle temel bazı tartışmalar mevcuttur. CdS yerine zehirli olmayan alternatif tampon katmanlar arasında, geniş bir band aralığı enerjisine sahip ve tampon tabakası için mükemmel bir aday olan çinko oksisülfür $Zn(O,S)$ malzemesi üzerine odaklanılmıştır. Şimdiye kadar, CZTS/ $Zn(O,S)$ güneş hücrelerinin performansını araştırmak için çok az deneysel çalışmalar yapılmıştır. EDX, XRD, SEM, Raman spektroskopisi ve geçirgenlik analizleri kullanılarak $Zn(O,S)$ ince filmlerin özelliklerine sülfür konsantrasyonunun etkisini araştırdık. $Zn(O,S)$ ince filmlerin enerji boşluğu ve kristal yapısı gibi anahtar parametrelerin, filmlerin sülfür konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabileceğini göstermiş bulunmaktayız. $Zn(O,S)$ filmlerinin bant aralığı kaplama sırasında O_2 gaz akışı kontrolü ile 2.92'den 3.27 eV'ye

ayarlanmıştır. CZTS güneş pillerinde geleneksel olarak kullanılan CdS tampon tabakası yerine, çevre dostu alternatif Zn(O,S) tampon tabakasıyla değiştirmeyi başarmış bulunmaktayız.

Sülfürleme süresi, güneş hücre performansında önemli rol oynayan istenen stokiometri ve optimum kristal kalitesi ile CZTS soğurucu malzemenin elde edilmesi için en önemli parametrelerden biridir. İstiflenmiş öncül tabakalar olarak Cu/Sn/Zn/Cu sıralaması kullanılmıştır. Sülfürleme süresinin, ön ve alttaki Cu tabakasının kalınlıklarının CZTS ince filmlerinin özellikleri üzerine olan etkisi araştırılmıştır.

Cu, Zn ve Sn filmlerinin kalınlıkları Cu-zayıf ve Zn-zengin bileşim elde etmek üzere ayarlanmış olmasına rağmen, bütün örnekler için Cu-zayıf ve Çinko bakımından zengin bileşimler oluşturulamamıştır. Bu davranışı, daha ince Cu alt tabakasına sahip öncüller için Sn ve S kaybı ve daha kalın Cu alt tabakasına sahip öncüler için Zn kaybına atfettik. XRD ve Raman spektroskopisi karakterizasyondan, varsayımımızı doğruladık. SnO₂ fazının oluşumu, Sn'nin CZTS ince filminden çıkarıldığı ve CZTS'de Sn kaybının olduğunun kanıtı olan daha ince Cu taban katmanına sahip öncülerde gözlenmiştir. ZnO fazının varlığı, Zn'nin CZTS ince filminden çıkarılmasından ve CZTS'de Zn kaybı olduğunun kanıtlandan daha kalın olan Cu alt tabaka ve ince Cu kap tabakasına sahip öncülerde gözlenmiştir. XRD grafiklerinde SnO₂ ve ZnO arayüz fazlarının sülfürleme süresince gelişimi gözlenmiştir. Bu oksit fazlarının pik şiddetleri, sülfürleme süresi arttıkça artmaktadır; bu, yüksek sıcaklıktaki (550 °C) daha uzun süre sülfürleşmenin bu oksitlerin oluşumunu tetiklediğini göstermektedir. Daha ince Cu alt katmanına sahip öncüllerin Raman spektrumlarında, en yoğun pikin (düzensiz yapıya sahip kesteritin A modu), bozukluk etkilerinin varlığına bağlı düşük frekanslara (328 - 330 cm⁻¹) doğru kayması gözlemledik ve CZTS filmlerindeki Cu_{Zn} ve Zn_{Cu} antisit kusurlarının yüksek konsantrasyonunun neden olduğunu belirledik. Daha kalın Cu alt katmanına sahip öncüllerin Raman spektrumlarında, en yoğun piklerin 337-339 cm⁻¹ arasında olduğunu ve yapıya sahip A modunda KS'ye atfedildiğini gözlemledik. Bu, daha ince Cu alt tabakasına sahip olan örneklerle kıyasla azalan kusur miktarı olduğunu belirledik. İnce tabaka Cu tabakasına sahip örneklerin Raman spektrumu, bozukluk (kusurlar) nedeniyle fonon korelasyon uzunluğundaki azalmaya bağlı olarak genel bir genişleme sağlamıştır. Bu nedenle, 250-450 nm aralığı için özel bir dikkat gösterildi çünkü CZTS'nin ana Raman modları ve bir çok ikincil faz bu aralıkta bulunmaktadır. Dorukların varlığını açıklığa kavuşturmak deneysel olarak çözülmedi. Tetragonal-CTS, Cubic-CTS ve Cubic-ZnS, dekonvolüsyon sonuçlarına göre CZTS filmlerinde mevcut olası ikincil fazlardır. Düzensiz yapı ve kalan CTS ve ZnS fazları, CZTS'nin eksik oluşumunu ima eder.

SEM, EDX, XRD ve Raman analizlerine dayanarak, 1) eğer kalın Cu tabakası Sn tabakasına bitişik değilse, Cu, ZnS ile CZTS üretmek için tepkimeye giren Cu₂SnS₃ oluşumu ile Sn'yi bağlayamaz ve Sn kaybı artar 2) kalın Cu tabakası Sn'ye bitişik olmadığında CZTS

üretmek için Cu_2SnS_3 oluşturmak zordur ve sonuç olarak CZTS oluşumu kısıtlanır, filmler birçok ikincil faz ile düzensiz yapı sergiler, 3) ince Cu kap tabakası Zn kaybı, Sn kaybı istifin dibinde kalın Cu katmanı tarafından engellenirken, Sn, Cu_2SnS_3 oluşumu ile sınırlandırıldığından Sn ve Zn fazlarının oluşmasını önlemek için sülfür süresi düşürülmelidir.

Bu çalışmada üretilen CZTS güneş hücreleri, düşük doluluk faktörü (FF) ve kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) nedeniyle sorunlar yaşamaktadır. Açık devre voltajı (V_{oc}) değerleri şimdiye kadar bildirilen en iyi CZTS güneş hücreleriyle karşılaştırılabilir. Karanlık J-V özellikleri, CZTS soğurucular ile Zn = 0.53 sülfür konsantrasyonlu Zn(O,S) tamponlar arasındaki yüksek kaliteli birleşmenin oluşumunu gösterirken, aydınlatılmış J-V özellikleri düşük FF ve J_{sc} değerlerine neden olan bozulma göstermektedir. J-V değişimi, indirgenmiş akım yoğunluğu ve azaltılmış dolgu faktörleri, hetero-birleşimlerde bariyerlerle açıklanmıştır. Ayrıca, güneş hücre performanslarının hem sülfürleme süresi hem de CZTS soğurucuda Sn'ye bitişik Cu tabakasının kalınlığı üzerine kuvvetli bir bağımlılık gözlemledik. Kısa devre akım yoğunluğunun (J_{sc}), açık devre voltajının (V_{oc}) ve etkinlik değerlerinin artan sülfür süresi ile azaldığını gözlemledik. Sülfürleme süresinin artmasıyla beraber hücre performanslarının bozulması esas olarak, artan sülfürasyon zamanı ile CZTS öncüllerinde düşük Cu kalınlığına sahip olan örnekler için MoS_2 ve SnO_2 fazlarının oluşumuna ve evrimleşmesine ve bunun yanında artan sülfürasyon zamanı ile MoS_2 ve ZnO'nun CZTS öncüllerinde alt Cu tabakasının yüksek kalınlığına sahip örneklere atıf yapılabilir. Artan sülfürleme zamanı ile J_{sc} 'nin azaltılması, ZnO ve SnO_2 fazlarının evriminden çıkan sonuçlar olabilir ve artan sülfürleme zamanı ile V_{oc} 'un azaltılması, MoS_2 ve boşlukların evrimi sonucunda olabilir. Dahası, CZTS öncüllerinde alt Cu tabakasının yüksek kalınlığına sahip olan CZTS hücreleri, yüksek dereceli öncül ve soğurucu tabakalar için daha az ikincil faz ile komple CZTS oluşumundan dolayı daha yüksek performans parametrelerine sahiptir. EDX, XRD ve Raman analizlerinde olduğu gibi, J-V sonuçları da, daha iyi hücre performansı için daha kalın Cu tabakasının ön bileşenlerde Sn katmanına bitişik olması gerektiğini ve öncüllerin düşük sülfürleme süresine ihtiyaç duyulduğunu doğrulamaktadır. 30 dakika boyunca süflürlenen CZTS filmlerine dayanan ve öncüllerde Sn tabakasına bitişik kalın Cu katmanına sahip en iyi güneş hücresi, $V_{oc} = 631.0$ mV, $J_{sc} = 8.20$ mA/cm² ve FF = %22.6 iken %1.17'lik bir güç dönüştürme verimliliği sağlamıştır.

Çalışmanın son kısmında; uygun parametrelerle verimli güneş hücreleri üretebilmek için CZTS soğurucu katmanın ve CdS tampon katmanın optimizasyonu üzerinde çalışılmıştır. Projenin asıl amaçları, ardarda biriktirilen Cu ve Sn katmanlarının CZTS soğurucu katman özellikleri üzerine etkisini ve CdS tampon katman kalınlığının güneş hücrelerinin fotovoltaik özelliği üzerine etkisini belirlemektir. Mo kaplı SLG altlıklar üzerinde CZTS soğurucu katmanını büyütme için iki aşamalı bir işlem kullanılmıştır. İlk aşama manyetik saçtırma tekniği ile öncü maddelerin vakumlu ortamda biriktirilmesidir. İkinci aşama süflürlü ortamda ısı işlem

uygulanmasıdır. CZT öncü maddeleri Sn katmanı ile art arda biriktirilen iki farklı kalınlıkta Cu katmanı denenerek biriktirilmiştir. Cu kalınlığı açısından iki farklı sıralama, Tip I (Mo/SLG/Cu (55 nm)/Sn/Zn/Cu (120 nm)) and Tip II (Mo/SLG/Cu (120 nm)/Sn/Zn/Cu (55 nm)) kullanılmıştır. Farklı sıralamalar, yüksek homojenlik elde edebilmek, film içeriğini kontrol edebilmek ve faz kararlılığını sağlayabilmek amacıyla denenmiştir. Cu ve Sn katmanlarının ardarda biriktirilmesi oda sıcaklığında oluşabilen Cu-Sn alaşımına yol açarak sülfürleme işlemi sırasında oluşan Sn kaybını azaltmaktır. Bu çalışmada tüm CZTS filmler 550°C'de sülfürlü ortamda sülfürlenmiştir.

Tip I CZTS filmleri için sülfürleme süresinin etkileri incelenmiştir. Sülfürleme süresi, film yüzeyi morfolojisi ve kristal yapısı üzerinde çok az bir etki göstermesine rağmen ikincil faz ve MoS₂ ara yüz katmanı oluşumları sülfürleme süresinden etkilendiği için film içeriği üzerinde önemli etkileri vardır. Tip I filmlerin sülfürleme süresi arttıkça MoS₂ içeriğinde de artış görülmüştür. Tip I filmlerin XRD analizi CZTS yapısının ana pik noktalarından ve SnO₂ fazının pik noktasından oluşmaktadır. Altlıktan kaynaklanan Mo pik noktası ve MoS₂ ara yüz katmanına ait pik noktası da gözlemlenmiştir. Tip filmlerin Raman analizi ikincil fazların varlığı nedeniyle spektrum genişlemesi göstermektedir. Bu yüzden, bulunan fazları ayırtmak için Raman analizi pik noktası uyarlaması yapılmıştır. Tip I CZTS yapısının Raman analizinin pik noktası uyarlaması sonucunda 329 ve 331 cm⁻¹ değerinde bulunan kesterit CZTS yapısının bu filmler için baskın faz olduğu görülmüştür.

Tespit edilen bir diğer faz CTS, CZTS ve ZnS yapıları ile XRD pik noktalarının çakışması nedeniyle XRD analizi ile belirlenemez. 30 dakikalık sülfürleme süresi ile biriktirilen A filmi hariç tüm Tip I CZTS filmlerin SEM yüzey görüntüleri neredeyse aynıdır fakat A filminin yüzeyinde bölgesel olarak düz yapılar görülmektedir. EDX ile yapılan noktasal analiz, bu düzlüklerin CZTS yapısına eşlik eden kili fazlardan SnS₂ fazı olduğu belirlenmiştir. EDX analiziyle incelendiğinde Tip I CZTS filmlerin toplu içeriğinin sülfürleme sürelerine bağlı olarak farklı bileşenlerden oluştuğu görülmüştür. Sülfürleme süresi arttıkça Sn kaybında da artış görülmüştür. CZTS filmlerde oldukça sık görülen bu durum Sn elementinin düşük erime sıcaklığına sahip olmasından kaynaklanmaktadır. CZTS yapısındaki Sn kaybı yüzeyde birikerek SnO₂ fazını oluşturmaktadır. Sn katmanı üzerine ince Cu katmanının biriktirildiği Tip I sıralamasında Sn kaybı engellenememekte ve film yüzeyinde SnO₂ oluşumu görülmektedir. Sn kaybına bağlı olarak, güneş hücre uygulamalarında 0.8-0.9 aralığında olması gereken Cu/Zn+Sn oranında sülfürleme süresi uzadıkça artış görülmüştür. Verim güneş hücreleri için CZTS soğurucu katmanın Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin bir yapıya sahip olması gerekmektedir. 45 dakika boyunca sülfürleme işlemine tabi tutulan B filmi dışında hiçbir Tip I CZTS filmi istenilen bileşim oranına sahip değildir. Ayrıca Tip I CZTS filmlerin S azlığı göstermesi CZTS oluşum işleminin tamamlanmadığına işaret eder. Yüzeydeki SnS₂ oluşumunun S konsantrasyonunu yükselttiği A filmi hariç diğer Tip I CZTS filmlerin S

konsantrasyonu %50'den azdır. Sülfür boşlukları verici tipi bozukluklara neden olarak p-tipi iletkenliği düşürür. Tip I CZTS filmlerin yüzey ölçümü XPS analizi ile yapılmıştır. Tip I CZTS filmler yüzeyde zengin Sn içeriğe sahip olması toplu yapıdan kaybedilen Sn içeriğinin CZTS yüzeyinde toplandığını desteklemektedir. XPS analizi sülfürleme zamanı arttıkça yüzeydeki Cu ve Zn içeriğinin arttığını da göstermiştir. Tip I CZTS filmlerin XPS yüzey analizi Cu, Zn, Sn ve S elementlerinin sırasıyla +1, +2, +4 ve -2 değerliklere sahip olduklarını göstermiştir. Ayrıca, SnO₂ oluşumu da Tip I filmler için XPS yüzey analizi ile tespit edilmiştir.

Tip II CZTS filmleri Mo/SLG/Cu (120 nm)/Sn/Zn/Cu (55 nm) sıralaması ile büyütülmüştür. Sn katmanı ile art arda biriktirilen kalın Cu katmanı CZTS özelliklerini değiştirmiştir. Tip II sıralamasında sahip tüm CZTS filmler 550°C'de 45 dakika sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Tüm Tip II CZTS filmler benzer özellikler göstermektedir.

XRD analizi CZTS yapısının varlığını onaylamış ve buna ek olarak ZnO ve MoO₂ fazlarının da varlığını göstermiştir. Tip I CZTS filmlere benzer şekilde Mo ve MoS₂ pik noktaları da görülmüştür. Cu sıralaması değiştirilerek Raman spektrumundaki genişleme azaltılmıştır. Tip I CZTS filmler gibi Tip II CZTS filmlerde de baskın faz kesterit CZTS fazı olarak belirlenmiştir fakat Tip II CZTS filmlerde Raman spektrumundan CTS fazı oluşumu görülmemektedir. Sem görüntülerine göre, Cu katmanının kalınlığının değiştirilmesi Tip II filmlerinin yüzey morfolojisi Tip I filmlerin yüzey morfolojisi arasında büyük farklılıklara yol açmamıştır fakat EDS analizinde toplu içerikte önemli farklılıklar görülmüştür. Sn kaybı azaltılmış ve Tip II CZTS örneklerinde S eksikliği ortadan kalkmıştır. Tüm Tip II filmler istenilen Cu açısından fakir Zn açısından zengin içeriğe sahiptir. Ancak Tip II sıralaması yüzeydeki Zn birikimini ve buna bağlı olarak ZnO fazının oluşumunu engelleyememiştir. CTS ve diğer ikincil fazların varlığı, Sn kaybının azaltılmasında Cu-Sn alaşım oluşumunun etkisini desteklemektedir. Sn katmanı ile art arda Cu katmanının biriktirilmesi CZTS oluşum reaksiyonlarına katılan CTS fazının oluşumunu arttırabilir. XPS analizi Cu, Zn, Sn ve S elementlerinin sırasıyla +1, +2, +4 ve -2 değerliklere sahip olduklarını göstermiştir. XPS ölçüm analizine göre Tip II filmler Tip I filmlere göre yüzeyde daha az Sn konsantrasyonuna sahiptir fakat ZnO oluşumu nedeniyle yüzeyde daha yüksek Zn konsantrasyonu göstermektedir. Ölçüm analizlerinde CZTS filmlerin toplu ve yüzey bileşimlerinin farklı olduğu belirlenmiştir. Bu durum büyütülen filmlerin homojen yapıda olmadığını göstermektedir. CZTS soğurucu katmanlarının analizi Tip II filmlerin, faz saflığının Tip I filmlerden daha yüksek olduğunu ve güneş hücresi uygulamaları için istenilen bileşime sahip olduğunu göstermiştir. Sn ve kalın Cu katmanının art arda biriktirilmesi güneş hücresi uygulamalarında kullanılan CZTS soğurucu katmanların kalitesinin arttırmaktadır.

Ayrıca projede, CdS tampon katmanları kimyasal banyo kaplama (CBD) tekniği ile biriktirilmiştir. Farklı kaplama süreleri kullanılmış ve CdS filmlerin kalınlığı spektroskopik

elipsometre ile ölçülmüştür. CdS kalınlığı kaplama süresi ile doğru orantı içindedir. İlk 60 dakikada baskın olan iyon-iyon kaplama işlemi nedeniyle kaplama hızı yüksektir. CdS filmlerin XRD analizi düşük kaplama süreleri için hexagonal ve kubik fazın karışımını gösterirken yüksek kaplama sürelerinde baskın kubik faz varlığını göstermiştir. CdS ince filmlerin yüzey morfolojisi kaplama süresinden yüksek oranda etkilenmektedir. Düşük kaplama sürelerinde büyütülen CdS filmler birçok boşluk ve delik içermektedir. EDS analizine göre kaplama süresi arttıkça Cd/S oranı azalmaktadır. Bu sonuç XPS yüzey ölçüm analizi ile desteklenmiştir.

Sülfür boşluğu n-tipi iletkenliği arttıran verici tipi bozuklukların oluşmasında rol aldığından fazla CdS konsantrasyonu gereklidir. CdS filmleri %70'den yüksek geçirgenlik ve kaplama süresine bağlı olarak 2.38-2.45 eV aralığında bant aralığı göstermektedir. 30 dakikada biriktirilen CdS filmi dışındaki tüm CdS filmler fotovoltaik uygulamalar için istenilen özellikleri sağlamaktadır.

Büyütülen CdS filmler SLG/Mo/CZTS/CdS/ZnO/Al:ZnO cihaz yapısının oluşturulmasında kullanılmıştır. Tip I CZTS filmler kullanılarak yapılan hücreler için CdS, ZnO ve AZO katmanları sırasıyla 108.1, 40 ve 300 nm kalınlığında biriktirilmiş ve CZTS soğurucu katman kaplama süresinin fotovoltaik özellikler üzerindeki etkileri incelenmiştir. Sırasıyla 30 ve 60 dakika boyunca süflülenen A ve C CZTS filmleri ile oluşturulan hücrelerin J-V eğrisi belirlenmiş ve aydınlanma şartlarında kayma görülmemiştir. Buna karşın B hücresinin J-V eğrisi beklenildiği gibidir ve aydınlanma şartlarında kayma gözlemlenmiştir.

B hücresi için J_{SC} , V_{OC} , FF ve η değerleri sırasıyla 1.75 mA/cm², 140.8 mV, %27.3 ve %0.07'dir. R_{SH} değeri 87.55 Ω cm² ve R_S değeri 73.7 Ω cm²'dir. Tip I güneş hücrelerinin zayıf fotovoltaik karaktere sahip olmalarının nedeni, ikincil fazların varlığı, MoS₂ arayüz katmanı oluşumu ve kalın CdS katmanı olabilir. Hücre B ideal güneş hücresi ile karşılaştırıldığında R_S değeri oldukça yüksek iken R_{SC} değeri oldukça düşüktür. Yüksek R_S değeri nedeniyle J_{SC} ve FF değerleri çok düşüktür.

Soğurucu ve CdS katmanlarındaki birleşme, birleşim alanındaki azınlık taşıyıcılarının iletimi konusunda büyük rol oynayan CBO (conduction band offset) değeri açısından oldukça önemlidir. Yüksek performans gösteren CdS/CZTS güneş hücrelerinde spike tipi iletim bant ofseti en önemli faktörlerden biridir. Elektronlar için bariyer oluşturduğundan band uyumundaki çok yüksek CBO değeri, kısa devre akımında (J_{SC}) ve verimde güçlü bir düşüşe neden olur. Ancak CBO değeri aynı zamanda verimin, doldurma faktörünün ve tampon katmanda ışığa duyarlı bozuklukların bulunması durumunda aydınlık/karanlık eğri kesişimi gibi akım-voltaj eğrisinde akım azaltıcı bozuklukların da kaynağı haline gelebilir. Bu çalışmada, CdS/CZTS arasındaki ara yüz UPS (UV fotoelektron spektroskopisi) veya XPS ile incelenmediğinden yüksek veya alçak CBO bariyerinin, Tip I güneş hücrelerinde gözlemlenen düşük fotovoltaik özelliklerinin kesin nedeni olduğu söylenemez. Oluşan SnO₂, SnS₂ ve CTS fazlarının hüneş

hücrelerinin PV karakteristiği üzerinde oldukça negatif bir etkisi vardır. SnO_2 yapısı CZTS yapısından daha yüksek E_g (3.6 eV) değerine sahip olduğundan yüksek pozitif CBO değeri ortaya çıkabilir. CZTS(e)/ SnO_2 ara yüzü için bu değer 0.6-0.8 eV arasında raporlanmıştır.

Tespit edilen bir başka faz olan CTS yapısı, CZTS yapısından daha düşük E_g değerine sahiptir. Bu durum CZTS yapısının CBM değerinin altında olan 0.2-0.5 eV arasındaki CBO değerine neden olur. Bu yüzden, CZTS fazı azınlık taşıyıcıları için rekombinasyon merkezi görevi görür ve J_{sc} ve V_{oc} değerlerinde düşmeye yol açar. SnS_2 , A hücrelerinde tespit edilen bir diğer fazdır. Bu faz CZTS yapısı içinde ikinci bir diyot gibi davranarak ya da doğada yalıtkan gibi davranarak yüksek fototaşıyıcı rekombinasyonuna neden olur ve güneş hücresinin PV karakterini düşürür. Tip I güneş hücrelerinin kötü fotovoltajik karaktere sahip olmalarının sebepleri bunlardır.

Tip II filmler için CdS tampon katman kalınlığının fotovoltajik karakter üzerindeki etkisi incelenmiştir. Tip II CZTS filmleri Tip I filmlere kıyasla daha az istenmeyen ikincil faz içerdiğinden istenilen Cu açısından fakir ve Zn açısından zengin içeriğe sahiptir. Bu yüzden Tip II filmlerin fotovoltajik performansı geliştirilmiştir. Tip II filmlerde kullanılan CdS katman kalınlığı 74.54-140.0 nm arasında değişmektedir. İnce CdS katmanı kullanılarak açık devre voltajı 255.3 V değerinden 402.0 V değerine, kısa devre akım yoğunluğu 1.62 mA/cm^2 değerinden 5.77 mA/cm^2 değerine yükseltilmiştir. En ince CdS katmanı ile kaplanan güneş hücresi en yüksek fotovoltajik karakteri göstermiştir fakat CdS katmanı için bu kalınlık optimum kalınlık değeri değildir. Bu nedenle, CZTS filmlerin verimini arttırmak için daha ince CdS katmanı kullanılabilir.

Güneş hücresi B (Tip I) ve F (Tip II) için aynı CdS kalınlığında açık devre voltajı 140.8 V değerinden 402.0 V değerine, kısa devre akım yoğunluğu 1.75 mA/cm^2 değerinden 2.76 mA/cm^2 değerine yükseltilmiştir. Bu durum CZTS yapısındaki iyileşmeden kaynaklanmaktadır. Tip II CZTS güneş hücrelerinde daha yüksek fotovoltajik karakterler görülmüş olsa da bu karakterler teoride hesaplanandan daha düşüktür. Düşük verim elde edilmesinin sebebi CZTS yapısından daha yüksek yasak enerji band aralığı değerine sahip (3.3 eV) ZnO fazının varlığıdır. ZnO/CZTS ara yüzünün CBO değeri deneysel olarak 0.9 eV ve birincil prensip hesaplamalarından 0.7 eV olarak tespit edilmiştir. Bu durum SnO_2 /CZTS arayüzü ile karşılaştırıldığında daha az zararlı etki oluştuğunu gösterir.

Özet olarak, bu çalışmada hem Tip I hem de Tip II güneş hücreleri düşük açık devre voltajı ve düşük kısa devre akımı sıkıntısı çekmektedir. Sonuçlar, fazla rekombinasyon nedeniyle difüzyon uzunluğunun ve azınlık taşıyıcılarının ömürlerinin düşük olduğunu göstermektedir.

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje Yürütücüsü:	Prof. Dr. GÜLNUR AYGÜN ÖZYÜZER
Proje No:	114F341
Proje Başlığı:	Esnek Yapıdaki Titanyum Folyo Alttaş Üzerine Cu ₂ ZnSnS ₄ İnce Film Güneş Hücreleri
Proje Türü:	1001 - Araştırma
Proje Süresi:	36
Araştırmacılar:	LÜTFİ ÖZYÜZER, RAŞİT TURAN
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İZMİR YÜKSEK TEKNOLOJİ ENS. FEN F. FİZİK B.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/06/2015 - 01/06/2018
Onaylanan Bütçe:	497102.0
Harcanan Bütçe:	335082.2
Öz:	<p>Projede, esnek titanyum (Ti) folyo alttaş üzerine büyütülen Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) ince filmler üretilerek incelenmiştir. CZTS ince filmler iki aşamalı metod kullanılarak üretilmektedir. İlk aşamada, metalik öncül katmanlar olan Cu/Sn/Zn Ti-folyo alttaş üzerine DC miknatıssal saçtırma metodu kullanılarak büyütülmektedir. İkinci aşamada ise kaplanmış olan metal öncül katmanların, Ar gazı ortamında belirlenen sıcaklık altında sülfürlenerek CZTS yapısının oluşturulması gerçekleştirilmektedir. Metalik öncül filmler, 530 ile 580 oC arasında değişen sıcaklıklarda sülfürlenerek, sülfürleme sıcaklığının CZTS filmlerinin yapısı üzerindeki etkisi incelenmiştir. Üretilen CZTS filmler, EDX, XRD, SEM, XPS, Spektrofotometri ve Raman Spektroskopisi kullanılarak incelenmiştir. Analiz sonuçlarına göre, Ti folyo alttaş üzerinde yüksek kalitede CZTS ince filmlerin üretilmesinde ideal sülfürleme sıcaklığının 570 oC olduğu sonucuna varılmıştır.</p> <p>Proje kapsamında, Ti arka kontak ile Mo arka kontak etkisinin araştırılması amacıyla, SLG/Mo alttaş üzerine CZTS soğurucu film kullanılarak güneş hücrelerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. SLG/Mo/Cu(55nm)/Sn/Zn/Cu(120nm) sıralamasında Tip-1 ve SLG/Mo/Cu(120nm)/Sn/Zn/Cu(55nm) sıralamasında Tip-2 olarak CZT metalik öncüller büyütülmüştür. Aynı istifleme sırası için, Sn katmanı ile ardışık olarak büyütülen Cu katman kalınlığının film kalitesi üzerindeki etkisi araştırılarak, üretilen güneş hücrelerinin ışık-dönüştürme verimlilikleri ile bu etkinin varlığı doğrulanmıştır.</p> <p>CZTS güneş hücrelerinin bir diğer önemli katmanı ise tampon katman olarak Zn(O,S)dir. Zn(O,S) ince filmlerin enerji aralığı ve kristal yapısının, filmlerdeki sülfür konsantrasyonlarının değiştirilmesiyle ayarlanabileceği gösterilmiştir. Ayrıca, 2.4 eV'lik yasak enerji band aralığına sahip, n-tipi yarıiletken olan CdS tampon tabakaları kimyasal banyo biriktirme tekniği ile kaplanarak, optimizasyonunda yapılmıştır. SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/AZO yapısında güneş pilleri üretilmiştir. CdS tampon tabakasının kalınlığının, büyütülen güneş hücrelerinin verimliliği üzerindeki etkisi araştırılmıştır.</p> <p>Pencere katman olarak alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) ince filmlerin kaplanarak; alttaş pozisyonunun ve alttaş döndürme hızının filmlerin yapısal, optiksel ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Filmler üzerindeki stresin filmlerin hedef ekseninden uzağa yerleştirilmesi ve kaplama sırasında örnek tutucunun döndürülmesi ile önemli ölçüde azaltılabileceği gösterilmiştir. En iyi cihaz, öncüllerde Sn tabakasına bitişik kalın Cu tabakasına sahip olan ve 30 dak boyunca sülfürlenen CZTS filmlerinden elde edilmiştir.</p>
Anahtar Kelimeler:	İnce film güneş hücreleri, Miknatıssal Saçtırma Tekniği, Esnek alttaş, Zn(O,S)
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

<p>Proje Yapan Yayınlar:</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1- Influence of sulfurization temperature on Cu₂ZnSnS₄ absorber layer on flexible titanium substrates for thin film solar cells (Makale - Diğer Hakemli Makale), 2- Importance of CdS buffer layer thickness on Cu₂ZnSnS₄-based solar cell efficiency (Makale - Diğer Hakemli Makale), 3- Effect of substrate rotation speed and off-center deposition on the structural, optical, and electrical properties of AZO thin films fabricated by DC magnetron sputtering (Makale - Diğer Hakemli Makale), 4- Growth of Cu₂ZnSnS₄ Absorber Layer on Metallic Flexible Substrates for Solar Cell Applications (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 5- INVESTIGATION OF MO BACK CONTACT ANNEALING EFFECT ON THE CONVERSION EFFICIENCY OF MAGNETRON SPUTTERED CU₂ZNSNS₄ THIN FILM SOLAR CELLS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 6- EFFECT OF PRECURSORS' STACKING ORDER ON THE PHASE OF CU₂ZNSNS₄ ABSORBER LAYER FOR THIN FILM SOLAR CELL APPLICATIONS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 7- Esnek Yapıdaki Titanyum Folyo Alttaşı Üzerine Cu₂ZnSnS₄ İnce Film Güneş Hücreleri (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 8- Comparison of back contact resistance of CZTS interface for various sulfurization process (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 9- Magnetron Sputtering Growth of AZO/ZnO/ Zn(O,S) Multilayers for Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Solar Cells (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 10- XPS Analysis and Structural Characterization of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Absorbers on Flexible Ti Foils (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 11- Effect of Sulfurization Process and Temperature on Cu₂ZnSnS₄ on Flexible Titanium Foil Substrate for Thin Film Solar Cell (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Sözlü Sunum), 12- Esnek Titanyum Folyo Alttaşı Üzerinde Cu₂ZnSnS₄ İnce Film Güneş Hücreleri (Bildiri - Ulusal Bildiri - Sözlü Sunum), 13- Cu₂ZnSnS₄ THIN FILM ON MOLYBDENUM SUBSTRATE FOR SOLAR CELL APPLICATIONS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 14- Structural Characterization of CZTS Absorber Layer on Titanium Foil Substrate for Thin Film Solar Cells (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 15- Temperature Dependence of Resistivity and Hall Coefficient in Cu₂ZnSnS₄ for Thin Film Solar Cells (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 16- Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ Absorber Layer on Flexible Titanium Foil Substrate for Thin Film Solar Cell Applications (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 17- Optical Characterizations of Chemical Bath Deposited CdS Buffer Layers for Solar Cell Applications (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 18- Cu₂ZnSnS₄ Thin Film Growth on Flexible Titanium Substrate (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum), 19- GROWTH OF CZTS ABSORBER LAYER THIN FILMS ON SLG SUBSTRATES WITH DIFFERENT SULFURIZATION TEMPERATURE (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 20- CZTS İnce Film Soğurucu Katmanı Olarak Güneş Hücresi Uygulamalarında Kullanımı (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 21- Yeni Nesil İnce Film Güneş Hücreleri İçin Cu₂ZnSnS₄ (Bildiri - Ulusal Bildiri - Poster Sunum), 22- TEMPERATURE DEPENDENCE OF RESISTIVITY AND HALL COEFFICIENT IN Cu₂ZnSnS₄ ABSORBERS FOR THIN FILM SOLAR CELLS (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi), 23- INVESTIGATION OF SULFURIZATION TEMPERATURE EFFECTS ON Cu₂ZnSnS₄ THIN FILMS PREPARED BY MAGNETRON SPUTTERING METHOD ON FLEXIBLE TITANIUM FOIL SUBSTRATES FOR THIN FILM SOLAR CELLS (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Yüksek Lisans Tezi), 24- Magnetron Sputtering Growth of AZO/ZnO/Zn(O,S) Multilayers for Cu₂ZnSnS₄ Thin film Solar Cells: Material and Device Characterization (Tez (Araştırmacı Yetiştirilmesi) - Doktora Tezi),
------------------------------	--