

TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİNİN BÜKÜLEBİLİR
VE CAM ALT TAŞLAR ÜZERİNE SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**



DOKTORA TEZİ

Erkan AYDIN

Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR

TEMMUZ 2016

Fen Bilimleri Enstitüsü Onayı

.....
Prof. Dr. Osman EROĞUL
Müdür

Bu tezin Doktora derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığını onaylarım.

.....
Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ
Anabilim Dalı Başkanı

TOBB ETÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 121617003 numaralı Doktora Öğrencisi **Erkan AYDIN**'ın ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı "**BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİNİN BÜKÜLEBİLİR VE CAM ALT TAŞLAR ÜZERİNE SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ**" başlıklı tezi **29.07.2016** tarihinde aşağıda imzaları olan jüri tarafından kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR**
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Prof. Dr. Mehmet PARLAK (Başkan)**
Orta Doğu Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Ali BOZBEY
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

Doç. Dr. Seha TİRKEŞ
Atılım Üniversitesi

Yrd. Doç. Dr. Zeynep TUTUMLU
TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, alıntı yapılan kaynaklara eksiksiz atıf yapıldığını, referansların tam olarak belirtildiğini ve ayrıca bu tezin TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlandığını bildiririm.

Erkan AYDIN

ÖZET

Doktora Tezi

BAKIR İNDİYUM SÜLFÜR İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİNİN BÜKÜLEBİLİR
VE CAM ALT TAŞLAR ÜZERİNE SPREY PİROLİZ YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ

Erkan AYDIN

TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Mikro ve Nanoteknoloji Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR

Tarih: Temmuz 2016

Bakır tabanlı kalkopirit bileşiklerden üretilen ince film güneş pilleri son yıllarda laboratuvar ölçeğinde büyük gelişmeler kaydetmiştir. Ancak teknik olarak küçük ölçekte başarı ile üretilen bu aygıtların modül düzeyinde pilot üretiminde bir çok çözülmemiş problem bulunmaktadır. Bunların en başında modüllerin maliyet etkin ve çevreye zararsız olarak üretilmesi gelmektedir. Bu tez çalışması, üretim maliyetleri oldukça yüksek olan vakum tekniklerine alternatif olarak çözelti tabanlı üretim yöntemi olan sprej piroliz (SP) tekniği ile bakır-indiyum-sülfür ($CuInS_2$) ince film güneş pillerinin üretimi ve optimizasyonu ile ilgilidir. SP diğer çözelti tabanlı üretim yöntemlerine kıyasla daha az kimyasal kullanımı, başlangıç malzemelerinin çeşitliliği, büyük alanlara uygulanabilirliği gibi pek çok avantaja sahiptir.

SP ile üretilen $CuInS_2$ yapısına galyum katkılanması ve sprej işlemi sonrası tavlama işlemleri ile alt taşa tutunma özellikleri iyileştirilmiştir. Tavlama işlemi ile ısıtma hızı ve işlem süresi optimizasyonunda $5\text{ }^{\circ}C/s$ ısıtma hızının üzerindeki hızlı tavlama işlemlerinin oksitlenme hızını artırıp çatlak oluşumuna sebep olurken yavaş ve uzun süreli tavlamalarda mobilite değeri $1,6$ 'dan $30\text{ cm}^2/Vs$ değerine yükseltilebilmiştir. Çözelti derişimi sülfür derişimi artırılarak galyum katkılı $CuInS_2$ soğurucu tabakaların yüzeylerinde bulunan bakır zengini topaklanmalar giderilmiş ve fotovoltaik verim

değerleri % 0,69'dan 1,65'e artırılabilmiştir. Burada kalkopirit güneş pillerinde tipik olarak kullanılan kadmiyum sülfür (CdS) tampon tabakaların yerine alternatif bir yapı olan indiyum sülfür (In_2S_3) de yine SP yöntemi ile üretilmiştir. 75 paso ile üretilen yaklaşık 1 μm kalınlığındaki indiyum sülfür tabakaların daha iyi diyot özellikleri verdiği görülmüştür. İndiyum sülfür tampon tabakaların üretiminde çözelti içerisinde farklı oranlarda gümüş katkılama yapılmış, %1 katkılanan filmlerin foto hassasiyet değerlerinin 20 kat kadar artarak 1780 değerine ulaştığı görülmüştür. $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ hetero eklemler aygıt yapısına dönüştürülürken eklem yapısının plazma deformasyonu ile bozulmasını engellemek adına düşük RF plazma güçlerinde toplam 110 nm kalınlığında AZO/Ag/AZO yapısında iletken geçirgen oksit tabakalar (TCO) üretilmiştir. Sandviç yapıda üretilen bu TCO ile yapısı elektriksel direnç değerindeki düşüm ile sadece AZO ile üretilenlerden 80 kata kadar daha yüksek elektron ömrü sağlanmıştır. CuInS_2 ince film soğurucu tabakaların çözelti stokiometrilere kontrolü ile farklı kompozisyonlarda üretilerek üstten aydınlatma konfigürasyonunda % 4,30, ters çevrilmiş konfigürasyonda ise % 3,09 verim değerleri elde edilmiştir. Cam alt taşlar üzerine üretilen bu fotovoltaik aygıtlardan elde edilen bilgi birikimi poliimid ve paslanmaz çelik folyolar üzerine transfer edilmiştir. Poliimid folyolar üzerine yapılan çalışmalarda arka kontak optimizasyonu ve tavlama işlemi ile fotovoltaik aygıtlardan % 1,43 verim değeri elde edilmiştir. Paslanmaz çelik folyolar üzerinde yapılan proseslerde ise alt taşta bulunan istenmeyen atomların aygıt yapısına difüzyonunu engellemek için difüzyon bariyer tabakası olarak alümina filmler reaktif saçırma tekniği ile üretilmiştir. Bu yapı üzerine üretilen fotovoltaik aygıtlardan % 2,74 verim değeri elde edilmiştir. Burada not edilmesi gereken durum raporlanan tüm fotovoltaik aygıtların üretim basamaklarının hiçbir aşamasında toksik ve çevreye zararlı işlemler uygulanmamıştır. Buna ek olarak bu çalışma ile literatürde ilk kez bükülebilir alt taşlar üzerine spreylendirme yöntemi ile güneş pilleri üretilmiştir. Bu tez çalışması bakır tabanlı kalkopirit güneş pillerinin spreylendirme yöntemi ile maliyet etkin olarak farklı alt taşlar üzerine ve geniş alanlarda verimli olarak üretilebilme potansiyelini ortaya koymuştur.

Anahtar Kelimeler: Kalkopirit güneş pilleri, İnce film güneş pilleri, Bakır indiyum sülfür, Spreylendirme yöntemi

ABSTRACT

Doctor of Philosophy

**FABRICATION OF CHALCOPYRITE THIN FILM SOLAR CELLS ON
FLEXIBLE AND RIGID SUBSTRATES BY ULTRASONIC SPRAY PYROLYSIS
TECHNIQUE**

Erkan AYDIN

TOBB University of Economics and Technology
Institute of Natural and Applied Sciences
Micro and Nanotechnology Graduate Programme

Supervisor: Assoc. Prof. Nurdan Demirci SANKIR

Date: July 2016

In recent years, copper based chalcopyrite thin film solar cells have recorded considerable development in laboratory scale. However, fabrication of these solar cells in industrial scale still has some unresolved problems. Lowering the manufacturing cost and employing the environmentally benign process steps are the primary issues for the fabrication of chalcopyrite photovoltaics. The main theme of this thesis is the fabrication of copper indium sulfide (CuInS_2) based thin film solar cells by spray pyrolysis (SP) instead of high-cost vacuum-based deposition techniques. SP is superior to other techniques due to the diversity of starting materials, lower materials consumption and applicability at large scales.

To improve the adhesion of CuInS_2 thin films, post annealing studies have been performed. The post-treatment studies have revealed that rapid thermal annealing process, which has ramp rate greater than $5\text{ }^\circ\text{C/s}$, increased the oxidation rate of the films as well as the crack formation. On the other hand, conventional annealing processes increased the mobility of thin films to 30 from $1.6\text{ cm}^2/\text{Vs}$. The observed

hillocks on the CuInS₂ films, which contains more copper than flat zones, have been removed by increasing the concentration of precursor solution. Thus, the efficiency of the photovoltaic devices increased from 0.69 to 1.65 %. Alternatively, spray pyrolyzed indium sulfide (In₂S₃) buffer layers have been used instead of cadmium sulfide (CdS) which is the traditional material used for commercial solar cells. It has been revealed that 75-cycle processed In₂S₃ buffer layers with ~1 μm thickness have shown better photovoltaic performance. Moreover, the photosensitivity of the buffer layers has been increased 20 folds and reached to 1780 by doping with 1 % silver. AZO/Ag/AZO sandwich structured transparent conductive oxide (TCO) layers have been deposited via radio frequency (RF) sputtering at low power densities on the CuInS₂/In₂S₃ heterojunctions in order to prevent the plasma deformation of junctions. These sandwich structured TCO layers have provided 80 folds increase in electron lifetime compared to single layer AZO. Effects of the device configuration on the photovoltaic performance has also been investigated. While substrate configuration solar cells presented 4.30 % photo-conversion efficiency, 3.09 % has been obtained from inverted superstrate architecture. The obtained know-how from the fabrication of CuInS₂ solar cell on glass substrates has been transferred to processing on flexible substrates. 1.43 % efficiency is obtained on polyimide foils by optimization of back contact properties and post annealing of CuInS₂ films. In order to prevent the diffusion of undesired atoms into the device structure, alumina (Al₂O₃) barrier layers have been deposited on stainless steel (SS) foils. These photovoltaic devices showed 2.74 % efficiency value for record cell. It is noteworthy to mention here that all photovoltaic devices have been fabricated without any toxic processing steps. Moreover, we have fabricated chalcopyrite based thin film solar cells on flexible foils by spray pyrolysis technique for the first time in literature. To conclude, this reported thesis has been revealed the tremendous potential of spray pyrolysis technique for large fabrication of chalcopyrite solar cells in a cost-efficient manner.

Keywords: Chalcopyrite solar cell, Thin film solar cell, Copper indium sulfide, Spray pyrolysis

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren danışmanım Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR'a, yapmış olduğumuz ortak çalışmalarda tecrübesi ile destek sağlayan Doç. Dr. Mehmet SANKIR'a, kıymetli tecrübelerinden faydalandığım TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Malzeme Bilimi ve Nanoteknoloji Mühendisliği Bölümü öğretim üyelerine teşekkür ederim.

Tez izleme komitesinde bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. Mehmet PARLAK'a ve Doç. Dr. Göknur Cambaz BÜKE'ye çalışmalarına vermiş oldukları kritik yönlendirmeler için teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım ve ortak olarak bulunduğumuz projelerde yoğun bir şekilde beraber çalıştığım Esmâ UĞUR'a ve TOBB ETÜ'de bulunduğum süreçte beraber çalıştığım tüm lisansüstü çalışma arkadaşlarıma teşekkür ederim.

“Bakır İndiyum Sülfür Güneş Pillerinin Üretimi (Proje Kodu:01072.STZ.2011-2)” isimli San-Tez projemizi destekleyen ve çalışma imkânı sunan Bilim Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na, “Bükülebilir Güneş Pilleri için Alüminyum Oksit Bariyer Tabakaların Paslanmaz Çelik Folyolar Üzerine Reaktif Saçtırma Tekniği ile Üretimi (Proje Kodu: 115F007)” isimli projemize vermiş olduğu destek sebebi ile TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Doktora çalışmalarım süresince sağlamış olduğu burs imkânları sebebi ile TOBB ETÜ'ye ve TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü'ne teşekkür ederim.

2211 burs programı kapsamında doktora çalışmalarım süresince maddi destekte bulunan TÜBİTAK BİDEB'e teşekkür ederim.

Son olarak maddi ve manevi destekleriyle her zaman yanımda olan aileme çok teşekkür ederim. Sizin desteğiniz olmadan bu aşamaya gelmek hiç kolay olmazdı.



İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	v
ABSTRACT	vii
TEŞEKKÜR	ix
İÇİNDEKİLER	xii
ŞEKİL LİSTESİ	xiv
ÇİZELGE LİSTESİ	xix
KISALTMALAR	xxi
SEMBOLLER LİSTESİ	xxii
1. GİRİŞ	1
1.1 İnce Film Güneş Pilleri	1
1.2 Kalkopirit Yapılı İnce Film Güneş Pilleri	5
1.3 İnce Film Güneş Pillerinin Çözelti Tabanlı Yöntemler İle Üretilmesi	6
1.4 Sprey Piroliz Yöntemi	7
1.5 Ultrasonik Darbe Etkili Püskürtücü Başlık Teknolojisi	10
1.6 Tez Çalışmalarının Kapsamı	15
2. CAM ALT TAŞLAR ÜZERİNE GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ	17
2.1 Galyum Katkılı Bakır İndiyum Sülfür Soğurucu Tabakaların Üretimi, Sprey Piroliz Sonrası Konvansiyonel ve Hızlı Tavlama Teknikleri İle Tavlanması.....	17
2.1.1 Giriş.....	17
2.1.2 Deneysel yöntemler.....	18
2.1.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma.....	20
2.2 İndiyum Sülfür İnce Film Tampon Tabakalara Gümüş Katkılanması.....	30
2.2.1 Giriş.....	30
2.2.2 Deneysel yöntemler.....	31
2.2.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma.....	32
2.3 AZO/Nano Metal/AZO Yapısında Geçirgen İletken Oksit Tabakaların Üretimi ve Optimizasyonu	39
2.4 İndiyum Sülfür Tampon Tabaka Kalınlığının Güneş Pili Performansına Etkisi	42
2.4.1 Giriş.....	42
2.4.2 Deneysel yöntemler.....	44
2.4.2.1 Örneklerin hazırlanması	44
2.4.2.2 Örneklerin karakterizasyonu	45
2.4.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma.....	45
2.4.3.1 Bakır indiyum sülfür	45
2.4.3.2 İndiyum sülfür	48
2.4.3.3 Güneş pili konfigürasyonu ve akım potansiyel karakteristikleri.....	52
2.5 Çözelti Konsantrasyonun CuInGaS ₂ İnce Film Güneş Pili Performansına Olan Etkilerinin İncelenmesi	57
2.5.1 Giriş.....	57
2.5.2 Deneysel yöntemler.....	58
2.5.2.1 İnce filmlerin ve güneş pillerinin hazırlanması.....	58
2.5.2.2 İnce filmlerin ve güneş pillerinin karakterizasyonu.....	59
2.5.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma.....	60

2.6 Sprey Piroliz Yöntemi ile Üretilen İndiyum Sülfür Tampon Tabakalara Gümüş Katkılanmanın Güneş Pili Performansı Üzerine Etkileri	72
2.6.1 Giriş.....	72
2.6.2 Deneysel yöntemler.....	73
2.6.2.1 İnce filmlerin ve güneş pillerinin hazırlanması.....	73
2.6.2.2 İnce filmlerin ve güneş pillerinin karakterizasyonu.....	74
2.6.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma.....	75
2.6.3.1 Gümüş katkılanmış indiyum sülfür ince filmler	75
2.7 Stokiyometri Değişiminin Bakır İndiyum Sülfür İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi ve Güneş Pili Performansları	84
2.7.1 Giriş.....	84
2.7.2 Deneysel yöntemler.....	84
2.7.2.1 Deneysel parametreler.....	84
2.7.2.2 Örneklerin karakterizasyonu	85
2.7.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma.....	86
2.8 Sprey Piroliz Yöntemi ile Üretilen Bakır İndiyum Sülfür (CuInS ₂) Filmlerin Selenizasyon İşlemi ile Bakır İndiyum Sülfür Selenyum (CuInSSe ₂) Yapısına Dönüştürülmesi	98
2.8.1 Giriş.....	98
2.8.2 Deneysel yöntemler.....	98
2.8.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma.....	99
3. BÜKÜLEBİLİR ALT TAŞLAR ÜZERİNE GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ.....	105
3.1 Poliimid Folyo Üzerine Üretilen Güneş Pillerinin Tavlama İşlemi ile Optimizasyonu	105
3.1.1 Giriş.....	105
3.1.2 Deneysel yöntemler.....	106
3.1.2.1 Molibden arka kontakların hazırlanması ve karakterizasyonu.....	106
3.1.2.2 CuInS ₂ soğurucu tabakaların ve fotovoltaiik aygıtların hazırlanması ve karakterizasyonu.....	107
3.1.3 Sonuçlar.....	108
3.1.3.1 Upilex [®] folyolar üzerine kaplanan molibden ince filmlerin özellikleri	108
3.1.3.2 CuInS ₂ filmlerin yapısal özellikleri.....	111
3.1.3.3 Güneş pili konfigürasyonu ve fotovoltaiik karakteristikler	115
3.2 Paslanmaz Çelik Folyolar Üzerine Güneş Pillerinin Üretimi	119
3.2.1 Giriş.....	119
3.2.2 Deneysel yöntemler.....	121
3.2.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışmalar	125
3.2.3.1 Alümina bariyer tabaka kalınlığının sistematik incelenmesi	125
3.2.3.2 Oksijen akış hızının sistematik incelenmesi	129
3.2.3.3 Cam ve paslanmaz çelik folyolar üzerine üretilen güneş pillerinin karşılaştırılması	135
3.2.3.4 Paslanmaz çelik folyoların parlatılması	138
4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	147
KAYNAKLAR	153
EKLER.....	165
ÖZGEÇMİŞ.....	174

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1.1. Kalkopirit kristal yapısı için birim hücre.	5
Şekil 1.2 Sprey piroliz işleminde üretilmiş olan damlacıkların püskürteç yüzeyinden ayrılıp ısıtılmış alt taşa ulaşmaya kadar geçen uğradığı rejimlerin (A-D) sabit damlacık boyutu ve artan alt taş sıcaklığı modeli ve artan damlacık boyutu ve sabit alt taş sıcaklığı modellerine göre değişimi (Sankir ve diğ., 2015a).	9
Şekil 1.3 Farklı püskürtücü başlık teknolojilerinin şematik kesit gösterimleri, (a) hava üfleme (pnömatik) püskürtücü başlıklar, (b) elektrostatik alan etkili püskürtücü başlıklar, (c) ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıklar.	11
Şekil 1.4 Ultrasonik püskürtücü başlıklarda damlacık üretiminin şematik gösterimi. 1-damlacığın şırınga pompası tarafından istenilen debide püskürtücü başlık yüzüne ulaşması, 2-ultrasonik titreşimlerle damlacık oluşumu, 3-basınçlı taşıyıcı gaz ile üretilen damlacık bulutunun alt taşa yönlendirilmesi.	12
Şekil 1.5 Ultrasonik püskürtücü başlıklar ve hava üfleme başlıklarda oluşturulan damlacık bulutlarında katıların dağılımı (SonoTek Corp.).....	13
Şekil 1.6 SonoTek FlexiCoat® sprej piroliz sisteminin a) şematik gösterimi, b) sistem ve bileşenlerinin fotoğrafı.	14
Şekil 2.1 Hızlı tavlama fırınında filmlerin (a) konvansiyonel tavlama, (b) hızlı tavlama süreçlerinde kullanılan sıcaklık profillerinin zamanla değişimi. (Sıcaklık ölçümleri tavlama fırınına yerleştirilen örneğin yüzeyinden ısı çift ile ölçülmüştür.)	19
Şekil 2.2 Sprej piroliz yöntemi ile üretilen CuInGaS ₂ filmlerin işlem sonrası tavlama işlemlerinde kullanılan hızlı tavlama fırınının şematik gösterimi ve fotoğrafı.	20
Şekil 2.3 (a) Tavlanmamış, (b) 400, (c) 500, ve (d) 600 °C de 30 dk. sürelerle tavlanmış CuInGaS ₂ ince filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri.	20
Şekil 2.4 Konvansiyonel olarak farklı sıcaklıklarda tavlanan CuInGaS ₂ ince filmlerin XRD spektrası.	22
Şekil 2.5 Farklı sıcaklıklarda konvansiyonel olarak tavllanmış CuInGaS ₂ ince filmlerin Raman spektrası.	23
Şekil 2.6 Farklı koşullarda hızlı tavllanmış CuInGaS ₂ ince filmlerin Raman spektrası.	24
Şekil 2.7 Konvansiyonel olarak tavllanmış örnekler için (a) soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi, (b) $(\alpha h\nu)^2$ karşılık dalga boyu değişimi.	25
Şekil 2.8 CuInGaS ₂ ince filmlerin konvansiyonel tavlama sonrasında mobilité değerlerinin sıcaklık ile değişimi.	25
Şekil 2.9 (a) 10, (b) 5 ve (c) 3 °C/s ısıtma hızları ve (d) AS300 ısıtma profili ile yapılan tavlama işleminden sonra CuInGaS ₂ ince filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri.	26
Şekil 2.10 Farklı koşullarda hızlı tavllanmış CuInGaS ₂ ince filmlerin XRD spektrası.	28

Şekil 2.11 Hızlı tavllanmış örnekler için (a) soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi, (b) $(\alpha hv)^2$ karşılık dalga boyu değişimi.....	29
Şekil 2.12. Farklı hızlı tavlama işlemlerinden sonra CuInGaS ₂ ince filmlerin mobilite değerleri.	30
Şekil 2.13 Farklı oranlarda gümüş katkılanan In ₂ S ₃ ince filmlerin fotoğrafı.....	32
Şekil 2.14 Farklı oranlarda gümüş katkılanan In ₂ S ₃ ince filmlerin SEM görüntüleri	33
Şekil 2.15 Çözeltideki gümüş yüzdesinin değişimi ile filmlerdeki gümüş yüzdesinin EDS analizinden elde edilen verilere göre değişimi.	34
Şekil 2.16 Farklı gümüş miktarlarında katkılanan In ₂ S ₃ ince filmlerin XRD spektraları.....	35
Şekil 2.17 Sprey piroliz ile kaplanarak gümüş katkılanmış örneklerin Raman aktif modları.	36
Şekil 2.18 Gümüş katkılı örneklerin $(\alpha hv)^2$ - hv spektrası.	37
Şekil 2.19 Katkısız ve farklı oranlarda gümüş katkılanmış In ₂ S ₃ filmlerin taşıyıcı yoğunluklarının değişimi.	39
Şekil 2.20 Farklı metal ara tabakalar içeren TCO tabakaların AFM yüzey morfolojisi görüntüleri.....	41
Şekil 2.21 Cam üzerine sprej piroliz yöntemi ile üretilmiş CuInS ₂ filmlerin yüzey morfoloji SEM görüntüleri ve EDS yöntemi ile elde edilmiş elementel analiz sonuçları.	46
Şekil 2.22 Sprej piroliz yöntemi ile cam alt taş üzerine üretilmiş CuInS ₂ ince filmlerin (a) XRD ve (b) Raman spektraları.	47
Şekil 2.23 CuInS ₂ ince filmlerin (a) α -dalga boyu ve (b) $(\alpha hv)^2$ - hv grafikleri.....	48
Şekil 2.24 Cam üzerine sprej piroliz yöntemi ile üretilmiş In ₂ S ₃ filmlerin (a) ara kesit ve (b) yüzey morfoloji SEM görüntüleri.	48
Şekil 2.25 Sprej piroliz yöntemi ile cam alt taş üzerine üretilmiş In ₂ S ₃ ince filmlerin XRD ve Raman spektraları.	50
Şekil 2.26 In ₂ S ₃ ince filmlerin (a) α -dalga boyu ve (b) $(\alpha hv)^2$ - hv grafikleri.	51
Şekil 2.27 Farklı TCO tabakalarına sahip CuInS ₂ /In ₂ S ₃ hetero eklem güneş pillerinin (a) Nyquist ve (b) Bode faz grafikleri.....	53
Şekil 2.28 TCO tabakalarının SIMS analiz sonuçları	54
Şekil 2.29 SLG/Mo/CuInS ₂ /In ₂ S ₃ /ZnO/AZO-Ag-AZO/Ni/Al konfigürasyonuna sahip CuInS ₂ tabanlı fotovoltaiik aygıtların ince film güneş pillerinin farklı In ₂ S ₃ tabakaları için SEM ara kesit görüntüleri.	54
Şekil 2.30 SLG/Mo/CuInS ₂ /In ₂ S ₃ /ZnO/AZO-Ag-AZO/Ni/Al konfigürasyonuna sahip CuInS ₂ tabanlı fotovoltaiik aygıtların SIMS derinlik profili analizleri.....	55
Şekil 2.31 CuInS ₂ tabanlı fotovoltaiik aygıtların farklı In ₂ S ₃ tabakası kalınlığına göre performanslarının değişimi.	56
Şekil 2.32 Standart uygulanan tavlama işleminin sıcaklık değişimi.....	59
Şekil 2.33 CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ ince film örneklerin molibden kaplı cam alt taşlara kaplandıktan sonraki SEM yüzey morfoloji görüntüleri.	60
Şekil 2.34 S-Zengini filmin topaklı bölgelerinden ve düz bölgelerinden elde edilen elementel oranlar.....	62
Şekil 2.35 Farklı stokiyometrilere sprej piroliz ile molibden kaplı cam alt taşlara kaplanan CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ ince filmlerin XRD spektrası.....	64
Şekil 2.36 Farklı derişimlerde sprej piroliz ile molibden kaplı cam alt taşlara kaplanan CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ ince filmlerin $(\alpha hv)^2$ -hv spektraları.	65
Şekil 2.37 Farklı stokiyometrilere sprej piroliz ile molibden kaplı cam alt taşlara kaplanan CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ ince filmlerin (a) optik soğurma-dalga boyu, (b) yansıma-dalga boyu spektraları.	65

Şekil 2.38 Mo/CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ /Ag-InS/ZnO/AZO/Ag/AZO/Ni/Al yapısında üretilmiş olan aygıtın ara kesit SEM görüntüleri.	66
Şekil 2.39 Mo/CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ /Ag-InS/ZnO/AZO/Ag/AZO/Ni/Al yapısında üretilmiş olan aygıtların karakteristik (J-V) grafikleri, bazı önemli pil parametreleri, aygıt şematik gösterimi ve fotoğrafı.	67
Şekil 2.40 Farklı derişimlerde CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ tabakalar kaplanarak elde edilen fotovoltaiik aygıtların Nyquist grafikleri.	69
Şekil 2.41 Farklı derişimlerde CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ tabakalar kaplanarak elde edilen fotovoltaiik aygıtların Mott-Schottky grafikleri.	71
Şekil 2.42 Ters çevrilmiş konfigürasyonda CuInS ₂ tabanlı ince film güneş pillerinin üretim aşamaları.	74
Şekil 2.43 Cam üzerine sprej piroliz yöntemi ile üretilmiş In ₂ S ₃ filmlerin yüzey morfoloji SEM görüntüleri.	75
Şekil 2.44 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In ₂ S ₃ filmlerin XRD grafikleri.	77
Şekil 2.45 Cam alt taş üzerine büyütülmüş In ₂ S ₃ ince filmlerin Raman spektralleri.	78
Şekil 2.46 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In ₂ S ₃ filmlerin UV-VIS optik geçirgenlik grafikleri (fotoğraf çözültideki [Ag]:[In] oranının artışına paralel olarak üretilmiş olan örneklerin görüntülerini göstermektedir.).....	79
Şekil 2.47 15 nm gümüş metal filmin cam üzerinden alınan (a) optik geçirgenlik grafiği, (b) aygıt üzerindeki SEM görüntüleri.	80
Şekil 2.48 Farklı gümüş katkılama oranlarına sahip In ₂ S ₃ tabaklarla p-n eklemi yapılmış CuInS ₂ tabanlı fotovoltaiik aygıtların (J-V) grafikleri ve bazı önemli fotovoltaiik parametreleri.....	81
Şekil 2.49 Farklı gümüş katkılama oranlarına sahip In ₂ S ₃ tabaklarla p-n eklemi yapılmış CuInS ₂ tabanlı fotovoltaiik aygıtlardan alınan SIMS derinlik profili analizi.	83
Şekil 2.50 Farklı stokiyometri oranlarına sahip örneklerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri. Üstteki satırda sağa doğru çözültideki [Cu]:[In] derişimi azaltırken, alttaki kırmızı satırda çözültideki [S]:[Cu] oranı artırılıyor.	86
Şekil 2.51 CuInS ₂ ince filmlerin EDS analizlerinden elde edilen Cu/In, S/Cu ve S/(Cu+In) moleküler oranlarının değişimleri.	88
Şekil 2.52 CuInS ₂ filmlerin (a) XRD spektrası, (b) 25-60° (2θ) açı aralığının detaylı gösterimi.	89
Şekil 2.53 CuInS ₂ filmlerin Raman spektrası.	91
Şekil 2.54 CuInS ₂ filmlerin 250-1000 nm dalga boyu aralığında optik geçirgenlik değerleri.	92
Şekil 2.55 CuInS ₂ filmlerin elektriksel direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerinin çözülti stokiyometrisi ve derişimlerine bağlı olarak değişimi.	93
Şekil 2.56 (a) Alt taş konfigürasyonunda, (b) ters çevrilmiş ITO konfigürasyonunda ve (c) ters çevrilmiş FTO konfigürasyonunda üretilen aygıtların aydınlık J-V grafikleri. (d) Üretilen aygıtların şematik yapısını göstermektedir.	94
Şekil 2.57 Alt taş konfigürasyonunda, ters çevrilmiş ITO konfigürasyonunda ve ters çevrilmiş FTO konfigürasyonunda üretilen aygıtların bazı önemli fotovoltaiik parametrelerinin değişimi.....	96
Şekil 2.58 Selenizasyon fırını ve grafit kutunun fotoğrafı.	99
Şekil 2.59 Isıl işlem görmemiş, sadece RTA işlemi yapılan, RTA yapılan örnekler üzerine 450, 500 ve 550 °C'de selenizasyon yapılan örneklerin yüzey morfoloji ve ara kesit SEM görüntüleri.	100
Şekil 2.60 Selenizasyon yapılan ve yapılmayan soğurucu tabaklardan üretilen fotovoltaiik aygıtların J-V grafikleri.	102

Şekil 3.1. Atmosferik korona plazma işleminden sonra yüzey enerjisindeki artışı gösteren (a) örneklerin gerçek fotoğrafı ve (b) kontak açısı ölçümlerinin görüntüleri.....	109
Şekil 3.2. Atmosferik korona plazma işleminden (a) önce, (b) sonra Upilex® üzerinde molibden filmlerin optik mikroskop görüntüleri, (c) XRD grafikleri. (d) Upilex® folyo üzerinde molibden filmlerin fotoğrafı, (e) plazma işleminden önce ve sonra Upilex® üzerinde molibden filmlerin çapraz çizme işleminden sonra fotoğrafı ve (f) optik mikroskop görüntüleri.....	110
Şekil 3.3. (a) Hızlı tavlama fırınının şematik gösterimi ve (b) farklı tavlama sıcaklıkları için ısıtma profilleri.....	111
Şekil 3.4 (a) Tavlanmamış, (b) 30 dk., (c) 60 dk., (d) 90 dk., (e) 120 dk. süreyle tavlanmış CuInS ₂ filmlerin yüzey morfoloji SEM görüntüleri. (d) Upilex® folyo üzerinde bükülmüş CuInS ₂ filmin 120 dk. tavlama işleminden sonra fotoğrafı.....	112
Şekil 3.5 Tavlanmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlanmış CuInS ₂ filmlerin XRD grafikleri.....	113
Şekil 3.6 Upilex® folyo üzerine üretilen CuInS ₂ filmlerin Raman spektrası.....	114
Şekil 3.7 Upilex® folyo üzerine üretilen fotovoltaiik pillerin (a) fotoğrafı, (b) şematik gösterimi ve (c) ara kesit SEM görüntüsü.....	115
Şekil 3.8 Mo/CuInS ₂ /Ag-InS/ZnO/AZO/Ag/AZO/Ni/Al yapısında üretilmiş olan güneş pillerinin AM0 koşulları altında J-V grafikleri.....	116
Şekil 3.9 CuInS ₂ güneş pillerinin (a) Nyquist ve (b) Bode faz grafikleri. Empedans ölçümleri karanlık koşullarda ve 0V besleme voltajı altında alınmıştır. ...	118
Şekil 3.10 SS/Al ₂ O ₃ /Mo/CuInS ₂ /In ₂ S ₃ /i-ZnO/AZO-Ag-AZO konfigürasyonunda üretilen güneş pillerinin (a) şematik gösterimi ve (b) fotoğrafı.....	122
Şekil 3.11 AISI 430 folyoların (a) makara üzerindeki fotoğrafı, (b) 22x32 mm ² boyutlarına lazer kesim ile küçültülmüş formu.	122
Şekil 3.12 (a) Sprey piroliz işlemlerinde SS folyoların işleminde kullanılan vakum tutucu, (b) vakum tutucu üzerinde CuInS ₂ ince film işlem edilmeye hazır alt taşların fotoğrafları.....	124
Şekil 3.13 SS folyo üzerinde tavlama işlemi için zamanla değişen sıcaklık profili. 124	
Şekil 3.14 Farklı kaplama sürelerinde elde edilen alümina filmlerin SS folyo üzerinde fotoğrafları.....	126
Şekil 3.15. 30, 60, 120, 180 ve 240 dk. sürelerde reaktif saçtırma tekniği ile üretilen alümina filmlerin farklı büyütme oranlarında (üstten ilk ve ikinci satır) yüzey morfoloji SEM görüntüleri. Alt satır ise örneklerin SS folyo üzerinde ara kesit SEM görüntülerini göstermektedir.	127
Şekil 3.16 Kaplama süresi ile yapılan sistematik çalışmalarda film yapısındaki oksijen/alüminyum atomik oranlarının değişimi.	128
Şekil 3.17. Farklı kaplama sürelerinde elde edilen alümina filmlerin SS folyo üzerinde optik yansımaya verileri.....	129
Şekil 3.18 Alüminyum hedef plakaların ilk kullanımdan önce ve son kullanımdan sonraki görüntüleri.	130
Şekil 3.19. Farklı akış oranlarında üretilen alümina filmlerin SS folyo alt taşlar üzerindeki görüntüleri.	131
Şekil 3.20. %1, 1,6, 2 ve 2,2 oksijen akış oranlarında reaktif saçtırma tekniği ile üretilen alümina filmlerin farklı büyütme oranlarında (üstten ilk ve ikinci satır) yüzey morfoloji SEM görüntüleri. Alt satır ise örneklerin SS folyo üzerinde ara kesit SEM görüntülerini göstermektedir.	132

Şekil 3.21 Oksijen akış hızının optimize edildiği çalışmalarda film yapısındaki oksijen/alüminyum oranlarının değişimi.	133
Şekil 3.22 Farklı oksijen akış hızlarında üretilen alümina filmlerin SS folyo üzerinde optik yansımaya verileri.	134
Şekil 3.23. (a) SS folyo ve (b) cam alt taşlar üzerine üretilen güneş pillerinin şematik yapıları ve ısıl genleşme katsayıları.	135
Şekil 3.24. (a) SS folyo ve (b) cam üzerine 250 °C alt taş sıcaklığında üretilen güneş pillerinin fotoğrafı.	136
Şekil 3.25 SS folyo ve cam üzerine 250 °C alt taş sıcaklığında üretilen güneş pillerinin J-V grafikleri.	137
Şekil 3.26 (a) Mekanik parlatma işlemi, parlatma işleminden (b) önce ve (c) sonra SS folyoların fotoğrafları.	138
Şekil 3.27 Parlatma işleminden önce ve sonra kaplamasız AISI 430 SS folyoların SEM yüzey morfoloji görüntüleri.	139
Şekil 3.28 Parlatma işleminden önce ve sonra kaplamasız AISI 430 SS folyoların AFM yüzey morfolojisi analizleri ve yüzey pürüzlülük profilleri.	140
Şekil 3.29 Parlatılmamış, parlatılmış, parlatılmış ve üzerine alümina ve alümina/molibden kaplanmış SS folyolardan alınan optik yansımaya değerlerinin dalga boyu ile değişimi.	141
Şekil 3.30 SS folyolar üzerine fotovoltaik aygıtların üretim basamaklarının örnekler üzerinde gösterimi.	142
Şekil 3.31 SS folyo üzerine üretilen fotovoltaik aygıtların üretim basamaklarından alınan SEM yüzey morfoloji görüntüleri.	143
Şekil 3.32 250 °C alt taş sıcaklığında SS folyo/Alümina/Mo/CuInS ₂ yapısı üzerine spreylendirme yöntemi ile kaplanan In ₂ S ₃ tabakaların SEM yüzey morfolojisi görüntüleri.	144
Şekil 3.33 SS folyo üzerine 250 °C’de üretilen In ₂ S ₃ tampon tabakaların kullanıldığı fotovoltaik aygıtların J-V grafikleri.	146

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1.1 Avantajları sebebi ile öne çıkan fotovoltaik malzemelerinin teknolojik ve tekno ekonomik açıdan karşılaştırılması (Brittman ve diğ., 2015).....	4
Çizelge 2.1 Standart CuInGaS ₂ ince filmleri kaplayabilmek için kullanılan parametreler.	18
Çizelge 2.2 Tavlanmış ve tavlansmamış CuInGaS ₂ ince filmlerin EDS analizinden elde edilen elementel yüzdeler ve oranlar.....	21
Çizelge 2.3 Tavlanmış ve tavlansmamış CuInGaS ₂ ince filmlerin XRD analizinden hesaplanan yapısal özellikleri	22
Çizelge 2.4 Hızlı tavlama işlemine tabi tutulan CuInGaS ₂ ince filmlerin EDS analizinden elde edilen elementel yüzdeleri.	27
Çizelge 2.5 Hızlı tavlansmamış CuInGaS ₂ ince filmlerin XRD analizinden hesaplanan yapısal özellikleri	28
Çizelge 2.6 Standart In ₂ S ₃ filmleri elde edebilmek için kullanılan deneysel parametreler.	32
Çizelge 2.7 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In ₂ S ₃ ince filmlerin 15 kV hızlandırma voltajında ve 300 µm x 300 µm alandan elde edilmiş EDS analizi sonuçları.	33
Çizelge 2.8 Katkısız ve farklı oranlarda gümüş katkılanmış In ₂ S ₃ filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.	38
Çizelge 2.9 RF gücünün AZO ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine olan etkisi.	40
Çizelge 2.10 CuInS ₂ ve In ₂ S ₃ filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.	49
Çizelge 2.11 CuInS ₂ ve In ₂ S ₃ filmlerin EDS verileri.	50
Çizelge 2.12 AC elektriksel ölçümlerden elde edilen eşdeğer devre parametreleri. .	52
Çizelge 2.13 CuInS ₂ tabanlı ince film güneş pillerinin farklı tampon tabaka kalınlıkları için bazı fotovoltaik parametreleri.	56
Çizelge 2.14 CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ ince filmleri kaplamak için kullanılan standart parametreler.	58
Çizelge 2.15 Farklı molekülerite değerlerine sahip CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ filmleri üretmek için kullanılan derişim değerleri.	58
Çizelge 2.16 Tavlama işleminde sonra molibden kaplı cam üzerine farklı stokiyometrik oranlarda ve derişimlerde hazırlanmış olan CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ filmlerin EDS analizinden elde edilen elementel atomik yüzdeleri.....	63
Çizelge 2.17 Molibden kaplı cam üzerine farklı stokiyometrik oranlarda ve derişimlerde hazırlanmış olan CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.....	66
Çizelge 2.18 CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ tabanlı güneş pilleri için bazı fotovoltaik parametreler. .	68
Çizelge 2.19 CuIn _{1-x} Ga _x S ₂ tabanlı fotovoltaiklerin empedans ve kapasitans-potansiyel ölçümlerinden elde edilen bazı önemli parametreler.....	70
Çizelge 2.20 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In ₂ S ₃ filmlerin EDS analiz sonuçları.	76

Çizelge 2.21 In ₂ S ₃ filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.	79
Çizelge 2.22 CuInS ₂ tabanlı ince film güneş pillerinin farklı oranlarda gümüş katkılanmış In ₂ S ₃ tampon tabakalar ile elde edilmiş fotovoltaik aygıtların bazı karakteristikleri.....	82
Çizelge 2.23 Farklı stokiyometri oranlarına sahip örnekler için çözelti içerisinde kullanılan kimyasalların derişimleri ve stokiyometrik oranlar.	85
Çizelge 2.24 EDS yöntemi ile analiz edilen CuInS ₂ ince filmlerin yapısındaki elementlerin atomik yüzdeleri ve bu yüzdelerden elde edilen atomik oranlar.	87
Çizelge 2.25 Farklı stokiyometrilere üretilen CuInS ₂ ince filmlerin bazı yapısal ve elektriksel özellikleri.....	92
Çizelge 2.26 Farklı derişimlerde ve stokiyometrik oranlarda CuInS ₂ soğurucu tabakalar kullanılarak alt taş konfigürasyonunda üretilmiş fotovoltaik aygıtların bazı önemli parametreleri.	95
Çizelge 2.27 Isıl işlem uygulanmamış ve farklı reçetelerde tavlama işlemleri uygulanmış CuInS(Se) ₂ filmlerin EDS elementel analiz sonuçları.	102
Çizelge 2.28 CuInS ₂ tabanlı ince film güneş pillerinin farklı sıcaklıklarda selenizasyon işlemine tabi tutulmuş soğurucu tabakaya sahip fotovoltaiklerin bazı karakteristikleri.	103
Çizelge 3.1 Farklı sürelerde tavllanmış CuInS ₂ filmlerin EDS yöntemi ile elde edilmiş elementel atomik yüzdeleri.	113
Çizelge 3.2 Farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış CuInS ₂ filmlerin ile elde edilen filmlerin bazı önemli fotovoltaik parametreleri.	117
Çizelge 3.3 Farklı tavlama sürelerinde elde edilen CuInS ₂ ince film güneş pillerinin empedans spektroskopisi analizinden elde edilen bazı önemli parametreler.	118
Çizelge 3.4 Güneş pillerinde kullanılan bazı tabakaların ve sık kullanılan bariyer tabakalarının fiziksel özellikleri (Kessler and Rudmann, 2004).....	120
Çizelge 3.5 Standart CuInS ₂ ve In ₂ S ₃ ince filmleri kaplayabilmek için kullanılan parametreler.	123
Çizelge 3.6 Alümina bariyer tabaka kalınlığı optimizasyonu için kullanılan deney parametreleri.	126
Çizelge 3.7 Oksijen akış hızının sistematik incelenmesi için kullanılan deney parametreleri.	131
Çizelge 3.8 Farklı oksijen akış hızları ile film yapısındaki elementel oranların yüzdesel olarak değişimi.....	134
Çizelge 3.9 Cam ve SS folyolar üzerine üretilen güneş pillerinin verim değerleri..	137
Çizelge 3.10 Cam ve SS folyolar üzerine üretilen güneş pillerinin verim değerleri.	145

KISALTMALAR

AM	: Air Mass Standardı
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
ALD	: Atomik Katman Biriktirme
AZO	: Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
a-Si	: Amorf Silisyum
ASTM	: American Society for Testing and Materials
c-Si	: Kristal Silisyum
CBD	: Kimyasal Banyo Biriktirme Metodu
CGI	: Cu/(Ga+In) Atomik Oranı
CPE	: Sabit Faz Elemanı
CTE	: Isıl Genleşme Katsayısı
CVD	: Kimyasal Buhar Biriktirme
EDS	: Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
eV	: Elektron Volt
FF	: Doluluk Faktörü
FOM	: Haacke'nin Başarım Ölçütü
GGI	: Ga/(Ga+In) Atomik Oranı
GIXRD	: Küçük Açılı X-Işını Kırınımı
JCPDS	: Joint Council Powder Diffraction
NREL	: National Renewable Energy Laboratory
PID	: Oransal-İntegral-Türevsel Denetleyici
PS	: Fotohassasiyet
PVD	: Fiziksel Buhar Depolama
RF	: Radyo Dalgası
RTA	: Hızlı Isıl Tavlama Tekniği
SCCM	: Dakikadaki Standart Kübik Santimetre Akış
SCIG	: S/(Cu+In+Ga) Atomik Oranı
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
SS	: Paslanmaz Çelik
TOF SIMS	: Uçuş Zamanlı İkincil İyon Kütle Spektrometresi
TCO	: İletken Geçirgen Oksit
USP	: Ultrasonik Sprey Piroiliz
VdP	: Van der Pauw
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Kırınımı Spektroskopisi

SEMBOLLER LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklama
λ	Dalga Boyu
η	Güneş Pilinin Verimi
ρ	Özdirenç
γ	Sıvı-Katı Yüzey Gerilimi
ρ	Sıvı Yoğunluğu
θ	Bragg Açısı
ϕ	Yarıiletkenin Çalışma Fonksiyonu
σ	Yüzey Gerilimi
θ_m	Dünyadan Güneşin Görüldüğü Minimum Açısı
ν_{ph}	Fonon Frekansı
ρ_s	Yüzey Direnci
μ	Mobilite
τ_d	Elektron Geçiş Ömrü
τ_n	Elektron Ömrü
ν	Foton Frekansı
d	Püskürtücü Başlık İle Alt Taş Arasındaki Mesafe
d_p	Damlacık Boyutu
e	Bir Elektron Yükü
A	Amper
C_p	Eklem Kapasitansı
E_a	Aktivasyon Enerjisi
E_B	Elektronun Bir Kabuk Seviyesine Bağlanma Enerjisi
E_C	İletim Bandının En Alt Enerji Seviyesi
E_F	Fermi Enerji Düzeyi
E_g	Yasak Bant Aralığı
f	Frekans
h	Planck Sabiti
$h\nu$	Foton Enerjisi
I_D	Karanlık Devre Akımı
I_L	Aydınlık Devre Akımı
I_m	Maksimum Akım
I_{sc}	Kısa Devre Akımı
J_{sc}	Kısa Devre Akım Yoğunluğu
$J_{karanlık}$	Karanlık Devre Akım Yoğunluğu
k_B	Boltzman Sabiti
m_e	Elektron Kütlesi

m_p	Etken Kütle
n	Yarıiletken Yapısında Elektron Yoğunluğu
N_a	Taşıyıcı Yoğunluğu
$N(E_F)$	Fermi Enerji Düzeylerinin Yoğunluğu
P_{in}	Güneş Piline Gelen Aydınlanma Gücü
P_m	Güneş Pili Yük Altında İken Ulaştığı Maksimum Güç Noktası
p	Yarıiletken Yapısında Boşluk Yoğunluğu
P_s	Güneş Hücresi İçin Güç Yoğunluğu
q	Elektron Yüğü
q_c	Çözelti Akış Hızı
Q	Taşıyıcı Gazın Akış Hızı
r	Püskürtücü Başlıktan Çıkan Damlacık Yarıçapı
R	Elektriksel Direnç
R_a	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
R_H	Hall Katsayısı
R_s	Güneş Hücresinde Seri Direnç
R_{SH}	Güneş Hücresinde Paralel Direnç
R_{sheet}	Yüzey Direnci
R_p	Empedans Ölçümlerinde Paralel Direnç
t	İnce Filmlerin Kalınlığı
T	Optik Geçirgenlik
T_e	Ortam Atmosferinin Sıcaklığı
T_m	Erime Sıcaklığı
T_s	Alt Taş Sıcaklığı
v	Başlığın Hareket Hızı
V_{bias}	RF Güç Kaynağı Besleme Voltajı
V_{fb}	Düz Bölge Bant Potansiyeli
V_m	Maksimum Gerilim
V_{oc}	Açık Devre Gerilimi
α	Yarıiletkenin Absorbsyon Katsayısı
Θ_D	Debye Sıcaklığı

1. GİRİŞ

1.1 İnce Film Güneş Pilleri

Güneş pillerinden elde edilebilecek elektrik enerjisi potansiyelinin keşfedilmesi verimli ve maliyet etkin fotovoltaiklerin üretimi konusunda tüm dünyada araştırmaların ivme kazanmasına sebep olmuştur. Güneş pilleri literatürde tipik olarak soğurucu tabakanın türüne göre adlandırılırlar. Teknolojik gelişimleri göz önüne alındığında öne çıkan güneş pili trendleri, kristal silisyum (c-Si), amorf silisyum (a-Si), galyum arsenik (GaAs), kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum (galyum) sülfür (selenyum) (CuIn(Ga)(S)Se₂), organik güneş pilleri, kuantum parçacık esaslı güneş pilleri ve son yıllarda büyük gelişme kaydeden perovskit güneş pilleridir (Çizelge 1.1). Ticari boyutlarda üretilebilen c-Si güneş pilleri fotovoltaik endüstrisinin % 90'ını teşkil etmekte olup şu anki enerji geri ödeme periyodu 2,5 yılın altındadır (Jean ve diğ., 2015). c-Si teknolojisi için laboratuvar ölçeğinde % 25,6, modül boyutunda ise % 21'lik verim değerleri elde edilmiş durumdadır. GaAs ve diğer III-V grubu yarıiletkenlerin tek eklemlili fotovoltaikleri yüksek üretim maliyetlerinden dolayı genel olarak uzay uygulamalarında kullanılmaktadır. Ancak son yıllarda optik yoğunlaştırılmış lensler sayesinde yeryüzü uygulamaları için de ciddi olarak potansiyel teşkil etmektedir. Bu teknoloji için laboratuvar ölçeklerinde verim değerleri % 28,8'i aşmış durumdadır (Green ve diğ., 2015). Tek kristal güneş pillerden farklı olarak CuInGaS₂, CdTe, a-Si ve organik güneş pilleri gibi ince film teknolojilerinin esneklik, hafif olma ve üretim maliyetlerinin daha düşük olması sebebi ile ilk yatırım maliyeti açısından büyük bir avantaj sağlamaktadır. CdS/CdTe hetero eklemleri ile üretilen teknoloji laboratuvar ölçeğinde % 21, modül boyutunda ise % 15 verim düzeylerine ulaşmış olmasına rağmen yapısında bulunun kadmiyum elementinin oldukça toksik olması büyük dezavantaj teşkil etmektedir ("NREL Efficiency Table," 2016). Bu sebeple CdTe fotovoltaik üretici firmaları genelde iyi yönetilen geri dönüşüm taahhütlerinde bulunmaktadır. a-Si güneş pilleri c-Si güneş pili teknolojisine alternatif olarak ortaya çıkan ilk teknoloji olmasına rağmen

laboratuvar ölçeğinden en yüksek verim değeri % 13,6 düzeylerinde kalmıştır (“NREL Efficiency Table,” 2016). a-Si güneş pillerinin en ciddi problemi kararlılıklarının düşük olmasıdır. CuInGaS₂ teknolojisi ise son 20 yılda kaydetmiş olduğu büyük ivme ile bugün laboratuvar ölçeğinde % 22,6 gibi ince film teknolojileri arasında rekor bir verimle üretilmektedir (Jackson ve diğ., 2016). Boya hassasiyetli güneş pilleri güneş pillerinin özel bir türüdür. Bu teknolojiyi özel kılan elektrik üretiminin elektrokimyasal süreçler ile yönetilmesidir. Bugüne kadar elde edilen en yüksek verim değeri % 13 olup verimi limitleyen esas faktör elektronları boya molekülüne aktarılırken büyük bir potansiyel kaybına uğramasıdır (Mathew ve diğ., 2014). Organik güneş pilleri ise makaradan makaraya üretime olanak sağlaması ve çok düşük maliyetli organik bileşenlerden oluşması, bükülebilir yapıda olması gibi avantajlar sebebi ile yoğun olarak çalışılan teknolojilerdendir. Laboratuvar ölçeğinde elde edilen en yüksek verim değeri % 11,1 olarak raporlanmıştır (“NREL Efficiency Table,” 2016). Kuantum parçacık esaslı güneş pilleri ise çözelti tabanlı yöntemlerle üretilen yarıiletken kuantum parçacıkların boyut ve bileşenlerinin kontrol edilerek yasak bant aralığının (E_g) güneş spektrumunu büyük kısmını kapsayacak şekilde üretilen teknolojidir. Bugüne kadar bu alanda en iyi sonuçlar kurşun sülfür (PbS) ve kurşun selenyum (PbSe) çekirdek-kabuk kuantum parçacıklar için % 9,9 ile edilmiştir. Son altı yılda çok hızlı bir gelişme kaydeden perovskit güneş pilleri % 22,1 gibi oldukça dikkat çekici bir verim değerine ulaşmıştır (“NREL Efficiency Table,” 2016). Burada elde edilen sonuçlar çözelti tabanlı yöntemler ile üretilen CuInGaS₂ ve CdTe gibi teknolojilerden elde edilen verim değerlerinin oldukça üzerindedir. Bu teknolojinin gelişmesinin önündeki en büyük engel boşluk taşıyıcı malzemelerden (genellikle Spiro-OMeTAD, C₈₁H₆₈N₄O₈) kaynaklanan parazitik soğurma ve bundan kaynaklı potansiyel kayıplarıdır. Perovskit teknolojisinin modül boyutlarında üretilmesinin önündeki en büyük engel ise bu malzemenin atmosferik koşullarda durağanlığının birkaç gün ile sınırlı olmasıdır. Literatürde birçok araştırma grubu perovskit güneş pillerinin durağanlığını artırma üzerinde yoğun çalışmalar yapmaktadır.

Güneş pili teknolojilerinin büyük ölçekte enerji üretiminde kendisine yer bulabilmesi için sadece verim değerleri üzerinden projeksiyon belirlemek eksik bir yaklaşımdır. Burada ilk önemli parametre enerji geri ödeme süresidir. Burada enerji geri ödeme süresi açısından CuInGaS₂ teknolojisi 0,3 yıl ile öne çıkmaktadır. Organik, kuantum parçacıklı ve perovskit güneş pili teknolojilerinin enerji geri ödeme süresi c-Si için

rapor edilen 2,5 yılın altında olmasına rağmen üretildikten sonra kararlılıklarını 2 aydan daha uzun sürdürememeleri (koruma kaplaması olmadan) sebebi ile teknolojik olarak limitlenmiş durumdadırlar. Bir diğer önemli ölçüt ise malzemelerin yapısında bulunan kritik elementlerdir. Örneğin CuInGaS_2 fotovoltaiğin yapısında bulunan indiyum ve galyumun toksik olmamasına rağmen dünya üzerinde rezervlerinin kısıtlı olması büyük ölçekleri üretimlerin sürdürülebilirliği açısından soru işaretleri teşkil eder. Bu sebeple son yıllarda alternatif olarak bu elementlerin çinko ve kalay ile yer değiştirildiği kesterit güneş pilleri araştırmaların eksenini kendine çekmiştir. GaAs, CdTe gibi teknolojilerin ise yapısında bulunan arsenik ve kadmiyum gibi elementler firmalar geri dönüşüm garantisi verse de yangın gibi durumlarda riskler taşımaktadır. Benzer şekilde henüz modül ölçeğine ulaşmayan ve potansiyel teşkil eden yeni bir teknoloji olan perovskit güneş pillerinde ise bu teknolojik gelişim süresinde yapısında bulunan kurşun elementi alternatifleri ile değiştirilerek çalışılmaktadır.

Geniş alanlarda üretilmek istenen güneş hücrelerinde kullanılan malzeme miktarının ve işçiliğin azaltılması, teknolojinin basitleştirilerek maliyetlerin düşürülmesi bu konuda gelecek projeksiyonları belirleyen temel etkenlerdir. Bu bağlamda yukarıda bahsedilen parametreler dikkate alındığında yüksek verimin yanında yapısında toksik elementler bulunmayan ve malzeme tüketiminin az olduğu teknolojilerin gelecekte bu alanda önemli bir yer edineceği öngörülmektedir. Bu ekseninde, yarıiletken malzemelerin geniş alanlarda ince film şeklinde kaplanması yöntemi cazip bir yaklaşım olarak ortaya çıkmaktadır. İnce film üretim teknikleri tek bir tür malzeme için bile fiziksel, kimyasal, elektrokimyasal, plazma esaslı metotlar gibi farklı yöntemlerin uygulanmasına olanak sağlar. Çoğu malzemelerin mikro yapıları kaplama parametreleri değiştirilerek nano yapıda, amorf ya da çoklu kristal yapıda üretilmektedir. Rijit ya da esnek olarak çok sayıda farklı alt taş seçimine olanak sağlarlar. İstenilen elektriksel özellikleri elde edebilmek için katkılama yapmak tekli kristal yarıiletkenlerin katkılanmasına nazaran daha kolaydır. Benzer-eklem ve hetero-eklem yapıları üretmek ince film teknikleri ile mümkündür. Üretilmek istenen güneş hücresinin yapısına bağlı olarak değişik seviyelerde yasak bant aralığı, farklı kompozisyonlar ve kafes sabitlerini elde etmek mümkündür. Laboratuvar çalışmaları için ve seri üretim için uygun olan basit yöntemlerle kolayca ve maliyet etkin olarak üretilbilirler.

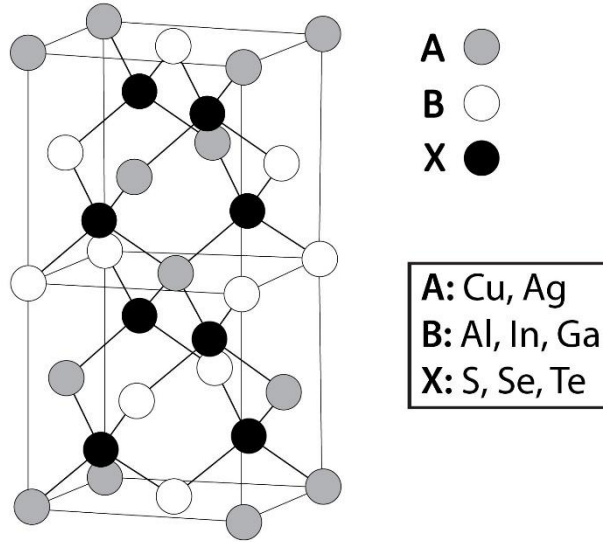
Çizelge 1.1 Avantajları sebebi ile öne çıkan fotovoltaik malzemelerinin teknolojik ve tekno-ekonomik açıdan karşılaştırılması (Brittman ve diğ., 2015)

Fotovoltaik teknolojisi	Verim (%)	Soğurma katsayısı (cm ⁻¹)	Difüzyon uzunluğu (µm)	Taşıyıcı yoğunluğu (cm ⁻² Vs)	Taşıyıcı ömrü	Bant aralığı (eV)	Kararlılık	Ana Element	Enerji geri ödeme süresi (yıl)	
c-Si ^{a,b}	25,6	10 ²	100–300	10–10 ³	4 ms	1,1	>25 yıl	-	-	1,7-4
GaAs ^{a,c}	28,8	10 ⁴	1–5	>10 ³	50 ns	1,4	>20 yıl	Ga	As	2,3-5
CuInGaSe ₂ ^{a,d}	22,6	10 ³ –10 ⁴	0,3–0,9	10–10 ²	250 ns	1,1	>8 yıl	In,Ga	-	0,3
CdTe ^{a,e}	22,1	10 ³	0,4–1,6	10	20 ns	1,5	>4,5 yıl	Te	Cd	0,5-1,1
Boya Hassasiyetli ^{a,f}	13,0	10 ³ –10 ⁴	0,005-0,02	10 ⁻² –10	1 ns	1,6	<20 ay	Co	-	0,5-1,5
Organik ^{a,g}	11,1	10 ³ –10 ⁵	0,005-0,01	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁴	10-100 µs	1,6	<25 gün	-	-	0,2-4
PbS QD ^{a,g}	9,9	10 ² –10 ³	0,08–0,2	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	30 µs	1,3	<6 gün	-	Pb	1,5
Perovskit ^{a,g}	22,1	10 ³ –10 ⁴	0.1–1.9	2–66	270 ns	1,6	4-43 gün	-	Pb	0,9

^a (Brittman ve diğ., 2015), ^b (“Panasonic Press Release,” 2016), ^c (Green ve diğ., 2015) ^d (Jackson ve diğ., 2016), ^e (“First Solar Press Release,” n.d.), ^f (Mathew ve diğ., 2014), ^g (“NREL Efficiency Table,” 2016)

1.2 Kalkopirit Yapılı İnce Film Güneş Pilleri

Bakır tabanlı kalkopirit yarıiletkenlerin % 22,6 gibi rekor bir verim değeri ile üretilebiliyor olması, 0,3 yıl gibi çok düşük bir enerji geri ödeme süresinin bulunması, yapısında toksik elementler bulundurmaması, tam bir optik soğurma için $\sim 2\mu\text{m}$ gibi bir film kalınlığının yeterli olması ve bu sebeple malzeme tüketiminin düşük olması kalkopirit yapılı ince filmleri tez çalışmasını konusu olmasında belirleyici unsurlar olmuştur. Kalkopiritler periyodik tablonun I-III-VI grubunda bulunan elementlerden oluşan bir yarıiletken grubudur. Kalkopiritlerin üçlü bileşiği ilk kez Hahn ve diğ. tarafından 1953 yılında çalışılmıştır (Hahn ve diğ., 1953). Bundan yaklaşık bir yıl sonra Goodman ve Douglas bu üretilen malzemelerin yarıiletken olarak kullanılıp kullanılmayacağı sorusunu sormuşlardır (Goodman and Douglas, 1954). Günümüzde ince film güneş pillerinde yarıiletken olarak genellikle I-III-VI grubunun üçlü ya da dördü bileşikler kullanılmaktadır. Üçlü bileşikler en genel anlamda ABX_2 formülü ile ifade edilmektedirler. Burada; A:Cu, Ag; B:Al, In, Ga, X:S, Se, Te'a karşılık gelmektedir. Kalkopirit birim hücre II-VI grubu elementlerinin oluşturduğu ikili bileşiklerin yapısı olan sfalerit yapının bir izoelektronik eşleniğidir bu şekilde bilinen 40'ın üzerinde bileşik bulunmaktadır. Şekil 1.1 ABX_2 kalkopirit birim hücrenin kristal yapısını göstermektedir.



Şekil 1.1.Kalkopirit kristal yapısı için birim hücre.

1.3 İnce Film Güneş Pillerinin Çözelti Tabanlı Yöntemler İle Üretilmesi

Teknolojik olarak vakum teknikleri ile üretilen ince film güneş pillerinde yüksek verimler elde edilebiliyor olmasına rağmen, vakum tekniklerinin karmaşık olması ve yüksek altyapı yatırım maliyetleri getirmesi bilim insanlarını yeni arayışlara yönlendirmiştir. İnce film üretiminde kullanılan vakum tekniklerinin bu bahsedilen dezavantajları teknolojinin gelişmesine ciddi bir engel teşkil etmiştir (Hegedus, 2006). Bu açıdan bakıldığında ince film üretiminde çözelti tabanlı üretim tekniklerinin kullanılması daha basit ve ekonomik altyapı donanımı gerektirmektedir. Bu durum ince film güneş pillerinin maliyetlerinin düşürülmesi ve c-Si güneş pilleriyle rekabet edebilmesinin yolunu açmaktadır. Buna ek olarak, vakum tekniklerinde yüksek maliyetli sarf malzemeleri gerekirken ve bu sistemlerde kaynak malzemelerden yararlanma oranı yalnızca % 75-80'lerde kalmaktadır (Liehr, 2007). Bu oran çözelti tabanlı üretim yöntemlerinde istenilen alanlar daha verimli kaplanabildiğinden teorik olarak % 100'lere ulaşabilmektedir. Çözelti tabanlı üretim tekniklerinin bir diğer avantajı da vakum tekniklerine göre daha az enerji gerektiren işlemler olmasıdır. Dolayısıyla enerji geri dönüşüm zamanı daha azdır.

Çözelti tabanlı yöntemler, kullanılarak üretilen soğurucu tabakaların üretiminde öne çıkan problemlerinden birisi elde edilen filmlerin yığın yapısının nano boyuttaki kristalitlerden oluşan bir ağ yapısında olmasıdır. Film yapısının düşük kristalit boyutuna sahip olması daha çok tane sınırı oluşacağı anlamına gelmektedir ki bu durum yük iletiminde meydana gelecek engeller sebebi ile düşük J_{sc} , FF ve sonuçta düşük verimli piller elde edilmesine sebep olmaktadır. Nano boyutta kristalit oluşumunun en önemli sebepleri yapıdaki safsızlıklar, yetersiz tavlama ve gözenekli yapıda filmlerin elde edilmesi olarak sıralanabilir. Çözelti tabanlı üretim yöntemleri teoride oldukça fazla avantaj sunmasına rağmen modül düzeyinde verimli güneş pillerinin üretilmesi için çalışmaların yoğunlaştırılması gerekmektedir. Güneş pili teknolojilerinin ticarileşmesi için çok kritik bir parametre olan güç/maliyet oranı çözelti tabanlı üretim yöntemleri için henüz istenilen seviyelerde değildir. Bundan dolayı çözelti tabanlı üretim yöntemlerinde modül verimlerini artırmak oldukça kritiktir. Vakum teknikleri ile üretilen soğurucu katmanların kullanıldığı bakır indiyum galyum diselenid ($CuInGaSe_2$) ince film güneş pillerinde verim değerleri % 21,7 düzeylerine ulaşmış durumdadır (Jackson ve diğ., 2015). Laboratuvar ölçeklerinde oldukça toksik bir malzeme olan hidrazinin kullanıldığı çözelti tabanlı

üretim yöntemi ile Todorov ve diğ. CuInGaSe₂ yapısı için % 15,2 verime ulaşabilmişlerdir (Todorov ve diğ., 2013). CuInGaSe₂ güneş pilleri için modül boyutunda (1,09 m²) elde edilen rekor verim ise % 16,5 ile TSMC Solar firması tarafından rapor edilmiştir (Jonathon Gifford, n.d.). Bu teknoloji saçtırma tekniği ile bakır, indiyum ve galyum elementlerinden üretilen metal alaşımlarının selenizasyonu esasına göre çalışır. Tez çalışmalarının odak malzemesi olan galyum katkısı olmayan bakır indiyum sülfür (CuInS₂) soğurucu tabakaların kullanıldığı güneş pilleri vakum yöntemleri kullanılarak Klaer ve diğ. tarafından % 11,4'lük verimle üretilenmiştir (Klaer ve diğ., 1999). Çözelti tabanlı yöntemler ile ise Lee ve diğ. çinko oksit nano çubuklar üzerinde mürekkep tabanlı üretim yöntemi ile % 6,8 verim elde etmişlerdir (Lee ve Yong, 2014). CuInS₂ esaslı güneş pillerinin modül düzeyinde üretimi bulunmamaktadır.

Çözelti tabanlı üretim teknikleri temel çalışma prensiplerine ve çözeltinin hazırlanma formuna göre üç ana gruba ayrılabilirler. İlk grup kaplanması hedeflenen alt taşın direkt olarak hazırlanan banyo çözeltisi içerisine daldırılması esasına dayanan kimyasal banyo biriktirme ve elektro biriktirme gibi yöntemlerdir. İkinci grup bir çözücü içerisinde katı parçacıkların çözülmesi veya süspansiyon haline getirilmesi ile hazırlanan mürekkeplerin alt taş üzerine kaplanması esasına dayalı metotlardır. Hazırlanan mürekkepler, ink-jet baskı ya da Dr. Blade gibi yöntemler kullanılarak farklı alt taşlar üzerinde büyütülebilmektedir. Üçüncü ve son grup ise hazırlanan bir ön çözeltinin sıcak yüzeye yönlendirilmesi ile gerçekleştirilen kimyasal biriktirme tekniğidir. Bu teknik sprey piroliz olarak bilinir ve iyon katmanlı gaz reaksiyonu gibi metotlar bu grubun kapsamında düşünülebilir (Hibberd ve diğ., 2010)

1.4 Sprey Piroliz Yöntemi

Sprey piroliz metodu direkt çözelti kaplama teknikleri arasında en başarılı ve geniş alanlara kolayca ölçeklendirilebilir yöntemlerden birisidir. Bu teknik, elde edilecek malzemenin elementlerini içeren tuzlarından belirli derişimlerde hazırlanan çözeltinin önceden ısıtılmış cam, metal, polimer veya seramik alt taşlar üzerine belirli bir çözelti akış hızında, taşıyıcı gaz olarak azot gazı veya hava kullanılarak püskürtülmesine dayanan bir tekniktir. Sprey piroliz sisteminin ince film güneş pili uygulaması ilk defa 1966 yılında R.R. Chamberlin tarafından inorganik sülfür ve selenür bileşiklerinin elde edilmesi ile yapılmıştır (Chamberlin ve Skarman, 1966).

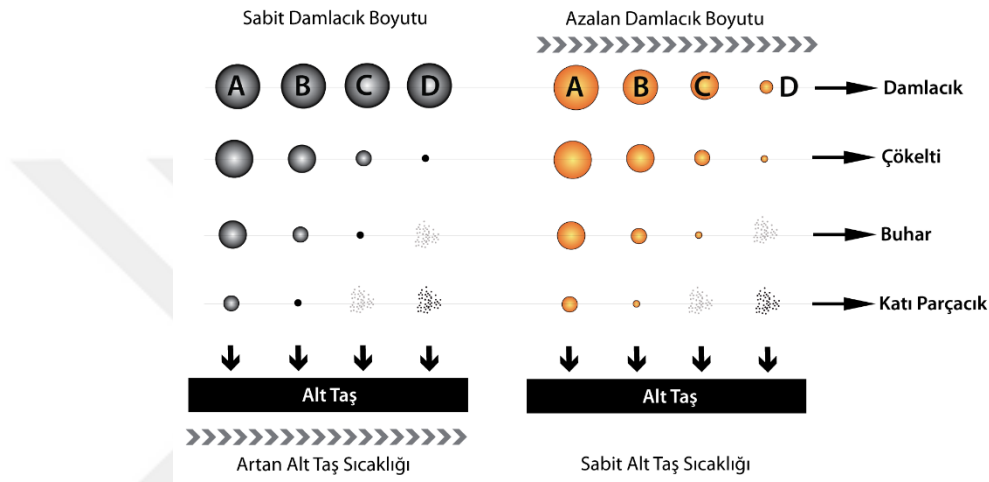
Sprey piroliz sistemleri temelde üç ana parçadan oluşmaktadır. Bunlar; püskürtücü başlık, ısıtıcı plaka ve şırınga pompasıdır. Bunlara ek olarak basınçlandırılmış havanın ve çözelti akış miktarının ölçülmesi amacıyla akış ölçerler de sisteme bütünleştirilebilir. Kaplanmak istenen alt taş üzerinde homojen bir film elde edebilmek için püskürtücü başlık hareket ettirilebilir. Sprey piroliz sistemleri basit donanımlara sahip olmasıyla birlikte, diğer ince film üretim teknolojilerine kıyasla birçok avantaja sahiptir. Bu avantajlar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- Vakum sistemleri ile elde edilen filmlerin katkılanması için ek işlemler yapılması zorunlu olmasına rağmen bu yöntemde katkılama yapabilmek için sadece ön çözelti içerisinde katkılanılması istenilen elementin kaynağının çözülmesi yeterlidir,
- Ultra düşük basınç değerlerinde çalışan vakum sistemleri yüksek maliyetli hedef plakalar ve sarf malzemeler gerektirirken sprej piroliz sistemi için hedef yapı için gerekli kimyasallardan bir ön çözelti hazırlamak yeterlidir. Bu sayede ilk yatırım maliyetleri artırılmadan geniş alanlara kolayca uygulanabilmektedir,
- Sprej piroliz yönteminde çözelti miktarı ve derişimi değiştirilerek kaplama hızı ve kalınlık kolayca kontrol edilebilmektedir. Sol-jel gibi diğer çözelti tabanlı üretim tekniklerinde kalınlık kontrolü oldukça güçtür,
- Yüksek güç yoğunluğu gerektiren vakum tekniklerinin aksine sprej piroliz yöntemi 100-400 °C sıcaklık aralığında ince film elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Bu durum polimer alt taşlar gibi yüksek sıcaklık dayanımı az olan ancak oldukça maliyet etkin ve bükülebilir alt taşlar üzerine ince filmlerin kaplanmasına olanak sağlamaktadır,
- Bu yöntemde işlem esnasında çözelti stokiyometrisi değiştirilerek kalınlık profili boyunca farklı yapıya sahip filmler elde etmek mümkündür,
- Diğer çözelti tabanlı üretim yöntemlerine kıyasla (CBD ve elektro biriktirme gibi) çok daha az miktarlarda çözelti tüketimi ile ince filmler büyütülebilmektedir. Bu özellikle indiyum gibi az bulunan elementlerin kullanılması açısından kritik önem taşımaktadır.

Sprej piroliz temelli kaplama tekniklerinin tamamında damlacık oluşturulduktan sonra katı film elde edilinceye kadar geçen sürenin tamamı ısıl dekompozisyon işlemidir. Üretilen damlacık başlıktan ayrıldıktan sonra kontrol edilen ortam

sıcaklığının etkisi ile bir miktar sıvı kaybı yaşar. Ancak asıl çözücü buharlaşması ve film oluşumu damlacık ısıtılmış olan alt taşa çarptığında meydana gelir. Sırasıyla, sıvı çözücünün buharlaşması, damlacığın yüzeye çarpıp yayılması ve metal tuzlarının dekompoz olması aşamaları gerçekleşir.

Sprey piroliz yönteminde film oluşumu için iki temel mekanizma üzerinde tartışılır. Bunlardan ilki sabit damlacık boyutu ve artan alt taş sıcaklığı modeli, diğeri ise artan damlacık boyutu ve sabit alt taş sıcaklığı modelidir (Şekil 1.2).



Şekil 1.2 Sprey piroliz işleminde üretilmiş olan damlacıkların püskürteç yüzeyinden ayrılıp ısıtılmış alt taşa ulaşınca kadar geçen uğradığı rejimlerin (A-D) sabit damlacık boyutu ve artan alt taş sıcaklığı modeli ve artan damlacık boyutu ve sabit alt taş sıcaklığı modellerine göre değişimi (Sankir ve diğ., 2015a).

Her iki modelde de üretilen ve metal tuzu iyonları içeren damlacığın çözücü kaybetme derecesi film oluşum mekanizmasını etkiler. İlk modelde farklı sıcaklıklarda başlangıçta sabit bir hacme sahip olan eşdeğer damlacıkların çözücü buharlaştırma işleminin sıcaklıkla değişimini açıklanır (Viguié ve Spitz, 1975). İkinci modelde ise sabit bir alt taş sıcaklığında azalan damlacık boyutları ile çözücü buharlaştırma işleminin değişimi açıklanır (Siefert, 1984). Damlacık boyutu sabit sıcaklıkta azalırsa çözücünün daha erken buharlaşması durumu gerçekleşir. Bu modelde damlacıkların uğradığı rejimler Şekil 1.2'de açıklanmıştır. A rejiminde damlacık yüzeye çarptıktan sonra buharlaşmadığı için yayılır ve sıçrar. B rejiminde damlacık işlem sırasında sıvısını kaybederek yüzeye kuru çökelti ulaşır. C rejiminde ise yine çözelti sıvısını kaybeder ancak buna ek olarak çökelti buharlaşır ve tıpkı kimyasal buhar depolama

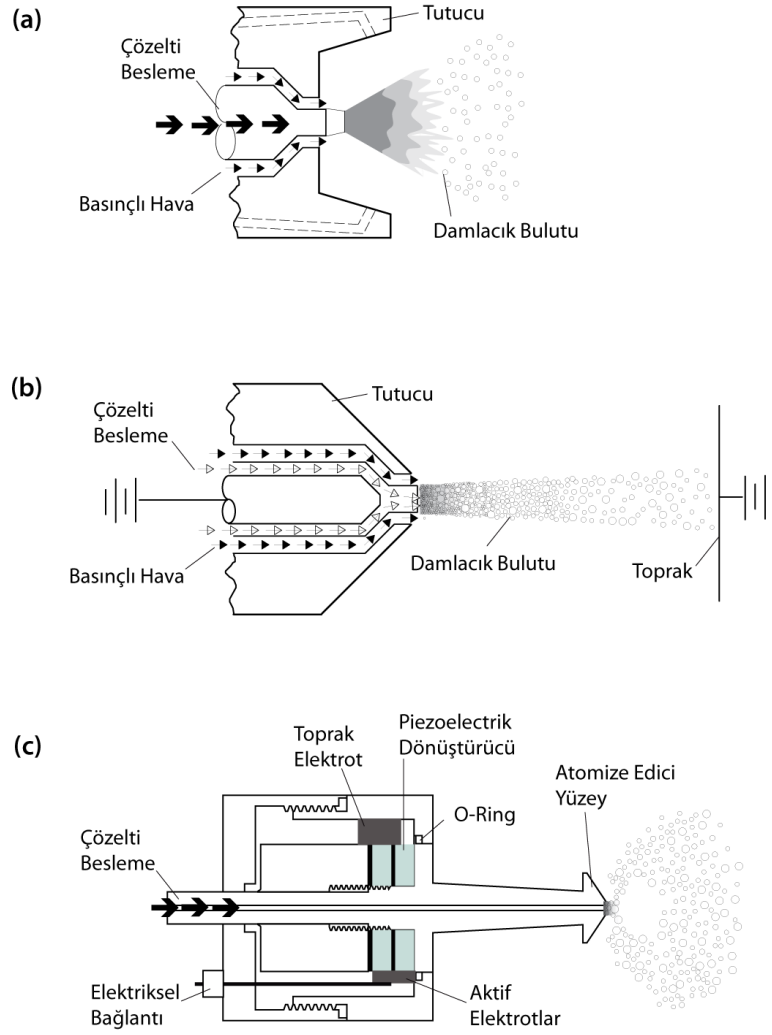
(CVD) işlemlerinde olduğu gibi buhar fazı alt taşa doğru difüz olur. Sıcaklık daha fazla artırılırsa artık damlacık yüzeye ulaşmadan tamamen katılaştığından yüzeye tutunmayan katı parçacıklar elde edilir. A ve D rejimlerinde kaba yüzeyli ve tutunması iyi olmayan filmler elde edilirken en iyi film özelliklerini veren mekanizma C rejimidir.

1.5 Ultrasonik Darbe Etkili Püskürtücü Başlık Teknolojisi

Sprey piroliz ile ince film kaplama konusunda ilk denemeler 1951 yılında J.M. Mochel tarafından $\text{SnO}_2\text{:Sb}$ filmlerin elde edilmesinde yapılmıştır (John M Mochel, 1951). Bu sebeple sprej piroliz çok da yeni olmayan konvansiyonel ince film kaplama yöntemlerinden biri olarak kabul edilebilir. Ancak günümüze kadar olan süreçte gelişen püskürtme teknolojisi, bu yöntemin kullanılan püskürtücü başlığa göre farklılaşmasına sebep olmuştur. Mochel yaptığı ilk çalışmada püskürtücü başlık teknolojisinin en ilkel modeli olan cam püskürtücü başlıkları kullanmıştır. Bu kapsamda teknolojik farklılıklar düşünüldüğünde püskürtücü başlık teknolojilerini temelde üç gruba ayırmak mümkündür. Bunlar;

1. Hava üfleme (pnömatik) püskürtücü başlıklar,
2. Elektrostatik alan etkili püskürtücü başlıklar,
3. Ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıklar.

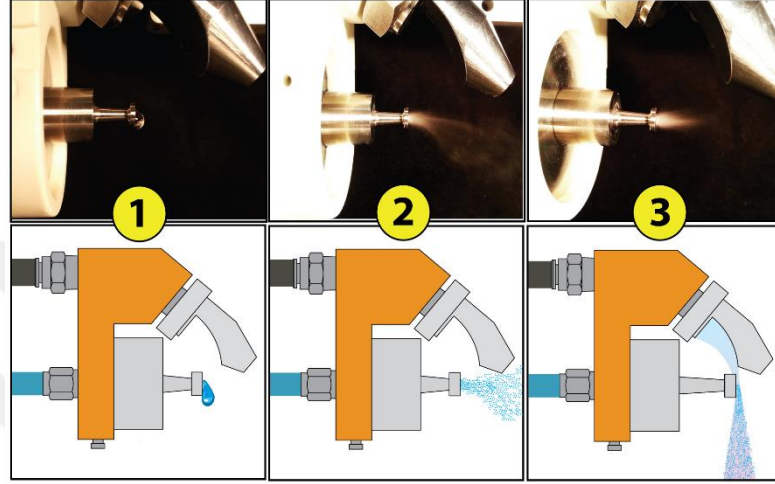
Şekil 1.3 literatürde ince film üretiminde sıklıkla kullanılan farklı püskürtücü başlıkların şematik kesit resimlerini göstermektedir. Yapılan literatür taramalarında sıralanan teknolojiler arasında ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlık teknolojisi bilinen birçok avantajına rağmen kalkopirit yarıiletkenlerin elde edilmesinde kullanımına rastlanmamıştır. Bu teknoloji kullanılarak elde edilen filmler genelde metal oksit yapılarıdır. L.A. Patil ve diğ. 120 kHz darbe etkili başlık kullanarak SnO_2 ve ZnO ince filmleri cam alt taşlar üzerine elde edip, bu filmlerin gaz duyarlılıklarını incelemiştir (Patil ve diğ., 2010, 2009). Bu çalışmalarda dikkat çeken konular, oldukça homojen filmler elde edilmesi ve düşük çözelti tüketimidir. Ultrasonik darbe etkili başlıklar sağladıkları bu avantajlar sebebi ile kalkopirit bileşiklerin geniş alanlarda fotovoltaik üretimine uygulanmasında da büyük bir potansiyel taşımaktadır.



Şekil 1.3 Farklı püskürtücü başlık teknolojilerinin şematik kesit gösterimleri, (a) hava üfleme (pnömomatik) püskürtücü başlıklar, (b) elektrostatik alan etkili püskürtücü başlıklar, (c) ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıklar.

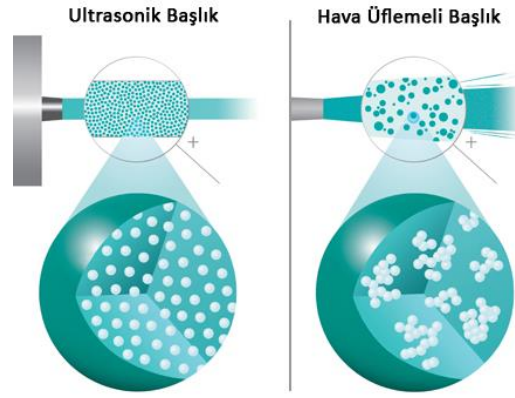
Ultrasonik püskürtücü başlıklar insan kulağının duyabileceği seviyenin üzerinde yüksek frekanslı ses dalgaları üretirler. Başlık içerisinde bulunan disk şeklindeki seramik piezoelektrik kristaller, beslenen elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürürler. Başlık içerisindeki güç çeviriciler aldıkları yüksek frekanslı sinyalleri aynı frekansta titreşim hareketine dönüştürürler. Yapıdaki iki titanyum silindir hareketin şiddetini yükseltir ve püskürtme yüzeyinde titreşim genliğini artırır. Başlıklar, piezoelektrik kristaller kanal boyunca enine dalga oluşturacak şekilde konfigüre edilmiştir. Ultrasonik püskürtücü başlıklarda titreşim genliği dikkatli bir şekilde kontrol edilmelidir. Kritik genliğin altındaki değerlerde damlacığı atomize etmek için gerekli enerji sağlanamaz. Kritik değerin üzerindeki değerlerde ise

damlacık atomize olmadan püskürtülür ve büyük sıvı kütleleri şeklinde yol alır. Ancak dar bir genlik aralığında püskürtücü başlık istenilen homojenlikte kaplama yapılmasına müsaade eder. Şekil 1.4’de tez çalışmalarında kullanılan 120 kHz titreşime sahip frekansına sahip ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıkta damlacık oluşumundan yüzeye yönlendirilmesine kadar geçen süreçteki mekanizmaları sırasıyla göstermektedir.



Şekil 1.4 Ultrasonik püskürtücü başlıklarda damlacık üretiminin şematik gösterimi.
1-damlacığın sıringa pompası tarafından istenilen debide püskürtücü başlık yüzüne ulaşması, 2-ultrasonik titreşimlerle damlacık oluşumu, 3-basınçlı taşıyıcı gaz ile üretilen damlacık bulutunun alt taşın yönlendirilmesi

Sprey piroliz süreçlerinde önemli problemlerden birisi alt taş üzerine yönlendirilmesi süresinde çözelti içerisinde çözünmeyen ya da çözünüp tekrar topaklanan katı parçacıklardır. Katıların çözünürlüğünü etkileyen en önemli üç faktör; katı parçacıkların boyutu, çözelti derişimi ve çözücü viskozitesi gibi dinamik ilişkililerdir. Ancak belirli koşullar için bu parametreler değiştirilemeyeceğinden bu problemin mekanik olarak çözülmesi gerekir. Ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıklar diğer teknolojilerden farklı olarak çözelti başlıktan çıktığı anda darbe etkisi ile atomize edilip yüzeye yönlendirildiğinden, katıların çökmesine müsaade etmeden ergime işleminin gerçekleşmesini sağlar (Şekil 1.5). Ultrasonik başlıklar ile üretilen damlacıkların ilerleme hızları, hava üfleme sistemleri ile elde edilenlerden % 1-10 arasında daha fazladır (Dalmoro ve diğ., 2012).



Şekil 1.5 Ultrasonik püskürtücü başlıklar ve hava üflemeli başlıklarda oluşturulan damlacık bulutlarında katıların dağılımı (SonoTek Corp.).

Daha homojen ve ince filmlerin elde edilmesinin önemli olduğu durumlarda, ultrasonik püskürtücü başlıklar kullanılarak çok düşük püskürtme oranlarında kaplamalar yapılabilir. Ultrasonik başlıklar malzeme tüketimini % 80'e kadar azaltabilir. Bu da özellikle geniş alanlarda yapılması hedeflenen uygulamalarda maliyet etkin kaliteli kaplamaların gerçekleştirilmesini sağlayabilir.

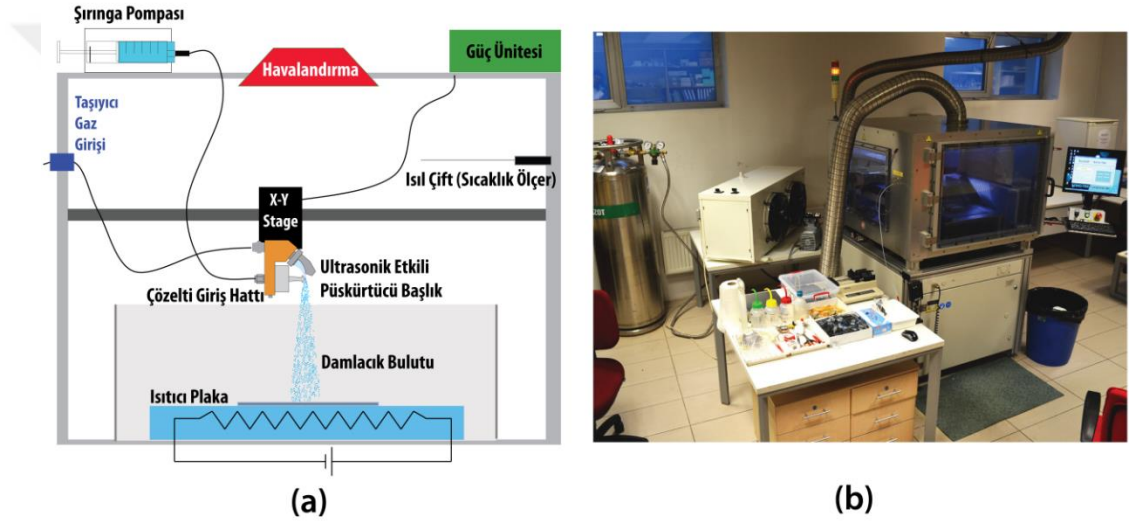
Damlacık boyutu kullanılan akışkana ve başlığın titreşim frekansına göre değişmektedir. Ultrasonik püskürtücü başlıklar tarafından üretilen ortalama damlacık boyutu (d_p) aşağıda verilen Lang formülü ile hesaplanır (Eşitlik 1.1).

$$d_p = 0,34 \left(\frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right) \quad (1.1)$$

Burada σ sıvının yüzey gerilimi, ρ sıvının yoğunluğu ve f de sıvının titreşim frekansını ifade etmektedir (Lang, 1962). Titreşim frekansı arttıkça damlacık boyutu küçülmektedir ki bu daha homojen filmlerin elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Farklı titreşim frekanslarına sahip (örneğin; 25, 35, 48, 60, 120 ve 180 kHz) ultrasonik püskürtücü başlıklar sisteme bütünleştirilerek yüzeye gönderilen damlacık boyutları değiştirilebilmektedir. Örneğin, saf su için 48 kHz başlıkta 38 μm , 120 kHz başlıkta 18 μm , 180 kHz başlıkta 13 μm damlacık çapı elde edilebilmektedir (Aydin ve Sankir, 2012).

Tüm bu yukarıdaki durumlar göz önünde bulundurularak daha kompakt ve homojen filmleri maliyet etkin olarak üretmemize imkân sağlaması sebebi ile tez çalışmaları kapsamında 120 kHz titreşim frekansına sahip püskürtücü başlıkların bütünleştirildiği SonoTek FlexiCoat® marka ultrasonik sprej piroliz sistemi kullanılmıştır. Şekil

1.6.a'da TOBB ETÜ Enerji Araştırmaları Laboratuvarı'nda (ENARLAB) bulunan ultrasonik sprey piroliz sisteminin şematik açıklaması ve Şekil 1.6.b'de ise sistemin bileşenleri ile fotoğrafı görülmektedir. Bahsi geçen sistem maksimum $30 \times 30 \text{ cm}^2$ 'lik bir alanı x-y koordinatlarında belirlenen bir iz ile tarayabilmektedir. Bu sayede geniş alanlarda homojen dağılımlı kaplamalar yapılabilmektedir. Tez çalışmalarının tamamında Şekil 1.4'te gösterilen püskürtücü başlıklarda taşıyıcı gaz olarak 4 MPa basınç değerinde azot gazı kullanılmıştır. Azot gibi tesirsiz bir gazın kullanılması üretilen ince filmlerde taşıyıcı gazdan kaynaklanabilecek kirliliklerin önüne geçilmesine olanak sağlamıştır. Sprey piroliz sisteminde yapılan tüm kaplama işlemleri atmosferik koşullarda yapılmıştır.



Şekil 1.6 SonoTek FlexiCoat® sprey piroliz sisteminin (a) şematik gösterimi, (b) sistem ve bileşenlerinin fotoğrafı.

Ultrasonik darbe etkili sprey piroliz yönteminde elde edilmek istenen film özelliklerini etkileyen birçok parametre mevcuttur. Bunların en önemlileri aşağıda sıralanmıştır. Bahsi geçen parametreler daha önce SonoTek FlexiCoat® sprey piroliz sistemi üzerinde optimize edilmiş ve sunulan tez çalışmasında elde edilen en iyi parametreler kullanılarak güneş pilleri üretilmiştir (Aydin, 2012).

1. Alt taş sıcaklığı, T_s
2. Taşıyıcı gazın akış hızı, Q
3. Çözelti derişimi, C
4. Çözelti akış hızı, q_c
5. Püskürtücü başlık çıkışı ile alt taş arasındaki mesafe, d

6. Damlacık yarıçapı, r
7. Ortam atmosferinin sıcaklığı, T_e
8. Başlığın hareket hızı, v 'dir.

1.6 Tez Çalışmalarının Kapsamı

Sunulan doktora tez çalışması temel olarak bakır indiyum sülfür (CuInS_2) ince film güneş pillerinin spreyle piroliz yöntemi ile üretimi ile ilgilidir. Tez çalışmaları süresince CuInS_2 ince film soğurucu tabakalar cam ve bükülebilir (poliimid, paslanmaz çelik folyo) alt taşlar üzerine üretilip yapısal, optik ve elektriksel özellikler detaylı bir şekilde analiz edilmiştir. Bu bağlamda, CuInS_2 ince filmlerin galyum katkılanması, çözelti bileşenlerinin optimizasyonu ile yüzey morfolojisinin iyileştirilmesi ve film moleküleritesinin kontrolü, üretim sonrası tavlama işlemleri ile yarıiletken özelliklerinin iyileştirilmesi ve son olarak selenizasyon işlemi ile kristal büyütme işleminin yapılması çalışılan konulardır. Optimizasyonu sağlanan bu soğurucu tabakalar ile hetero eklem aygıtların elde edilebilmesi amacıyla n-tipi indiyum sülfür (In_2S_3) tampon tabakaların spreyle piroliz ile üretimi ve optimizasyonu da çalışılmıştır. Bu bağlamda In_2S_3 tabakalara farklı oranlarda gümüş katkılaması yapılarak elektro-optik özellikleri en iyileştirilmiş ve en iyi sonuçları veren tampon tabaka konfigürasyonu kullanılarak hetero eklemler üretilmiştir. Bu hetero eklemleri bir fotovoltaik aygıt haline getirebilmek adına alt ve üst kontak grubu (geçirgen iletken metal oksitler) magnetron saçtırma sistemi ile üretilip optimize edilmiştir. Alt kontak için tipik olarak kullanılan molibden filmler özellikle bükülebilir alt taşlarda kritik öneme sahip olduğu için bükülebilir alt taşlar üzerinde tutunma ve elektriksel direncin düşürülmesi ekseninde optimizasyon süreçleri detaylı bir şekilde çalışılmıştır. Tamamen spreyle piroliz yöntemi ile üretilen $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ hetero eklemlerine uygun olacak şekilde elektriksel iletken ve optik geçirgen üst kontaklar çalışılarak aygıt performansları analiz edilmiştir. Cam alt taşlar üzerine üretilen aygıtlarda aygıt konfigürasyonunun, yani güneş pilinin önden ya da arkadan aydınlanması durumunda verim değerlerindeki değişimleri incelemek adına alt taş ve ters çevrilmiş konfigürasyonlar da aygıt performansı ekseninde çalışılmıştır.

Kullanılan üretim cihazları altyapısı (spreyle piroliz, magnetron saçtırma ve ısı buharlaştırma) TOBB ETÜ Enarlab'dan faydalanılmıştır. X-Işını Kırınımı (XRD),

Raman spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskobu (AFM), taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını kırınımı (EDS), UV-VIS gibi yapısal ve optik karakterizasyonlar için Ulusal Nano Teknoloji Merkezi (UNAM) ve Güneş Enerjileri Araştırma Merkezi (GÜNAM)'dan hizmet alımı şeklinde gerçekleştirilmiştir. Elektriksel ölçümler için TOBB ETÜ'de DC ve AC ölçüm cihazları, 30 mm çapında aydınlatma sağlayabilen güneş simülatörü kullanılmıştır. Belirtilen konudaki doktora tez çalışmaları Sanayi Bakanlığı'nın 01072.STZ.2011-2 kodlu "Bakır İndiyum Sülfür İnce film Güneş Pilleri'nin Üretimi" isimli San-Tez projesi, 115F007 kodlu "Bükülebilir Güneş Pilleri için Alüminyum Oksit Bariyer Tabakaların Paslanmaz Çelik Folyolar Üzerine Reaktif Saçırma Tekniği ile Üretimi" isimli TÜBİTAK 1002 hızlı destek projeleri ile ve TOBB ETÜ Fen Bilimleri Enstitüsü tarafından desteklenmiştir.

Sunulan tez çalışması ile ince film güneş pillerinin üretiminde potansiyel vaat eden teknolojilerden olan spreylendirme tekniği ile ve daha önce soğurucu tabakaların kaplanması için kullanılmayan ultrasonik darbe etkili başlıkların kullanımını temel almıştır. Ultrasonik darbe etkili başlıkların sarf malzeme tüketiminde meydana getirdiği avantaj, düşük güç sarfiyatı ve daha kompakt film elde edilmesine sunduğu avantajları kullanılarak güç/maliyet oranı yüksek inorganik fotovoltaiklerin üretiminin gerçekleştirilmesi tez çalışmalarının ana motivasyonunu oluşturmuştur. Yapılan çalışmalar ile seçilmiş olan teknolojinin sağlayacağı avantajlar literatüre kazandırılmıştır. Bunun ötesinde literatürde ilk defa polimer ve metal bükülebilir alt taşlar üzerine spreylendirme tekniği ile ince film fotovoltaikler üretilmiştir. Spreylendirme yönteminin ince film güneş pili teknolojilerinin üretimi konusundaki potansiyeli ve teknolojik limitleri de tez çalışmaları sonucunda elde edilecek önemli kazanımlardandır. Yapılan çalışmalardan elde edilen sonuçları SCI endekslerince taranan dergilerde yayınlanmış ve yine birçok uluslararası konferansta poster ya da sözlü olarak sunulmuştur. İlgili çalışmaların tam listesi Ek'teki "Yayınlar" başlığı altında verilmiştir.

2. CAM ALT TAŞLAR ÜZERİNE GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ

2.1 Galyum Katkılı Bakır İndiyum Sülfür Soğurucu Tabakaların Üretimi, Sprey Piroliz Sonrası Konvansiyonel ve Hızlı Tavlama Teknikleri İle Tavlama

2.1.1 Giriş

Yüksek verimli CuInGaS_2 tabanlı güneş pillerinin üretimi için literatürde birçok farklı teknik kullanılmaktadır. Bu teknikler genelde vakum tabanlı iki basamaklı buharlaştırma ya da ikili saçırma yöntemlerinden birisi olmaktadır. Ancak bu yöntemler kalkopirit yapının elde edilebilmesi için bakır ve indiyum metallerinin kaplanması işleminden sonra hidrojen sülfür (H_2S) gazı ile bir reaktif tavlama işlemi gerektirmektedir. Bu yöntemle üretilen ince film güneş pillerinin rapor edilen verimleri % 10'u geçmesine rağmen toksik bir gaz olan H_2S 'in kullanımının teknik bir mecburiyet olması hem laboratuvar ölçeğinde hem de endüstriyel ölçekte problem teşkil eden bir konudur. Bu durum dikkate alındığında ince film üretimi esnasında sülfür bağlı kimyasalların kullanıldığı çözelti tabanlı yöntemler vakum yöntemlerine alternatif olabilir. Ancak literatürde CuInGaS_2 filmlerin çözelti tabanlı yöntemler ile üretimi konusunda çok az sayıda çalışmaya rastlanılmıştır (Coughlan ve diğ., 2013; Seong Yeon Kim ve Kim, 2012a; Pan ve diğ., 2010). Coughlan ve diğ. koloit yapıdaki CuInGaS_2 nano kristallerin üretimi konusunda çalışmış ancak bu yapıların ince film formu konusunda bir spekülasyon yapılmamıştır (Coughlan ve diğ., 2013). Diğer bir çalışmada Pan ve diğ. CuInS_2 filmlerin kimyasal banyo biriktirme tekniği ile galyum katkılanması konusunda çalışma yapmışlardır (Pan ve diğ., 2010). Yapılan bu çalışmada galyum katkılı filmlerin yasak bant aralığı 1,50-1,51 eV civarında hesaplanmış, taşıyıcı yoğunlukları ise $2,07 \times 10^{15}$ - $4,50 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ arasında değiştiği görülmüştür. Son olarak ise Kim ve diğ. sprej piroliz yöntemi ile $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ filmleri elde edip işlem sonrasında selenizasyon yaparak sıcaklık etkisi ile sülfür ve selenyum atomlarını yer değiştirmeyi amaçlamışlardır (Seong Yeon Kim ve Kim, 2012a).

Literatür araştırmalarımıza göre CuInGaS₂ filmlerin işlem sonrası reaktif olmayan tavlama işlemlerine rastlanmamıştır. Bu alışma ile literatürde ilk defa toksik gazlar kullanılmadan spreyl piroliz işlemi ile elde edilmiş CuInGaS₂ filmlerin spreyl piroliz işlemi sonrası konvansiyonel ve hızlı tavlama teknikleri ile ısıl işlem işlemleri gerçekleştirilmiş ve yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinde iyileştirmeler sağlanmıştır.

2.1.2 Deneysel yöntemler

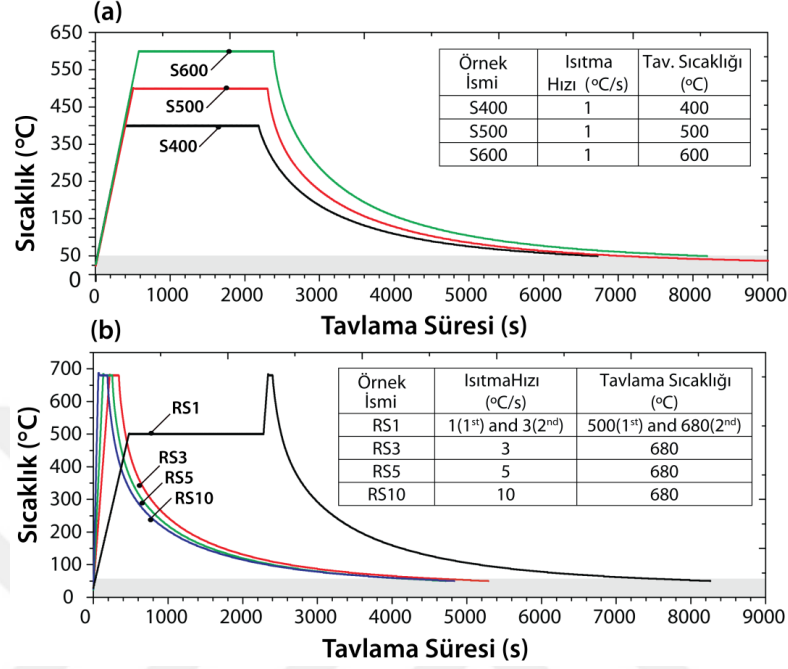
CuInGaS₂ filmler molibden kaplı soda kireç cam alt taşlar üzerine Şekil 1.6'da gösterilen spreyl piroliz cihazı ile kaplanmıştır. CuCl₂ (Sigma-Aldrich), InCl₃ (Acros Organics), GaCl₃ (Sigma-Aldrich) ve NH₂CSNH₂ (Sigma-Aldrich) sırasıyla bakır, indiyum, galyum ve sülfür kaynağı olarak kullanılmıştır. Çizelge 2.1 diğer önemli deneysel parametreler özetlenmektedir.

Çizelge 2.1 Standart CuInGaS₂ ince filmleri kaplayabilmek için kullanılan parametreler.

Kaplama Parametresi	Değer
Isıtıcı plaka sıcaklığı	300 °C
Çözelti besleme debisi	1,5 ml/dk.
Çözücü	75 % DDW + 25 % MeOH
Taşıyıcı gaz basıncı	4 MPa
Her bir kaplamada kullanılan çözelti yoğunluğu	0,51 ml/cm ²
1. tabaka spreyl çözeltisinde CuCl ₂ /InCl ₃ /GaCl ₃ /NH ₂ CSNH ₂ molariteleri	5,50/2,25/2,25/13,50 (mM)
2. tabaka spreyl çözeltisinde CuCl ₂ /InCl ₃ /GaCl ₃ /NH ₂ CSNH ₂ molariteleri	4,50/2,75/1,75/13,50 (mM)

Standart CuInGaS₂ ince film kaplama işlemi iki basamakta gerçekleştirilmiştir. İlk basamakta izelge 2.1'de de belirtildiği üzere bakır zengini çözelti kullanılmış ve film soğumaya bırakılmıştır. Bunun hemen akabinde ikinci tabaka kaplanıp tekrar oda sıcaklığına soğuması beklenilmiştir. Elde edilen filmlere Şekil 2.1'de gösterilen sıcaklık değişimlerinde ve ısıtma hızlarında konvansiyonel (yavaş ısıtma hızında uzun süreli işlem) ve hızlı tavlama (hızlı ısıtma ve kısa süreli işlem) prosedürleri uygulanmıştır. Bütün tavlama işlemleri Vaksis CVD-Handy/Tube RTA hızlı tavlama sisteminde 13 sccm azot gazı akışı sağlanarak yapılmıştır. Bahsi geçen tavlama fırını 10⁻⁵ Torr düzeylerine kadar vakumlama özeliğine sahip, halojen ısıtma ile 1100 °C'ye

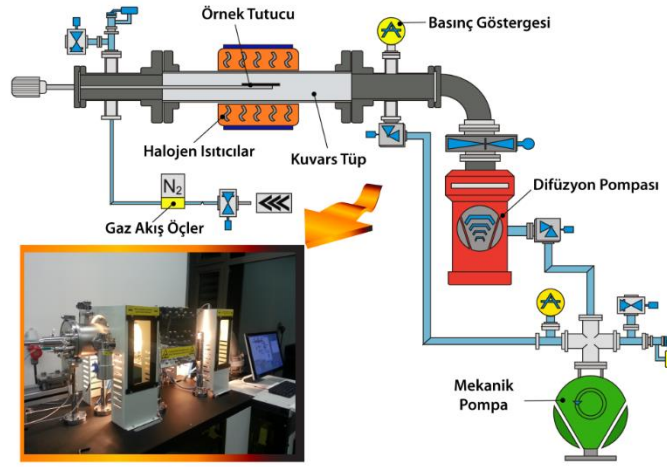
kadar 0-10 °C/s hızlarında işlem yapabilmeye kapasitesine sahiptir. Sisteme argon, azot ve hidrojen gaz akışı sağlanabilmektedir. Şekil 2.2 sistemin bileşenlerini şematik olarak göstermektedir.



Şekil 2.1 Hızlı tavlama fırınında filmlerin (a) konvansiyonel tavlama, (b) hızlı tavlama süreçlerinde kullanılan sıcaklık profillerinin zamanla değişimi. (Sıcaklık ölçümleri tavlama fırınına yerleştirilen örneğin yüzeyinden ısı çifti ile ölçülmüştür.)

Elde edilen filmlerin yüzey morfoloji görüntülemeleri ve kalınlık ölçümleri FEI, Quanta 200 FEG SEM mikroskobu ile yapılmıştır. EDS mikro analiz yöntemi elementel kompozisyonların ortaya çıkarılmasında kullanılmıştır. Ölçümlerin doğruluğunu artırabilmek adına EDS ölçümleri 3 farklı noktadan 300x300 μm^2 lik alanlardan yapılmıştır. Filmlerin kristal yapı doğrulamaları Panalytical X'pert Pro MPD XRD ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Raman spektroskopisi (Horiba Jobin Yvon Model: IHR550) ikincil fazların analizinde tercih edilen bir diğer yapısal karakterizasyon yöntemidir. Optik ölçümler soda kireç cam üzerine yapılan referans numuneler üzerinden yapılmıştır. Optik geçirgenlik ölçümleri 250-1100 nm dalga boyu aralığında Perkin-Elmer Lambda 45 UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Elektriksel direnç ve Hall etkisi ölçümleri için Lake Shore Hall etkisi sistemi kullanılmıştır. Hall örnekleri 7x7 mm² boyutlarında Van der Pauw (VdP) geometrisinde hazırlanmıştır. Kontaklar gümüş saçırma ile elde

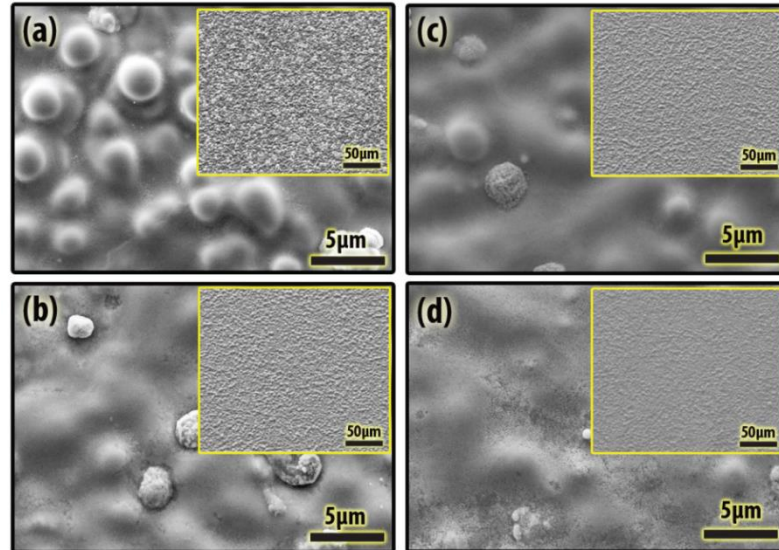
edilmiştir. Kontakların ohmik davranışları akım-potansiyel grafiklerinin lineer polarizasyonu ile doğrulanmıştır.



Şekil 2.2 Sprey piroliz yöntemi ile üretilen CuInGaS_2 filmlerin işlem sonrası tavlama işlemlerinde kullanılan hızlı tavlama fırınının şematik gösterimi ve fotoğrafı.

2.1.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

Şekil 2.3’de konvansiyonel olarak tavlanan örneklerden elde edilen SEM görüntüleri verilmiştir.



Şekil 2.3 (a) Tavlanamamış, (b) 400, (c) 500 ve (d) 600 °C de 30 dk. sürelerle tavllanmış CuInGaS_2 ince filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri.

Tavlama işlemi sonrasında filmlerin yüzeylerinde işlem sırasında oluşan topaklanmaların dağılım yoğunluğunun azaldığı saptanmıştır. Ayrıca üretilen tüm filmlerin yüzeyleri deliksiz ve çatlaksızdır. Bu durum konvansiyonel tavlama işleminin filmlerde bir deformasyona sebep olmadığına açık bir kanıttır.

CuInGaS₂ filmlerin CGI: Cu/(Ga+In) ve GGI: Ga/(Ga+In) oranlarını kontrol edebilmek adına yapılan EDS analizleri gerçekleştirilmiştir. Bu sonuçlara göre CGI ve GGI oranları konvansiyonel tavlama sonrasında artış göstermiştir (Çizelge 2.2). Optimal fotovoltaik performansın elde edildiği CGI ve GGI oranları literatürde CuInGaSe₂ bileşik yarıiletkeni için saptanmıştır (Jackson ve diğ., 2015; Mönig ve diğ., 2011; Repins ve diğ., 2008). Selenyumlu bileşikleri için en uygun oranlar CGI:0,80-0,92 ve GGI:0,30-0,35 olarak verilmektedir. Sülfürlü bileşiklerde de benzer metal oranlarının verimli olacağı düşünüldüğünde en uygun CGI ve GGI oranlarına yaklaşıldığı görülmüştür. Ancak tüm örneklerde Ga/(Ga+In) oranı literatüre oranla yüksek olduğunun söylenmesi gerekir.

Çizelge 2.2 Tavlanmış ve tavlansız CuInGaS₂ ince filmlerin EDS analizinden elde edilen elementel yüzdeler ve oranlar.

Örnek	C	O	Cl	Ga	S	In	Cu	GGI*	CGI**	SCIG***
Tavsız	3,68	7,54	1,22	11,15	40,53	13,73	20,63	0,45	0,83	0,89
S400	8,74	15,23	0	10,72	35,41	11,05	18,87	0,49	0,87	0,87
S500	4,23	14,47	0	9,75	37,45	11,87	24,10	0,45	1,11	0,82
S600	0	17,01	0	11,54	36,75	9,13	25,59	0,56	1,24	0,79

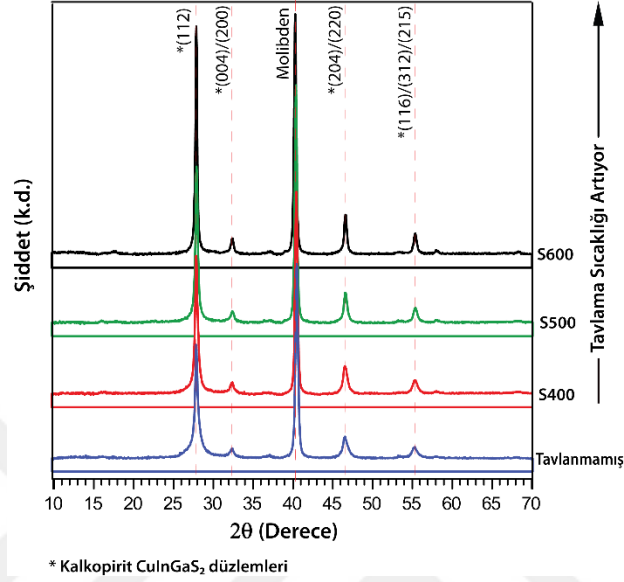
*GGI: Ga/(Ga+In), **CGI: Cu/(Ga+In) ve ***SCIG: S/(Cu+In+Ga)

Tavlamanın yapısal özellikler üzerine etkisi XRD analizi ile saptanmıştır (Şekil 2.4). 28,0, 31,1, 46,3 ve 54,1° (2θ) de görülen XRD pikleri sırayla CuInGaS₂ kristal yapısının (112), (004)/(002), (204)/(220) ve (116)/(312)/(215) yansımalarına atfedilebilir (Seong Yeon Kim ve Kim, 2012a). 40,5° (2θ)'de görülen keskin pik ise alt taştaki molibden ince filmde kaynaklanmaktadır (Zhou ve diğ., 2003).

Tavlama sıcaklığının artması ile 28,0° (2θ) de görülen XRD pikinin şiddeti artmıştır. Bu da kristal yapıdaki iyileşmeyi göstermektedir. Üretilen filmlerin ortalama kristalit boyutları Eşitlik 2.1'de verilen Scherrer formülü ile hesaplanmıştır (Patterson, 1939).

$$D = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

Burada D ortalama kristalit boyutunu, K şekil faktörünü, λ X-ışınının dalga boyunu, β en yüksek pik şiddeti veren pikin yarı şiddetindeki pik genişliğini, θ ise Bragg açısını ifade etmektedir. Bu tez çalışmalarında üretilen ince filmler için şekil faktörü 0,89 olarak kullanılmıştır.



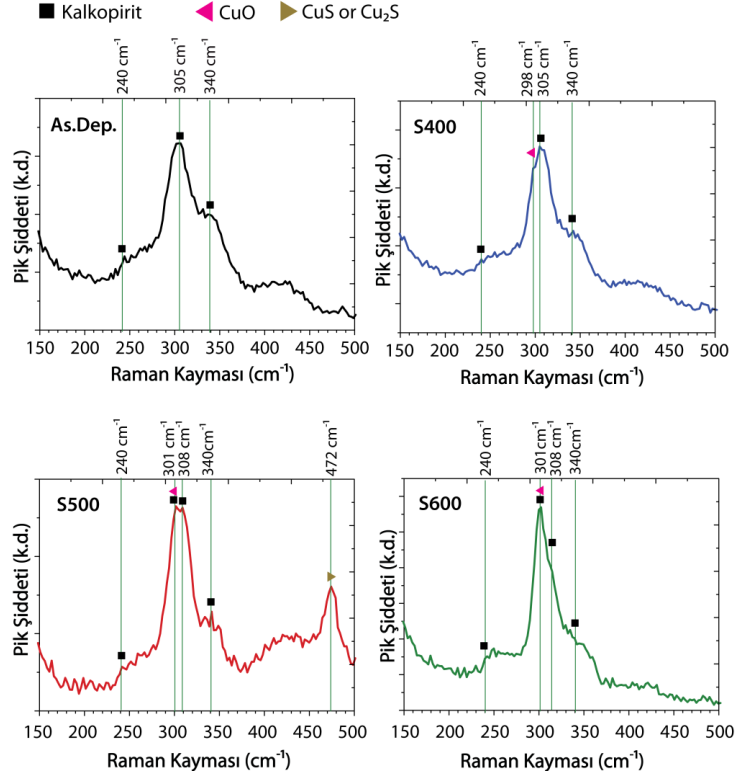
Şekil 2.4 Konvansiyonel olarak farklı sıcaklıklarda tavlanan CuInGaS_2 ince filmlerin XRD spektrası.

Eşitlik 2.1 kullanılarak hesaplanan kristal boyutları tavlama ile 16,0 nm den 31,7 nm'ye kadar yükselmiştir (Çizelge 2.3). Konvansiyonel tavlama işlemi bakır ve galyum elementlerinin yüzeye difüzyonunu hızlandırmakla birlikte kristal boyutunda iyileşmeye sebep olmuştur. Ayrıca Çizelge 2.3'de XRD verilerinden hesaplanan mikro-gerinim ve dislokasyon yoğunluğu verileri incelendiğinde tavlama sıcaklığının artması ile dislokasyon yoğunluğunun ve mikro-gerinimin azaldığı görülmektedir.

Çizelge 2.3 Tavllanmış ve tavlানmamış CuInGaS_2 ince filmlerin XRD analizinden hesaplanan yapısal özellikleri

Örnek İsmi	Ort. Kristalit Boyutu (nm)	Mikro-Gerinim: $[\varepsilon = \beta \cot \theta / 4]$	Dislokasyon Yoğunluğu (cm^{-2})	E_g (eV)	Mobilite (cm^2/Vs)
Tavsız	16,0	$8,87 \times 10^{-3}$	$3,91 \times 10^{11}$	1,40	1,6
S400	19,1	$7,41 \times 10^{-3}$	$2,74 \times 10^{11}$	1,36	5,9
S500	21,4	$6,60 \times 10^{-3}$	$2,18 \times 10^{11}$	1,46	6,3
S600	31,7	$4,46 \times 10^{-3}$	$1,00 \times 10^{11}$	1,49	30,9

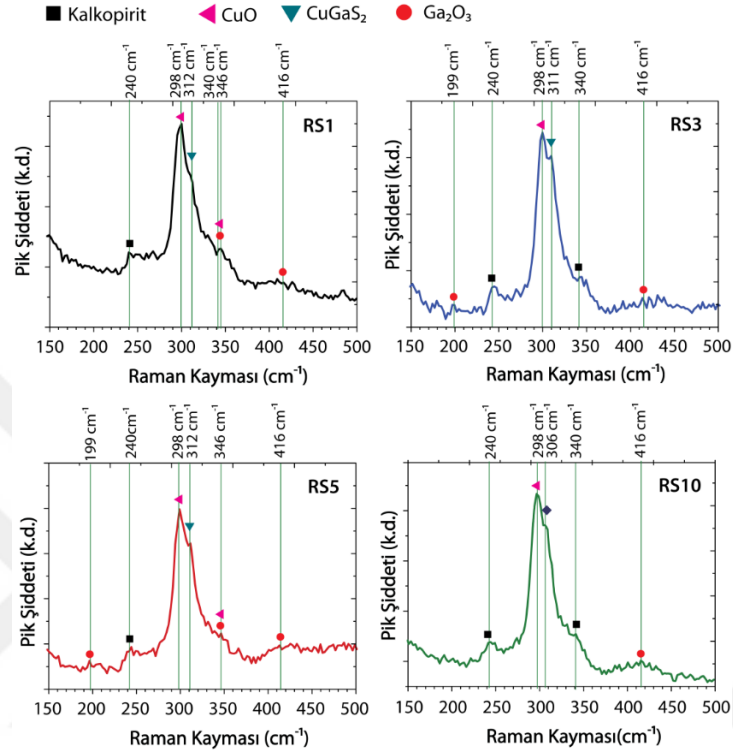
Kalkopirit yapının doğrulanması ve ikinci fazların analizi için Raman spektroskopisi tekniği kullanılmıştır (Şekil 2.5 ve Şekil 2.6). 240 ve 340 cm^{-1} 'de meydana gelen Raman kaymaları CH modunun E_{TO}^3 ve E_{LO}^1 sıralanmalarına karşılık gelmektedir (Koschel ve Bettini, 1975). 305 cm^{-1} 'de görülen Raman piki kalkopirit yapının CuAu moduna denk gelmektedir.



Şekil 2.5 Farklı sıcaklıklarda konvansiyonel olarak tavllanmış CuInGaS₂ ince filmlerin Raman spektrası.

Hızlı tavlama işlemleri ile daha belirgin hale gelen 298 cm^{-1} 'deki Raman kayması ise büyük bir ihtimalle CuO fazına denk gelmektedir. Bu bilgi EDS verileri ile birlikte analiz edildiğinde elementel yüzde olarak oksijen varlığının artması CuO fazının var olma ihtimalini artırmaktadır. Yapıda bulunması muhtemel diğer bir metal oksit fazı olan β -Ga₂O₃ ise 199, 347 ve 416 cm^{-1} pik pozisyonlarında sırasıyla A_{g3}, A_{g5} ve A_{g6} modları ile tespit edilmiştir (Giriya ve diğ., 2013). 312 cm^{-1} civarındaki pik ise büyük bir ihtimalle CuGaS₂ kalkopirit fazının A₁ titreşim moduna denk gelmektedir (Cha ve Jung, 2014) ki bu durum XRD verileri ile de doğrulanmıştır. CuGa₂ fazı için ise XRD grafikleri üzerinde oluşan piklerde bazı örtüşmeler gözlemlenmesine rağmen bu faz için Raman kayması tespit edilememiştir. Yapıda bulunan elementlerin yüksek

mobilitelerinden kaynaklı olan ikincil fazlar ise kimyasal dağlama işlemleri ile elimine edilebilmektedir. Kimyasal dağlama işlemleri güneş pili üretiminde birçok yöntemde neredeyse standart hale gelmiş bir uygulamadır (Müller ve diđ., 2006; Olejníček ve diđ., 2010).

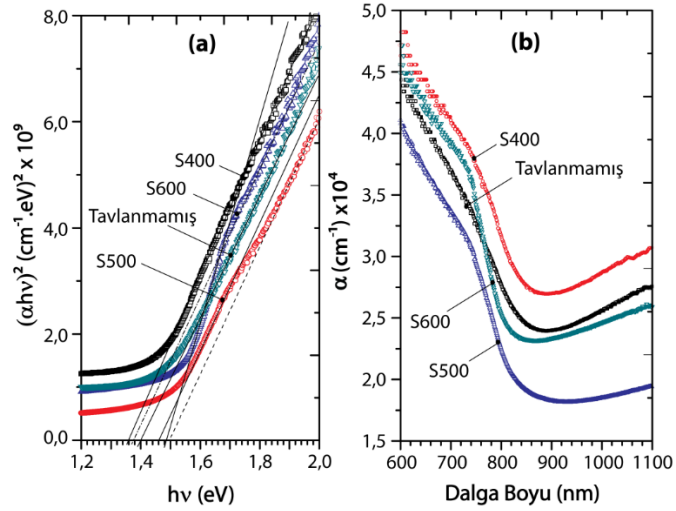


Şekil 2.6 Farklı koşullarda hızlı tavllanmış CuInGaS₂ ince filmlerin Raman spektrası.

Üretilen filmlerin yasak bant aralığı değerleri Tauc eşitliği ile hesaplanmıştır (Eşitlik 2.2).

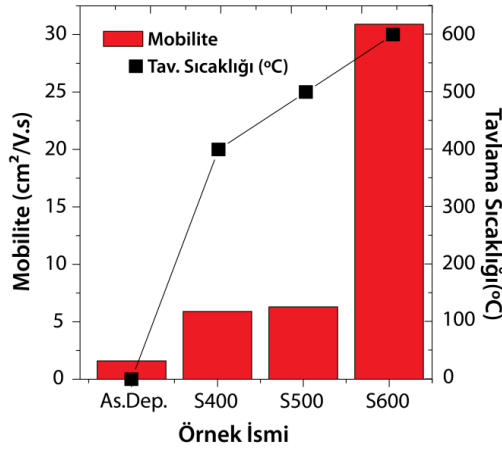
$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2.2)$$

Burada; α soğurma katsayısı, h Planck sabiti, ν frekans, A sabit, E_g yarıiletkenin yasak bant aralığı, n ise elektron geçiş türüne göre bir sabiti ifade eder. Direkt geçişli yarıiletkenler için n değeri $\frac{1}{2}$, dolaylı geçişli yarıiletkenler için ise 2 'dir (Tauc J, 1974). CuInS₂ filmlerin optik bant aralıkları $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinin lineer bölgesinde çizilen eğilim çizgisinin x-eksenini kestiği nokta dikkate alınarak hesaplanmıştır. Buna göre hesaplanan yasak bant aralığı (E_g) 1,40 eV'dan 1,49 eV'a kadar yükselmiştir (Şekil 2.7). Bu aralık fotovoltaik enerji çevrimi için ideal aralıkta olup tavlama sıcaklığının yapısal değişimlerden dolayı E_g üzerinde değişime sebep olduğu söylenebilir.



Şekil 2.7 Konvansiyonel olarak tavllanmış örnekler için (a) soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi, (b) $(\alpha hv)^2$ karşılık dalga boyu değişimi.

Elektriksel mobilitelerin belirlenmesi için Hall ölçümleri yapılmıştır. Bu ölçümlerde VdP geometrisi kullanılarak I-V ölçümlerindeki hatalar minimize edilmeye çalışılmıştır. Sprey piroliz yöntemi ile üretilen CuInGaS_2 filmlere uygulanan konvansiyonel tavlama işleminden önce ve sonra Hall mobiliteleri 1,7 ile 12,3 cm^2/Vs değerleri arasında değiştiği görülmüştür (Şekil 2.8).

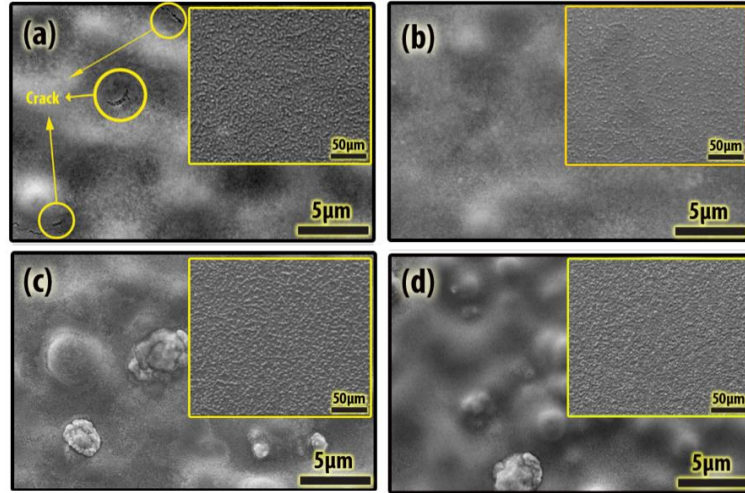


Şekil 2.8 CuInGaS_2 ince filmlerin konvansiyonel tavlama sonrasında mobiliteleri değerlerinin sıcaklık ile değişimi.

600 $^\circ\text{C}$ 'de tavlanan örnekler haricinde diğerlerinin mobiliteleri değerlerinin birbirine yakın olduğu düşünülecek olursa, soğurucu filmlerin elektriksel iletiminin optimize edilmesi için 600 $^\circ\text{C}$ alt taş sıcaklığının kritik olduğu söylenebilir. Bunların yanı sıra,

Çizelge 2.2’de de görüldüğü üzere 600 °C’lik tavlama işlemi sonrasında yapılan EDS analizlerinde karbon ve klor safsızlık elementlerinin bulunmadığı görülmüştür. Bu safsızlıkların ikincil fazları tetikleyerek elektriksel performansın düşmesine sebep olduğu bilinmektedir. Ancak oksitli yarıiletkenlerin mobilitelerinin yüksek olduğu göz önüne alındığında tavlama sıcaklığının artması ile yapıdaki oksijen elementinin yüzdesel olarak artışı yarıiletkenin mobilite değerlerini artırmıştır.

Hızlı tavlama işlemi literatürde özellikle silisyum bazlı yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesinde kullanılmaktadır. Konvansiyonel tavlama işlemine göre hedeflenen sıcaklıklara çok daha kısa sürelerde çıkılmasından dolayı bu yöntem zaman ve maliyet açısından etkindir. Konvansiyonel tavlama işleminde 600 °C’nin daha iyi sonuçlar vermesi ve hızlı tavlama ile cam alt taş ve filme zarar vermeden ulaşabileceğimiz üst limitin 680 °C olduğunu saptadıktan sonra örneklerimizi azot ortamında 1×10^{-5} Torr basınç değerinde bu sıcaklıkta hızlı tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemin etkilerinin anlaşılması için dört kontrol deneyi yapılmış ve kullanılan parametreler Şekil 2.1’de özetlenmiştir. Hızlı tavlama işleminden sonra yapılan SEM analizinde yüzey morfolojisinin ciddi ölçüde değişmediği ancak tavlama sonucu daha pürüzsüz yüzeylerin oluştuğu saptanmıştır (Şekil 2.9).



Şekil 2.9 (a) 10, (b) 5 ve (c) 3 °C/s ısıtma hızları ve (d) AS300 ısıtma profili ile yapılan tavlama işleminden sonra CuInGaS₂ ince filmlerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri.

10 °C/s tavlama hızında hızlı ısıtmanın sebep olduğu ısıl şok film yüzeyinde çatlak oluşumuna sebep olmuştur (Şekil 2.9). Çatlakların geniş alanlardan alınan SEM görüntülerinde yüzeyin tamamında belirli aralıklarla dağıldığı tespit edilmiştir. Bu durum 5 °C/s ısıtma hızından daha hızlı ısıtma hızlarının mevcut örnekler için uygun olmadığını düşündürmektedir.

EDS analizinden elde edilen elementel değişim Çizelge 2.4’de verilmiştir. Bu analizden elde edilen sonuçlara göre tavlama süresinin bakır difüzyonunda daha etkili olduğu, tavlama sıcaklığına çıkış hızının ise galyum difüzyonunu daha baskın bir şekilde tetiklediği anlaşılmıştır. Tüm örneklerimiz için CGI oranı verimli fotovoltalıklar raporu edilen bölgenin sınırlara yakınken GGI oranı bu limitlerin dışında kalmıştır. Bu çalışmada sistematik deneyler yapabilmek adına sabit derişimlerde başlangıç kimyasalları ile çalışılmıştır. İstenilen uygun değerlere ulaşabilmek için başlangıç kimyasalların derişimleri optimize edilmelidir. Bunların yanı sıra, klor kirliliği % 1’in altındayken, karbon ve oksijen kirliliklerinde tavlama işlemi ile artış olmuştur. Oksijen artışının sebebi galyumun yüzeye difüz olmasıyla birlikte Ga₂O₃ gibi ikincil fazların oluşumunun tetiklenmesi olarak düşünülmektedir. Ga₂O₃ fazının oluşmasında muhtemel sebeplerden birisi de hızlı tavlama işlemi ile kristal yapıda meydana gelen boşluk kusurlarının proses esnasında reaksiyon hacminde bulunan oksijen atomları tarafından işgal edilmesi ile ya da örneklerin atmosfere çıkarılmasıyla meydana gelebilmektedir.

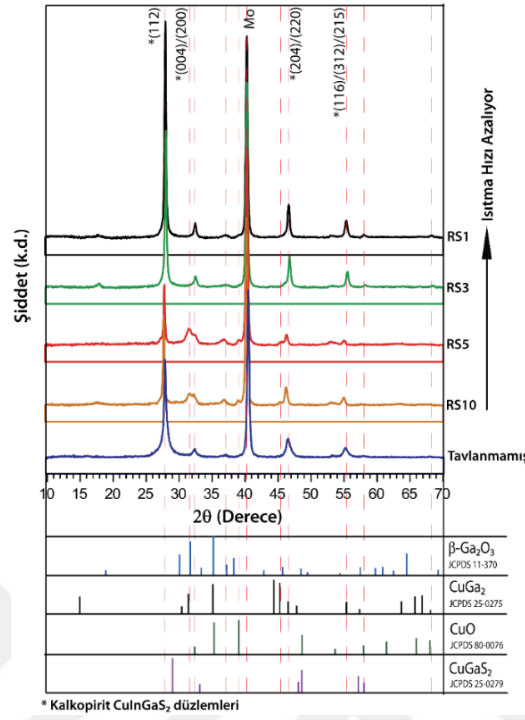
Çizelge 2.4 Hızlı tavlama işlemine tabi tutulan CuInGaS₂ ince filmlerin EDS analizinden elde edilen elementel yüzdeleri.

Örnek	C	O	Cl	Ga	S	In	Cu	*GGI	**CGI	***SCIG
Tavsız	3,68	7,54	1,22	11,15	40,53	13,73	20,63	0,45	0,83	0,47
RS1	5,53	14,05	0,00	9,59	37,13	9,96	23,74	0,49	1,21	0,46
RS3	6,18	16,13	0,55	15,26	30,55	7,86	20,29	0,66	0,88	0,41
RS5	10,36	38,47	0,25	13,40	17,61	6,75	13,16	0,66	0,65	0,35
RS10	8,61	43,74	0,44	9,35	17,03	6,12	13,32	0,60	0,86	0,37

*GGI: $Ga/(Ga+In)$, **CGI: $Cu/(Ga+In)$ ve ***SCIG: $S/(Cu+In+Ga)$

Şekil 2.10’da hızlı tavlama işleminden sonra CuInGaS₂ ince filmlerin XRD spektralleri görülmektedir. Ana pikler 28 ve 46° (2θ) de görülmüştür ve bunlar CuInGaS₂’ün (112) ve (204)/(200) düzlemlerinden gelen yansımalar olarak kabul edilebilir. Bunun dışında yine 40° (2θ) civarında görülen pik molibdene aittir. Özellikle 5 ve 10 °C/s hızla tavlanan örneklerde 30, 31, 36 ve 44° (2θ) civarında piklerin oluşumuna rastlanılmıştır.

Bu pikler β -Ga₂O₃ kristal yapısının XRD pikleri ile örtüşmektedir (ICDD-PDF #00-43-1012).



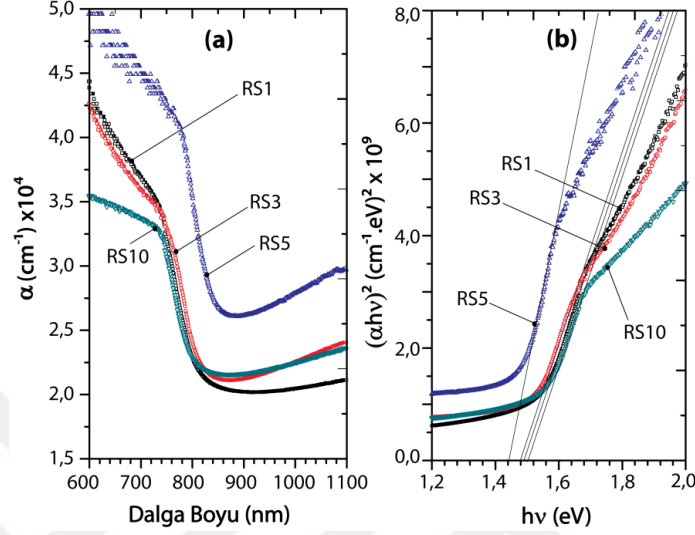
Şekil 2.10 Farklı koşullarda hızlı tavllanmış CuInGaS₂ ince filmlerin XRD spektrası.

XRD spektrasından elde edilen veriler kullanılarak hesaplanan tane büyüklüğü, dislokasyon yoğunluğu ve mikro-gerinim verileri Çizelge 2.5’de verilmiştir. Bu verilere göre tavlama hızının artması ile tane boyutu da artmıştır. Bu çalışmada elde edilen maksimum kristalit boyutu 37,2 nm’dir. Ayrıca kristalit boyutunun artması ile dislokasyon yoğunluğu ve mikro-gerinim değerleri azalmıştır. 10 °C/s de görülen artışın ise film yüzeyinde oluşan çatlaklardan dolayı meydana gelen mekanik gerilimden kaynaklandığı düşünülmektedir.

Çizelge 2.5 Hızlı tavllanmış CuInGaS₂ ince filmlerin XRD analizinden hesaplanan yapısal özellikleri

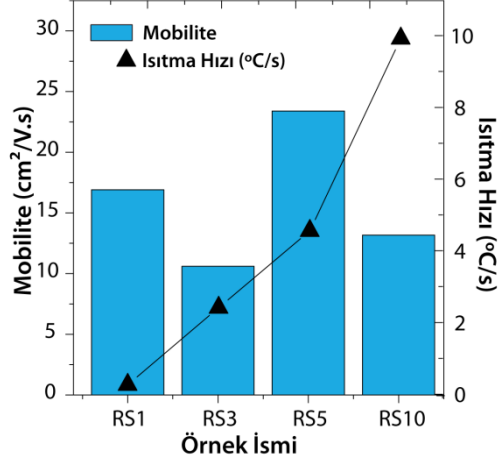
Örnek İsmi	Ort. Kristalit Boyutu (nm)	Mikro-Gerinim: $[\varepsilon = \beta \cot \theta / 4]$	Dislokasyon Yoğunluğu (cm ⁻²)	E _g (eV)	Mobilite (cm ² /Vs)
RS1	35,1	4,02x10 ⁻³	8,12x10 ¹⁰	1,50	16,59
RS3	35,6	3,96x10 ⁻³	7,89x10 ¹⁰	1,47	10,57
RS5	37,2	3,81x10 ⁻³	7,23x10 ¹⁰	1,45	23,91
RS10	35,2	4,05x10 ⁻³	8,07x10 ¹⁰	1,51	13,21

Şekil 2.11’de verilen $(\alpha h\nu)^2$ karşılık dalga boyu değişimi analizine göre, E_g değerinin RTA ısıtma hızına paralel olarak arttığı gözlemlenmiştir (Çizelge 2.5). Bunun ötesinde hesaplanan E_g değerleri konvansiyonel tavlama yöntemi ile elde edilenlerden daha büyüktür. Bu durum RTA ile değişen stokiyometri değişiklikleri ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 2.11 Hızlı tavllanmış örnekler için (a) soğurma katsayısının foton enerjisi ile değişimi, (b) $(\alpha h\nu)^2$ karşılık dalga boyu değişimi.

Hall ölçümlerinden alınan sonuçlar doğrultusunda $5\text{ }^\circ\text{C/s}$ ısıtma hızıyla tavlanan örneklerin en yüksek mobiliteye sahip olduğu görülmüştür (Şekil 2.12). $10\text{ }^\circ\text{C/s}$ ısıtma hızı ile tavlanan örneklerde meydana gelen çatlakların film sürekliliğini bozduğu ve bu sebeple yük iletiminde ve dolayısıyla mobilitede düşmelere sebep olduğu düşünülebilir. RS5 örneği S600 örneğine göre daha büyük kristallitlere sahip olmasına rağmen daha düşük mobiliteye sahip olması hızlı tavlama ile yapıda daha fazla oksit içeren ikincil fazların meydana gelmesi ile ilişkilendirilebilir. Daha önce benzer bir durum Hsieh ve diğ. tarafından çinko sülfoksit filmlerin oksijen ortamında tavlandıktan sonra yapıdaki oksijen varlığının artışına paralel olarak mobilitede düşmelere sebep olduğu gözlemlenmiştir (Hsieh ve diğ., 2014). Bunun ötesinde filmlerin yapısındaki CGI ve SCIG oranlarının düşük olması ortalama kristalit boyutunu küçültücü yönde etki eder ve uygun yasak bant aralığından uzaklaşılmasına sebep olur (Dzionk ve diğ., 1997; Krunks ve diğ., 2001; Sun ve diğ., 2010). Tüm bu sonuçlar üretilen soğurucu tabakaların stokiyometrisinin mobilitelerinde belirleyici bir rolünün olduğunu göstermektedir.



Şekil 2.12. Farklı hızlı tavlama işlemlerinden sonra CuInGaS₂ ince filmlerin mobilite değerleri.

2.2 İndiyum Sülfür İnce Film Tampon Tabakalara Gümüş Katkılanması

2.2.1 Giriş

Sprey piroliz yöntemi ile metal oksitler, kalkopirit bileşikler gibi yapıların yanında geniş yasak bant aralıklarına sahip yarıiletkenlerin kaplanması da mümkündür. Tez çalışmasında III-VI grubu elementlerinden oluşan ve ikili bir bileşik olan In₂S₃ tampon tabaka olarak kullanılmıştır. In₂S₃ filmler yüksek optik geçirgenliği, kararlı yapısı, aydınlık altındaki yüksek elektriksel iletkenliği ve 2,0-3,7 eV arasında değişen yasak bölge yasak bant aralığı sebebi ile ince film güneş pili uygulamaları için çok uygun bir tampon tabaka adaydır (Barreau ve diğ., 2009; Nomura ve diğ., 1991). In₂S₃ tampon tabakalar kullanılarak üretilen ince film fotovoltaik aygıtlarda en yüksek verim % 16,4 ile elde edilmiş olup bu çalışmada kaplama tekniği olarak atomik tabaka biriktirme tekniği (ALD) kullanılmıştır (Spiering ve diğ., 2003). Bu bağlamda In₂S₃ tampon tabakaların sprej piroliz yöntemi ile üretimi ve optimizasyonu dikkate değer bir konu olarak görünmektedir. Bu motivasyonla literatürde birçok araştırmacı kalkopirit ince film güneş pillerinde sprej piroliz ile üretilen In₂S₃ tampon tabakalarını çalışmışlardır (Buecheler ve diğ., 2009; Calixto-Rodriguez ve diğ., 2005; Otto ve diğ., 2011). Ancak In₂S₃ filmlerin katkılanması ile ilgili literatürde çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır. In₂S₃ filmlerin katkılanmasında asıl amaç elektriksel direnci düşürmek ve aygıt yapısında kısa devre akımını (J_{sc}) arttırmaktır. Daha önce yapılan çalışmalarda

da In_2S_3 yapısına metal atomları katkıldığında tetrahedral yapı içerisinde boş olan kafes bölgelerine metal atomlarının kristal yapıyı bozmadan yerleşebildiği gözlemlenmiştir (Mathew ve diğ., 2006). Mathew ve diğ. yakın zamanda yaptığı bir diğer çalışmada ise In_2S_3 yapısına işlem esnasında kalay katkılama ile elektriksel direnç artışı ve buna paralel olarak da foto hassasiyette (PS) artış gözlemlenmiştir (Mathew ve diğ., 2010). Son olarak John ve diğ. yaptıkları bir diğer çalışmada kaplanmış olan filmlerin üzerine ısı buharlaştırma tekniği ile 50 nm'den daha ince gümüş film kaplayarak ve bu filmi 200 °C'de tavlarken % 9,5 verimli güneş pilleri üretmişlerdir (T. T. John ve diğ., 2005). Ancak bilgimiz dâhilinde daha önce spreylendirilmiş In_2S_3 filmlerin işlem esnasında gümüş katkılanması çalışılmamış bir konudur.

2.2.2 Deneysel yöntemler

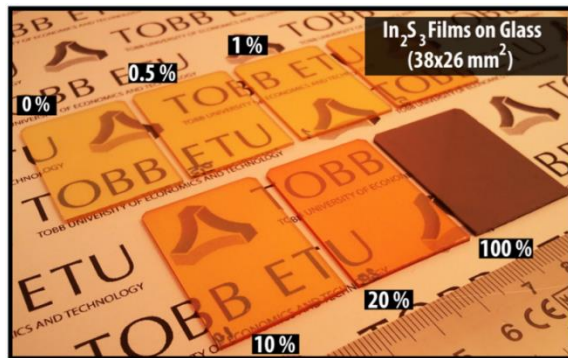
In_2S_3 filmler soda kireç cam alt taşlar üzerine Şekil 1.6'da gösterilen spreylendirme cihazı ile art arda iki ayrı 15 pasoluk kaplama ile üretilmiştir. InCl_3 (Acros Organics) ve NH_2CSNH_2 (Sigma-Aldrich) sırasıyla indiyum ve sülfür kaynağı olarak kullanılmıştır. Çizelge 2.6 diğer önemli deneysel parametreleri özetlemektedir. Elde edilen filmlerin yüzey morfoloji görüntülemeleri ve kalınlık ölçümleri FEI, Quanta 200 FEG SEM taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. EDS mikro analiz yöntemi elementel kompozisyonların ortaya çıkarılmasında kullanılmıştır. Filmlerin kristal yapı doğrulamaları Panalytical X'pert Pro MPD XRD (CuK_α , $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Raman spektroskopisi (Horiba Jobin Yvon Model: IHR550) ikincil fazların analizinde tercih edilen bir diğer yapısal karakterizasyon yöntemidir. Optik geçirgenlik ölçümleri 250-1100 nm dalga boyu aralığında Perkin Elmer 600 S UV-VIS spektrofotometresi kullanılarak yapılmıştır. Elektriksel direnç ve Hall etkisi ölçümleri için Lake Shore Hall etkisi sistemi kullanılmıştır. Hall örnekleri $5 \times 5 \text{ mm}^2$ boyutlarında VdP geometrisinde hazırlanmıştır. Kontaklar gümüş pasta ile elde edilmiştir. Kontakların ohmik davranışları akım-potansiyel grafiklerinin lineer polarizasyonu ile doğrulanmıştır.

Çizelge 2.6 Standart In_2S_3 filmleri elde edebilmek için kullanılan deneysel parametreler.

Kaplama Parametresi	Değer
Isıtıcı plaka sıcaklığı	300 °C
Çözelti besleme debisi	1,0 ml/dk.
Çözücü	% 50 DDW + % 50 MeOH
Taşıyıcı gaz basıncı	4 MPa
Her bir kaplamada kullanılan çözelti yoğunluğu	4,29+4,29 ml/m ²
Çözeltideki $[\text{In}^{3+}]$ ve $[\text{S}^{2-}]$ derişimleri	10 ve 80 mM
Çözeltinin pH değeri	3,66-3,93

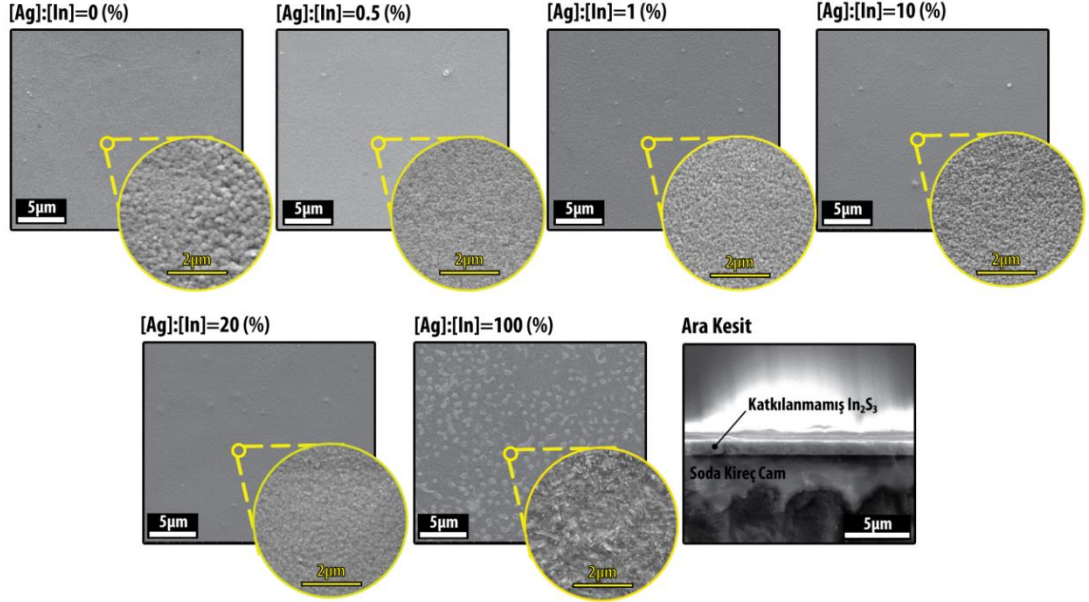
2.2.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

Bu bölümde, soğurucu tabakanın optimizasyonunun yanı sıra hetero eklemlerin rektifikasyon değerlerinin artırılması için ayrıca In_2S_3 filmlerin dirençlerinin düşürülmesi ve foto hassasiyetlerinin artırılması çalışılmıştır. Bu motivasyonla ve literatürde daha önce raporlanan çalışmalar ışığında In_2S_3 ince filmlere kontrollü miktarlarda gümüş eklemesi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada indiyum kaynağı olarak kullanılan indiyum klorür tuzunun miktarı sabit tutulurken gümüş kaynağı olarak kullanılan gümüş asetat miktarı indiyum klorürün % 0,5-100'ü arasında değiştirilmiştir. % 100 gümüş eklenen örnekler AgInS_2 yapısına doğru geçişi görmek adına kontrol örneği olarak kullanılmıştır. AgInS_2 kalkopirit yapısı yüksek soğurma katsayısı ile tampon tabaka olarak değil daha çok soğurucu tabaka olarak kullanılmaya müsaittir. Gümüş katkısı ise molarite oranları şeklinde, $[\text{Ag}^+]:[\text{In}^{3+}]$ olarak verilmiştir. Şekil 2.13'de hazırlanan gümüş katkılı In_2S_3 ince filmlerin fotoğrafı verilmiştir. Bu fotoğraftan da anlaşıldığı üzere gümüş miktarının artması ile filmlerin rengi açık sarıdan turuncuya ve en sonunda koyu kızıla dönmüştür.



Şekil 2.13 Farklı oranlarda gümüş katkılanan In_2S_3 ince filmlerin fotoğrafı.

Şekil 2.14’de ise hazırlanan filmlerin SEM görüntüleri verilmiştir. Bu görüntüden de anlaşılacağı üzere tüm örnekler homojendir ve çatlak, boşluk gibi kusurlar oluşmamıştır. Ayrıca gümüş oranının artması ile yüzeyde nano boyutta çubuksu yapıların oluştuğu görülmüştür. Bunların yanı sıra yüksek büyütmelerdeki SEM görüntülerinden tüm örneklerin nano kristal yapıda olduğu anlaşılmaktadır.



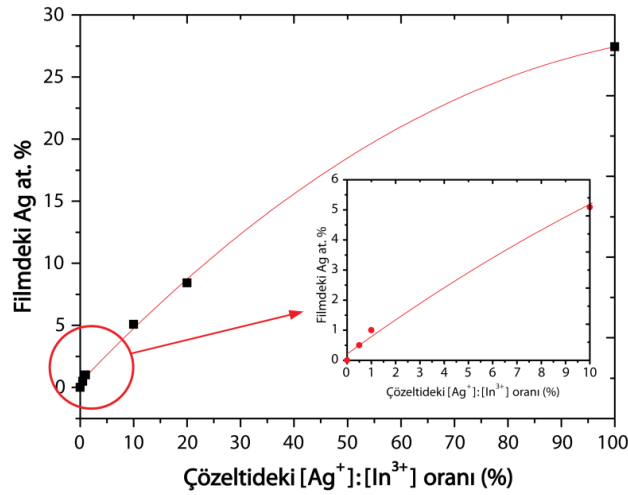
Şekil 2.14 Farklı oranlarda gümüş katkılanan In_2S_3 ince filmlerin SEM görüntüleri

Kesit alanı SEM görüntülerinden filmlerin kalınlıkları tayin edilmiş ve ortalama değerler Çizelge 3.7’de verilmiştir. Bu çizelgeye göre çözelti içindeki gümüş oranının artması film kalınlığının da artmasına sebep olmuştur.

Çizelge 2.7 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 ince filmlerin 15 kV hızlandırma voltajında ve $300 \times 300 \mu m^2$ alandan elde edilmiş EDS analizi sonuçları.

Çözeltide [Ag ⁺]:[In ³⁺] Konsantrasyonu	In (At %)	Ag (At %)	S (At %)	Cl (At %)	Film Yapısında (Ag+In)/S	Film Kalınlığı (nm)
Katkısız	37,56	0,00	52,38	10,06	0,72	475
0.5:100	37,76	0,50	51,88	9,86	0,74	452
1:100	35,92	1,00	54,14	8,93	0,68	461
10:100	33,57	5,09	51,35	9,99	0,75	469
20:100	32,69	8,43	47,43	11,46	0,87	551
100:100	22,04	27,43	50,15	0,38	0,99	906

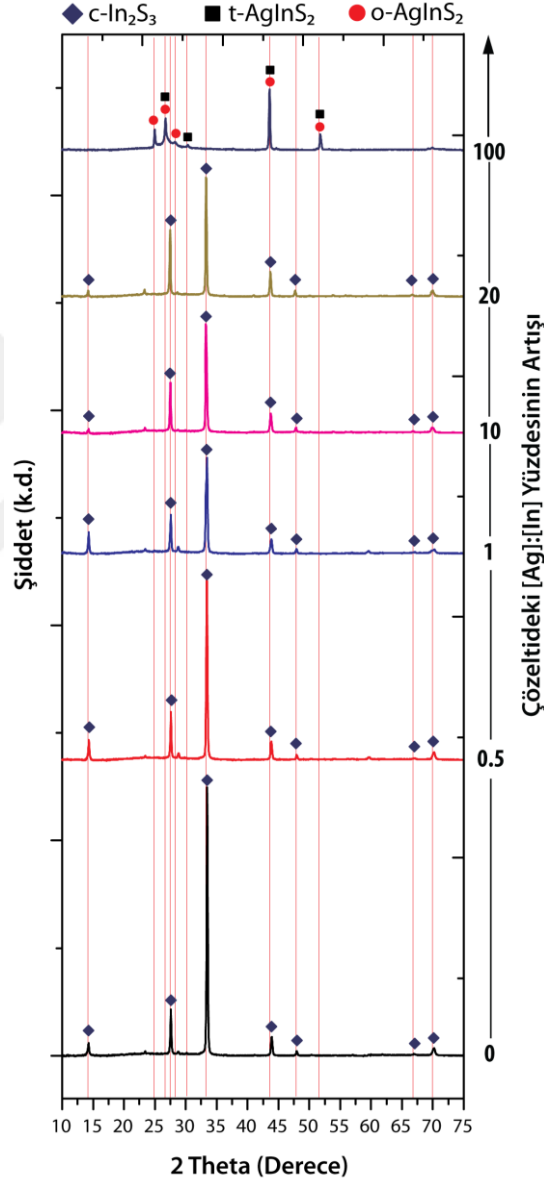
EDS analizlerine göre beklendiği üzere çözeltideki gümüş oranının artması filmlerdeki gümüş miktarının da belirli oranda artmasına sebep olmuştur. Şekil 2.15 bu değişimi göstermektedir. Daha kesin molekülerite verisine sahip olmak için EDS sonuçlarından (Ag+In)/S oranı hesaplanmıştır (Çizelge 2.7). AgInS₂ kristali için (Ag+In)/S oranının 1 olması gerekmektedir. Gümüş eklenmesi ile bazı dalgalanmalar olmakla birlikte (% 1'lik örnekte) genel olarak çözeltideki gümüş oranının artması ile filmlerdeki (Ag+In)/S oranı da artmıştır. Bu da sprej piroliz yöntemi ile katkılamanın başarılı bir şekilde gerçekleştirildiğinin göstergelerindedir. Bunun yanı sıra örneklerde % 11,46'ya kadar klor kirliliği bulunmuştur. Bu da indiyum kaynağı olarak indiyum klorür kullanılmasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 2.15 Çözeltideki gümüş yüzdesinin değişimi ile filmlerdeki gümüş yüzdesinin EDS analizinden elde edilen verilere göre değişimi.

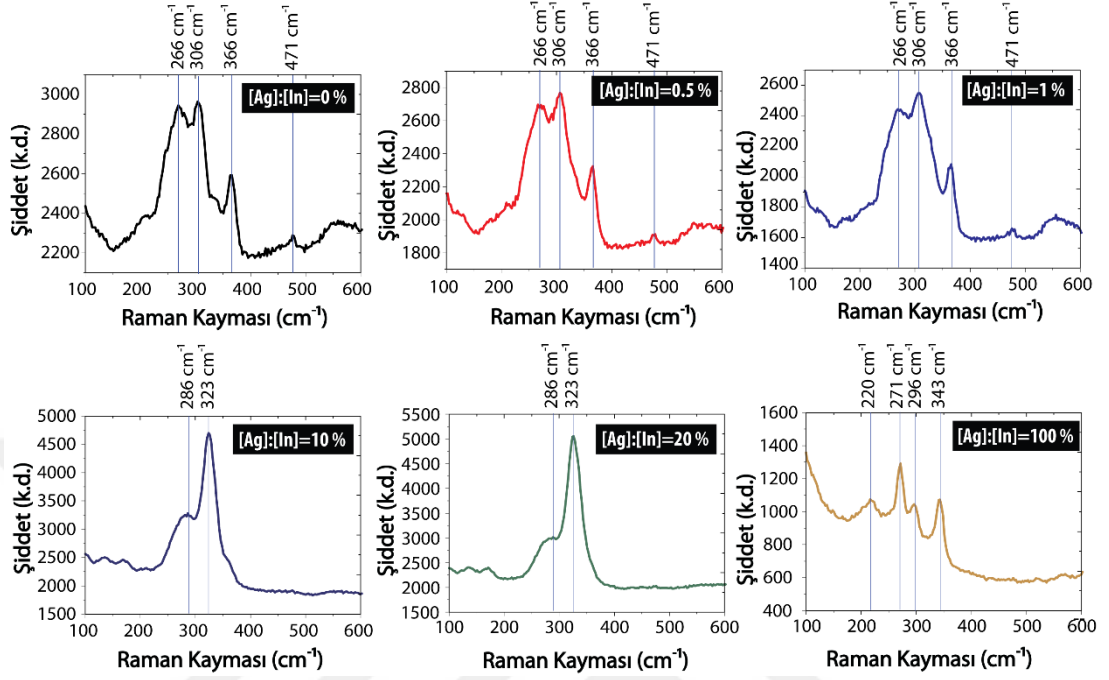
Tüm filmlerin kristal yapıları XRD analizi ile teyit edilmiştir. Şekil 2.16'de farklı gümüş miktarlarında katkılanan In₂S₃ ince filmlerin XRD spektralleri görülmektedir. Şekil 2.16'da görüldüğü üzere % 100 gümüş katkılı örnek haricinde diğer örneklerde ana faz kübik β -In₂S₃ (JCPDS Card No. 32-456) fazıdır. Gümüş katkılanmamış örneğin (200) yönünde 33° de (20) kristallendiği saptanmıştır. Bu pikin şiddeti gümüş katkılanması ile azalmıştır. % 100 lük örnekte ise 33° de (20) pik görülmemiştir. İkinci en yüksek pik şiddeti 28° (20)'de saptanmıştır. Bu pik (311) kübik β -In₂S₃ veya ortorombik AgInS₂ fazlarına ait olabilir. Gümüş miktarının artması ile özellikle % 10'dan sonra, bu pikin şiddetinde azalma görülmüştür. Benzer şekilde 14 ve 48° (20) civarında görülen piklerin de şiddetleri gümüş oranının artması ile azalmıştır. % 100 gümüş içeren örnekte ise 25, 27, 29 ve 52° (20) civarında yeni pikler saptanmıştır.

Literatürde bu piklerin ortorombik AgInS_2 fazına ait olduğu raporlanmaktadır (Teny Theresa John ve diğ., 2005) Bunlara ek olarak % 100 gümüş katkılanmış olan örnekte en şiddetli pik 44° (2θ)’de görülmüştür. Tüm bu sonuçlar ışığında % 100 gümüş katkılanması ile kübik $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yapının AgInS_2 fazına dönüştüğü sonucuna varılmıştır. XRD piklerinden hesaplanan ortalama kristal boyutu Çizelge 2.8’de verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere tüm örnekler nano kristal olup, kristal boyutu 50 nm civarındadır.



Şekil 2.16 Farklı gümüş miktarlarında katkılanan In_2S_3 ince filmlerin XRD spektralleri.

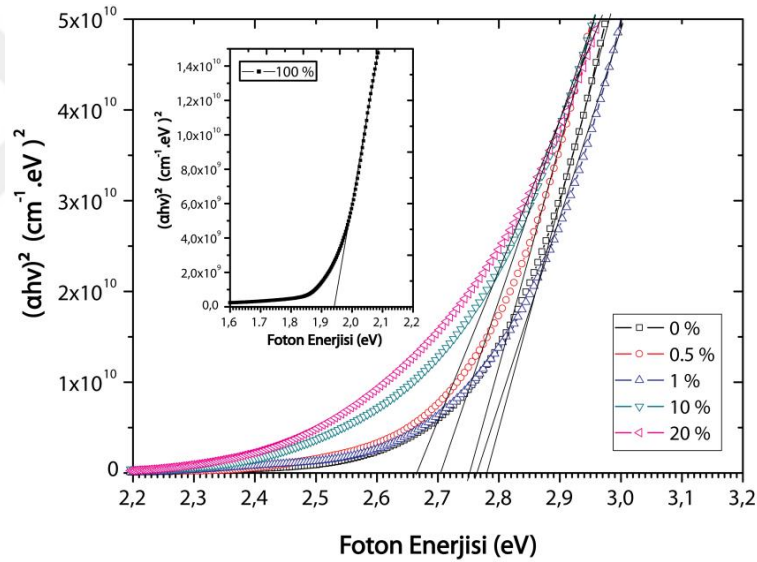
Gümüş katkılı In_2S_3 ince filmlerin yapısal özellikleri Raman analizi ile de teyit edilmiştir. Şekil 2.17’de sprej piroliz ile büyütülmüş ve gümüş katkılanmış örneklerin Raman aktif modları görülmektedir.



Şekil 2.17 Sprej piroliz ile kaplanarak gümüş katkılanmış örneklerin Raman aktif modları.

Nano kristalin yapıdan ötürü tüm örneklerin Raman pikleri geniştir. Ayrıca % 1 gümüş oranından sonra Raman modlarının değiştiği saptanmıştır. % 100’lük örnekte ise tamamen farklı dalga numaralarında Raman aktif modlar elde edilmiştir. Bu modlardan 266, 306, 323 ve 366 cm^{-1} ’de saptanan piklerin $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yapıya ait olduğu bilinmektedir (Fu ve diğ., 2010; Laurencic ve diğ., 2011). 306 cm^{-1} ’deki mod A_1 simetrisine, 323 cm^{-1} ’deki Raman aktif modun ise Ag_2 ye ait olduğu bilinmektedir (Lugo ve diğ., 2012). 471 cm^{-1} ’deki mod, % 0, 0,5 ve 1,0’de elde edilen pikler ise S_6 elementel sülfürün S-S moduna ait olduğu bilinmektedir (Gasanly ve diğ., 1999). Elementel sülfür ayrıca 150 ve 220 cm^{-1} civarında pike sahiptir (Meyer, 2002). Bu pikler örneklerimizde çok belirgin olmamakla birlikte örneklerimiz için elementel sülfürün varlığından söz etmek mümkündür (Çizelge 2.7). Ayrıca EDS analizi de örneklerimizin sülfür zengini olduğunu teyit etmiştir. % 10’luk gümüş katkılanmasından sonra 471 cm^{-1} ’deki modun kaybolduğu saptanmıştır. Bu da EDS analizinden elde edilen ve Çizelge 2.7’de verilen (Ag+In)/S oranının özellikle % 10’dan sonra artması ile örtüşmektedir. Başka bir deyişle, örneklerdeki sülfür miktarı

yapıya gümüş eklenmesiyle düşmüştür. Bu da gümüş oranının artması ile daha fazla serbest sülfürün gümüşe bağlanarak AgInS_2 yapısının oluştuğunu ispatlamaktadır. % 10 ve 20'lik örneklerde 296 cm^{-1} civarında gözlenen pik ise Ag_2CO_3 yapısına ait olduğu düşünülebilir (Lin ve diğ., 2007). Bu ikincil fazın gümüş kaynağı olarak çözelti içinde gümüş asetatın kullanılmasından kaynaklanması oldukça muhtemeldir. Bu pikin varlığı farklı ikincil fazların oluşabileceğini düşündürmektedir. Muhtemel ikincil fazlar Ag_2S ve AgCl 'dür. % 100 lük örnekte 220 cm^{-1} 'de görülen pik Ag_2S ikincil fazına ait olabilir (Martina ve diğ., 2013). Ag_2S 'ün XRD pikleri $27,5, 33,3, 43,7, 59,2^\circ$ (2θ)'de bulunmakta olup bu pikler $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ile çakışmaktadır. Diğer muhtemel ikincil faz AgCl olup EDS sonuçlarında elde edilen klor bu fazdan kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak bu yapının da XRD pikleri, örneğin $28, 33, 46^\circ$ (2θ), $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ile çakışmaktadır.



Şekil 2.18 Gümüş katkılı örneklerin $(\alpha h\nu)^2 - hv$ spektrası.

Şekil 2.18 gümüş katkılı örneklerin $(\alpha h\nu)^2 - hv$ spektrasını göstermektedir. Beklenildiği üzere gümüş miktarının artması ile ışık geçirgenliği azalmıştır. UV-VIS verilerinden elde edilen E_g değerleri gümüş katkılama ile düşmüş, en düşük değere ise % 100 katkılama ile ulaşılmıştır (Çizelge 2.8). % 100'lük örneğin E_g değeri $1,94 \text{ eV}$ 'dur. % 100 lük örnek haricinde diğer tüm örneklerin optik geçirgenlikleri ve yasak bölge enerji aralıkları güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılmaya oldukça elverişlidir.

Gümüş katkılı β - In_2S_3 ince filmlerin foto hassasiyet değerleri Eşitlik 2.3 ile hesaplanmıştır.

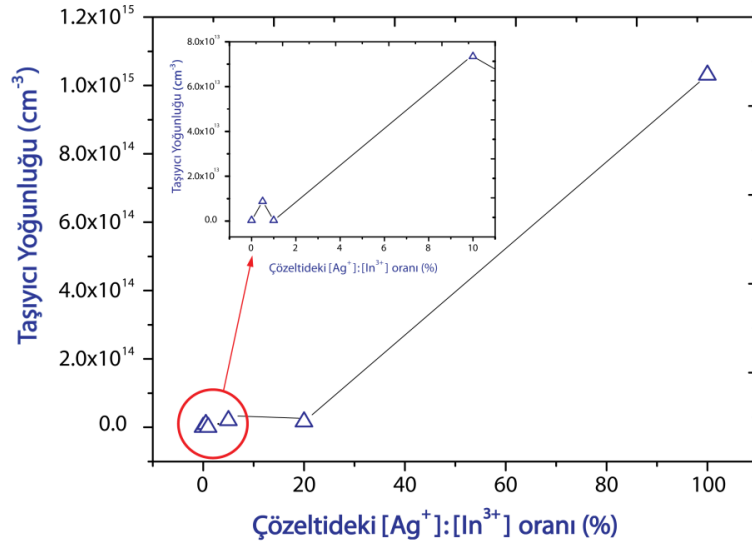
$$PS = \frac{I_L - I_D}{I_D} \quad (2.3)$$

Burada I_L aydınlatma altındaki akım ve I_D ise karanlıktaki akım değeridir. Başka bir deyişle foto hassasiyet değeri yarıiletken filmlerin elektriksel iletkenliklerinin aydınlatma ile değişiminin göstergesidir. Örneklerin aydınlatılması ksenon lamba kullanılarak 100 mW/cm^2 aydınlanma şiddetinde Çizelge 2.8'de görüldüğü üzere % 1 gümüş katkılama ile foto hassasiyet değeri 1780,1'e yükselmiş, % 20 katkılama ise en yüksek değer elde edilmiştir. Raporlanan bu değer literatürdeki değerlere kıyasla oldukça yüksektir.

Çizelge 2.8 Katkısız ve farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.

Çözeltideki [Ag⁺]:[In³⁺] Oranı	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	Yasak Bant Aralığı (eV)	Yığın Direnci ($\Omega \cdot \text{cm}$)	PS ($I_L - I_D$)/I_D
Katkısız	59,28	2,75	$2,54 \times 10^5$	91,6
0,5:100	45,94	2,75	$6,77 \times 10^4$	705,3
1:100	26,41	2,77	$1,66 \times 10^5$	1780,1
10:100	49,61	2,66	$6,24 \times 10^4$	1743,2
20:100	50,74	2,64	$1,46 \times 10^5$	1945,7
100:100	59,08	1,95	$2,01 \times 10^2$	2,78

Oda sıcaklığında yapılan elektriksel karakterizasyonlarının sonuçları da Çizelge 2.8'de verilmiştir. Bu sonuçlardan anlaşılacağı üzere % 100 gümüş eklenme değerine kadar örneklerin elektriksel özelliklerinde belirgin değişimler olmamıştır. Ancak % 100 gümüş içeren örneklerin yığın direnci belirgin ölçüde düşmüştür. Şekil 2.19'da katkılanmamış ve farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 filmlerin Hall etkisi ölçümlerinden hesaplanan taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin değişimi verilmiştir. Bu şekilde görüldüğü üzere % 100 gümüş içeren örneklerin taşıyıcı yük yoğunluğu ciddi oranda artmıştır. Dolayısıyla aynı örneğin elektriksel direnci azalmıştır.



Şekil 2.19 Katkısız ve farklı oranlarda gümüş katkılanmış In₂S₃ filmlerin taşıyıcı yoğunluklarının değişimi.

2.3 AZO/Nano Metal/AZO Yapısında Geçirgen İletken Oksit Tabakaların Üretimi ve Optimizasyonu

Alt taş konfigürasyonunda fotovoltaik aygıtlar üretebilmek için CuInS₂-In₂S₃ hetero eklemleri üzerine optik olarak geçirgen ancak üretilen yükleri kayıp olmadan üst metal kontaktlara iletebilecek ince filmlere ihtiyaç duyulmaktadır. Bu doğrultuda fotovoltaik aygıtlarda konvansiyonel olarak indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ya da alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) tabakalar kullanılmaktadır. ITO filmler yüksek optik iletkenliğe ve düşük elektriksel direnç (yaklaşık 10 Ω/□) sahip olmasına rağmen indiyum gibi nadir toprak elementi içermesi sebebiyle pahalı bir üst kontak tabakasıdır. Çinko oksit (ZnO) filmler yüksek optik geçirgenliği, geniş yasak bant aralığı ve düşük maliyeti sebebiyle ITO tabakalara alternatif teşkil etmektedir. Ancak ZnO tabakaların en büyük dezavantajı 10² Ω/□ mertebelerinde olan yüzey direnci değerleridir (Janotti ve Van de Walle, 2009). Alüminyum katkılı ZnO tabakalar (AZO) bu sebepten dolayı katkısız ZnO tabakalar üzerine kaplanırlar (Lee ve diğ., 2000). Literatürde magnetron saçtırma tekniği ile üretilen AZO filmler ITO filmlerin yerine iletken geçirgen oksit tabaka olarak kullanılmaktadır (Jeong ve Park, 2001). AZO filmlerin elektriksel özellikleri RF gücü ve işlem sıcaklığı gibi koşullar kontrol edilerek değiştirilebilir. Jeong ve diğ. yaptıkları çalışmada 180 W üzerindeki değerlerde kritik olarak AZO

filmlerin direncini düşürdüklerini rapor etmişlerdir (Jeong ve Park, 2001). Ancak diğer yandan tahmin edilebileceği gibi saçırma tekniğinde gücü artırmak enerjisi daha yüksek parçacıkların üretilmesine sebep olabilmektedir ve bu durum parçacıkların alt taşa kadar nüfuz olması ile sonuçlanabilir. Bu istenmeyen parçacık difüzyonu fotovoltaiik çevirimi olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum vakum teknikleri ile üretilen soğurucu tabakalar için bir problem teşkil etmemektedir. Çünkü vakum teknikleri ile üretilen metal alaşımları genellikle işlem sonrası ek bir tavlama işlemine uğramakta ve dolayısıyla yoğun filmlerin üretilmesine olanak sağlamaktadır. Başka bir deyişle hetero eklem üzerine kaplanan TCO tabakası alt kısımlara difüz etmemektedir. Sprey piroliz gibi çözelti tabanlı yöntemler ile üretilen filmler ise daha boşluklu ve daha az kompakt yapıya sahip olmaktadır. Bu durum enerjisi yüksek parçacıkların alt tabakalara nüfuz olmasını kolaylaştırmaktadır. Bu bağlamda yüksek güç yoğunluğu değerlerinde yapılan kaplamalar sonucunda ZnO ve AZO filmlerin güneş pili konfigürasyonlarında kısa devre problemine sebep olduğu saptanmıştır. Tüm bu durumları göz önüne alarak CuInS₂/In₂S₃ hetero eklemler üzerine kaplanan üst kontak grubu filmlerin magnetron saçırma işlemlerinde güç değerleri düşürülmüştür. Çizelge 2.9’de üretilen filmlerin yüzey direnci ve Haacke’nin başarıım ölçüsü (FOM) değerleri rapor edilmiştir.

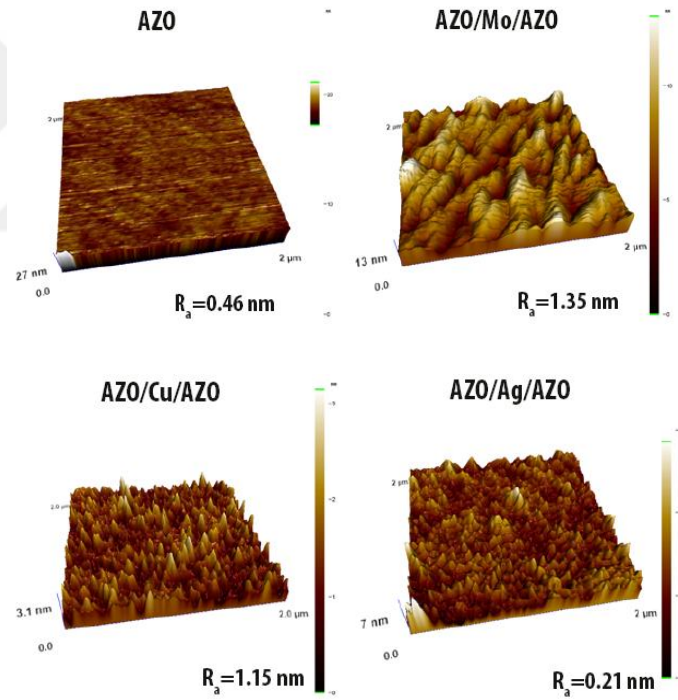
Çizelge 2.9 RF gücünün AZO ince filmlerin elektriksel ve optik özellikleri üzerine olan etkisi.

RF Gücü (W)	Yüzey Direnci (Ω/\square)	550nm’de Optik Geçirgenlik (%)	FOM
100	$9,1 \times 10^2$	88,52	$2,7 \times 10^{-4}$
50	$4,2 \times 10^6$	86,96	$7,1 \times 10^{-8}$
30	$6,5 \times 10^6$	92,07	$6,8 \times 10^{-8}$

Bu çizelgeden görülebileceği üzere magnetron saçırma gücü 100 W değerinden 30 W değerine düşürülünce filmlerin yüzey direnci değerleri 10^4 kat kadar artmıştır. Aynı çizelgede verilen FOM değerleri Haacke’nin vermiş olduğu Eşitlik 2.4 kullanılarak hesaplanmıştır (Haacke, 1976).

$$\Phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_{Sheet}} \quad (2.4)$$

Burada T , 550 nm dalga boyunda rapor edilen optik geçirgenlik değerini ve R_{sheet} ise 4-noktadan ölçüm tekniğinden elde edilen yüzey direnci değerini ifade etmektedir. Beklendiği üzere RF gücü değeri 100 W değerine kadar artırıldığında FOM değeri ciddi oranda artmıştır. Ancak daha önce de belirtildiği üzere yüksek RF gücü değerleri çinko atomlarının kontrolsüz bir şekilde hetero eklem yapısına difüz olması sebebi ile kısa devre problemleri meydana gelmiştir. Bu sebeple spreylendirme yöntemi ile üretilmiş olduğumuz yapılarda düşük güçlerde kaplama yapmanın bir zorunluluk olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden düşük güçlerde üretilen AZO filmlerin direncini azaltabilmek için iki ince AZO tabakası arasına 50 nm'den daha ince bir tabaka metal film kaplanmıştır. Seçilen ara metal tabakalar molibden, bakır ve gümüş olup farklı kaplama sürelerinde RF saçırma sistemi kullanılarak AZO/nano metal/AZO sandviç yapıları üretilmiştir. AZO/nano metal/AZO yapılarının yüzey morfolojileri AFM ile analiz edilmiştir (Şekil 2.20).



Şekil 2.20 Farklı metal ara tabakalar içeren TCO tabakaların AFM yüzey morfolojisi görüntüleri.

Ara tabaka olarak molibden ve bakır kullanıldığı durumda yüzey pürüzlülüğü ara metal olmayan ve gümüş barındıranlara göre daha fazladır. En büyük pürüzlülük değeri 1,35 nm (R_a) ile AZO-Mo-AZO yapısı için elde edilmiştir. Yüksek pürüzlülük değerleri filmlerin ince olan noktalarından difüzyon olma ihtimali sebebi ile kısa devre

problemine yol açabilir. Bu sebeple daha pürüzsüz ve kompakt yüzeye sahip olan AZO-Ag-AZO yapılarının ince film güneş pilleri için bir avantaj teşkil edebileceği düşünülebilir.

Kullanılan bu ara tabakalar sayesinde filmlerin elektriksel direnç değerinin 10^6 kat düşürülmesi başarılmıştır. Elde edilen yapılar görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahiptirler. 550 nm'deki optik geçirgenlik değerleri % 70 ile 90 arasında değişkenlik göstermektedir. Burada uygun ara metal tabakanın seçiminde belirleyici olacak en önemli ölçüt FOM değerleridir. Metal ara tabaka kaplanmadığı durumda FOM değeri $6,79 \times 10^{-8}$ iken sırasıyla molibden, bakır ve gümüş ara tabaklar kullanıldığında bu değer sırasıyla $2,98 \times 10^{-6}$, $1,06 \times 10^{-3}$ ve $3,91 \times 10^{-2}$ olmaktadır. En yüksek FOM değeri ara metal tabaka olarak 20 nm gümüş ara tabakanın bulunduğu örnek için hesaplanmıştır (Ugur, 2014). Tüm bu durumlar göz önüne alındığında tez çalışması kapsamında üretilen tüm fotovoltaik aygıtlarda en yüksek FOM değerini veren toplam 110 nm kalınlıkta olan ve 20 nm gümüş ara metal filme sahip AZO/Ag/AZO yapısı kullanılmıştır.

2.4 İndiyum Sülfür Tampon Tabaka Kalınlığının Güneş Pili Performansına Etkisi

2.4.1 Giriş

Bakır tabanlı kalkopirit ince filmlerin ve ince film fotovoltaik aygıtların üretimi literatürde daha önce çalışılan bir konudur (Deshmukh ve diğ., 2012; Sebastian ve diğ., 2009). Ancak literatürde yapılan çalışmalarda sık karşılaşılan iki olumsuz durum bulunmaktadır. Bunlardan ilki hava jeli sprej püskürtme teknolojilerinde çok fazla çözelti ve dolayısıyla kimyasal tüketimidir (Teny Theresa John ve diğ., 2005; Peza-Tapia ve diğ., 2009). Bu durum özellikle indiyum gibi dünya rezervleri kısıtlı olan kaynakların kullanıldığı durumlarda problem teşkil etmektedir. Daha önceki bölümlerde de belirtildiği üzere araştırma grubumuz, 26×76 mm² aktif alanda 1 µm CuInS₂ film elde edebilmek için literatürdeki en düşük çözelti tüketimini raporlamıştır (Sankir ve diğ., 2013). Rapor edilen bu çözelti tüketimi sadece sprej piroliz işlemleri için değil, diğer çözelti tabanlı üretim yöntemleri arasında da rapor edilen en düşük değerlerden birisidir. Bakır tabanlı kalkopirit ince filmlerin sprej piroliz yöntemi ile

üretiminde karşılaşılan en büyük dezavantajlardan birisi de bu ince filmlerin güneş pillerinde kullanılması durumunda verimi limitleyen faktörlerden birisi olan nano boyutta kristallerin elde edilmesidir. Bu durumda kristal boyutunu büyütebilmek için işlem sonrası reaktif tavlama işlemleri gerektirmektedir. Reaktif gaz olarak ise H_2S ve H_2Se gibi son derece toksik gazlarının kullanımı çevre ve insan sağlığı açısından problem teşkil etmektedir (Kaelin ve diğ., 2004; Marsillac ve diğ., 2003). Bunun dışında reaktif tavlama işlemleri yüzeyde Cu_xS yapısına sahip ikincil fazları oluşturması sebebi ile genelde işlem sonrası potasyum siyanür (KCN) kimyasal yüzey dağlama işlemini gerektirmektedir (Liu ve Chuang, 2012; Scheer ve diğ., 2004). Bu işlemin yine toksik olması sebebi ile çevresel problemlerle bizi karşı karşıya bırakmaktadır. Bölüm 2.1’de verildiği üzere reaktif ve toksik olmayan vakum tavlama ile $CuInGaS_2$ ince filmlerin optik ve elektriksel özelliklerinde iyileştirmeler sağlanmıştır (Aydın ve diğ., 2014a). Burada yapılan çalışma ile literatürde ilk defa üstten aydınlatma konfigürasyonunda reaktif tavlama olmadan ve hiçbir toksik reaksiyon kullanmadan $CuInS_2$ tabanlı güneş pillerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Bu bakımdan üretimde kullanılan yöntemin tamamen çevreye duyarlı olduğu söylenebilir. Yapılan çalışmada $CuInS_2$ soğurucu tabakalar molibden kaplı cam alt taşlar üzerine üretilmiş ve yine sprej piroliz yöntemi ile $CuInS_2$ soğurucu tabakalar üzerine indiyum sülfür (In_2S_3) tabakalar üretilerek hetero eklem yapısı elde edilmiştir.

Bu çalışmada In_2S_3 tampon tabakaların kalınlığının fotovoltaik özellikler üzerine olan etkileri araştırılmıştır. In_2S_3 tabakaların kalınlıkları sprej başlığının paso sayısı değiştirilerek kontrol edilmiştir. In_2S_3 sprej işleminde her pasoda yaklaşık olarak $6 \mu l/cm^2$ çözelti tüketimi yapılmıştır. Güneş pili konfigürasyonu ise üst kontak grubunun, yani katkısız ZnO ve alüminyum katkılı ZnO (AZO) tabakalarının sırasıyla saçtırma sistemi ile kaplanması ile elde edilmiştir. İletken geçirgen oksit (TCO) ince film tabakalar güneş pillerinde akım toplayan ana unsur olduğu için verimli güneş pilleri için en kritik tabakalardan biridir. Bu sebeple özelliklerinin kontrol edilmesi büyük önem taşımaktadır. Saçtırma sistemi ile yüksek RF güçlerinde yapılan kaplamalar sprej piroliz yöntemi ile üretilmiş $CuInS_2/In_2S_3$ hetero eklemlerine zarar vererek kısa devre problemi teşkil etmiştir. Bu sebeple yapılan çalışmada üst kontak grubu düşük RF saçtırma güçlerinde kaplanmıştır. Ancak düşük RF güçlerinde kaplanan filmler yüksek direnç değerleri sebebi ile ideal TCO özelliklerinden uzaklaşmışlardır. Yasak bant aralığı, taşıyıcı yoğunluğu ve yük yoğunluğu değerleri

gibi TCO tabakalar için kritik olan parametreler, TCO/nano metal/TCO yapısı kullanılarak iyileştirilebileceği bilinmektedir (Guillén ve Herrero, 2011). Daha önce literatürde yapılan çalışmalarla bakır, gümüş ve molibden ara tabaka içeren TCO tabakalar farklı tekniklerle üretilmiş ve rapor edilmiştir (Guillén ve Herrero, 2011; Wu ve Chu, 2013). Bu yapılan çalışmaların büyük çoğunluğunda TCO filmler organik güneş pillerinin üretiminde kullanılmıştır. Dolayısıyla, TCO/nano metal/TCO filmlerin inorganik güneş pillerinde fotovoltaik performansa olan etkilerinin araştırılması gerekmektedir. Bu tez çalışma ile literatürde ilk defa farklı metal tabakalar içeren TCO/nano metal/TCO tabakası bir inorganik güneş pilinin üretiminde kullanılmıştır.

2.4.2 Deneysel yöntemler

2.4.2.1 Örneklerin hazırlanması

CuInS₂ ve In₂S₃ tabakalar Şekil 1.6'da gösterilen spreylendirme cihazı ile kaplanmıştır. CuInS₂ filmler sırasıyla 9,4, 5,5 ve 16 mM derişimlerinde bakır klorür, indiyum (III) klorür ve tiyoüre kimyasalları kullanılarak molibden kaplı 3 mm kalınlığındaki cam alt taşlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama esnasında alt taş sıcaklığı 300 °C olup, çözelti besleme hızı 2 ml/dk.'dır. Yaklaşık 2 µm kalınlığında CuInS₂ soğurucu tabaka kaplandıktan sonra azot akışı altında ve yaklaşık 5x10⁻³ Torr vakum seviyelerinde 2 dk. hızlı tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama işleminde ısıtma hızı 5 °C/s'dir. Maksimum tavlama sıcaklığı ise 680 °C'dir. Bu parametreler Bölüm 2.1'de optimizasyonu yapılan çalışmalardan elde edilmiştir (Aydın ve diğ., 2014a). In₂S₃ tabakalar ise üretilmiş olan bu Mo/CuInS₂ yapısının üzerine yine 300 °C alt taş sıcaklığında ve 1 ml/dk. çözelti besleme hızında sırasıyla 10 ve 80 mM indiyum (III) klorür ve tiyoüre derişimlerine sahip çözelti kullanılarak ve herhangi bir katkılama işlemi yapılmadan kaplanmıştır. In₂S₃ tabakaları kaplamak için hazırlanan çözeltilerin % 50'si MeOH iken % 50'si saf su çözücülerinden oluşmaktadır. Bu işlemde, In₂S₃ tabakaların kalınlıkları paso sayısı ile kontrol edilmiş olup metin içerisinde 25, 50 ve 75 paso kaplamalara maruz bırakılan yapılar sırasıyla 25P, 50P ve 75P isimleriyle adlandırılmışlardır. 30 W RF gücünde katkısız ZnO yaklaşık 60 nm kalınlıkta kaplanmıştır. Sonrasında AZO/Ag/AZO yapısı toplamda 120 nm olacak şekilde yine 30 W RF gücünde Vaksis Midas PVD-MT/2M2T fiziksel buharlaştırma sistemi kullanılarak kaplanmıştır. Son olarak akım toplayıcı üst kontaklar da yine aynı

sistemde ancak ısı buharlaştırma tekniği ile kaplanmıştır. Bunun için ilk etapta alüminyum üst tabakanın oksitlenmesini engellemek için 50 nm nikel (Ni) ve ardından da 450 nm alüminyum (Al) ince filmler saf metal kaynakların 9×10^{-6} Torr'dan daha düşük basınç değerlerinde buharlaştırılması ile elde edilmiştir. Mekanik çizme yardımıyla $0,45 \text{ cm}^2$ aktif alana sahip güneş pilleri elde edilmiştir.

2.4.2.2 Örneklerin karakterizasyonu

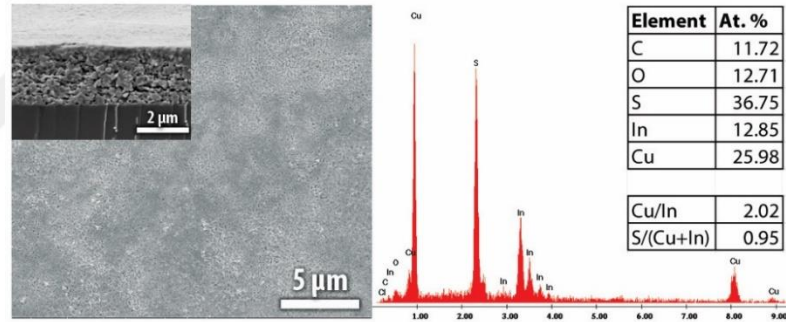
Üretilen CuInS_2 , In_2S_3 tabakaların ve fotovoltaik aygıtların yüzey morfoloji ve ara yüzey kesit görüntüleri FEI, Quanta 200 FEG SEM ile analiz edilmiştir. Üretilen filmlerin kristal yapı analizi Panalytical X'pert Pro MPD XRD ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) cihazı ile yapılmıştır. Filmlerin yapısında bulunan atomların elementel analizi enerji dağılımlı EDS ile yapılmıştır. EDS analizinde 15 kV hızlandırma voltajı $300 \times 300 \text{ \mu m}^2$ alanlara uygulanarak ölçümlerin doğruluğu artırılmak istenmiştir. Raman analizleri Ar iyon demeti ile ve Horiba Jobin Yvon Model: IHR550 Raman ölçüm sistemi ile alınmıştır. Derinlik profili için elementel analizler time-of-flight ToF-SIMS5, ION-TOF sistemi ile alınmıştır. Bi^+ iyonları birincil iyon olarak kullanılmıştır. Pozitif iyonlar O_2^+ saçırma ile analiz edilmiş, negatif iyonlar ise Cs^- saçırma ile elde edilmiştir. Bu ölçümlerde iyon enerjisi 2 keV'tur. $300 \times 300 \text{ \mu m}^2$ alana O_2^+ ve Cs^- iyonları sırasıyla 500 ve 110 nA akım değerleri ile uygulanmıştır. Optik geçirgenlik analizleri Perkin Elmer Lambda 45 UV-VIS spektrofotometresi ile 200-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Yapılan DC elektriksel ölçümlerin tamamı yazılım kontrollü Keithley 2400 sistemi ile yapılmıştır. Aydınlık altında yapılan elektro optik ölçümlerde ise ışık kaynağı olarak 150 W ksenon lambaya sahip olan Lot Oriel güneş simülatörü kullanılmıştır. Fotovoltaik performans analizlerinde AM0 filtre sisteme entegre edilmiştir.

2.4.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

2.4.3.1 Bakır indiyum sülfür

Şekil 2.21 soda kireç cam üzerine $300 \text{ }^\circ\text{C}$ alt taş sıcaklığında kaplanmış $2,1 \text{ \mu m}$ kalınlıktaki CuInS_2 filmlerin yüzey ve arakesit SEM görüntülerini göstermektedir. Bu görüntülerden de anlaşılacağı üzere kaplanan filmler kompakt ve homojendir. Ayrıca yüzey kusurları içermemektedir. Bunun yanı sıra film yapısının nano

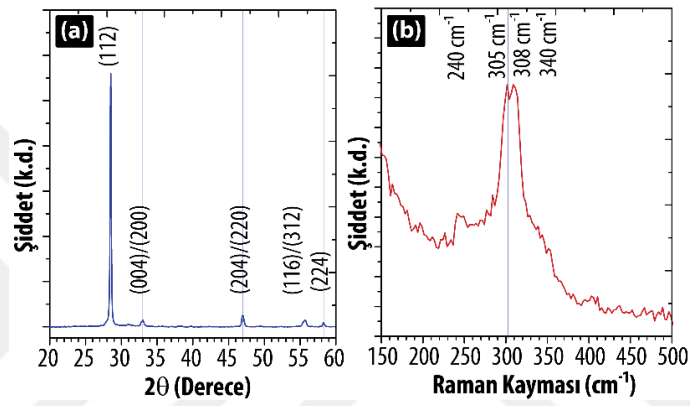
kristallerden oluştuğu açık bir şekilde görülebilmektedir. Şekil 2.21 filmlerden elde edilmiş olan EDS analiz sonuçlarını özetlemektedir. Buna göre elde edilen filmler beklenildiği üzere bakır zenginidir. Film yapısındaki Cu/In oranı 15 kV hızlandırma voltajında farklı noktalardan alınan ölçüm sonuçlarına göre 2,02 olarak ölçülmüştür ve S/(Cu+In) oranı ise istenilen stokiometrik oran olan 1'e çok yakın olarak 0,95 olarak hesaplanmıştır. Bakır zengini kalkopirit filmler literatürde birçok araştırmacı tarafından güneş pillerinin üretiminde kullanılmaktadır (Krunks ve diğ., 2005; Santhosh ve diğ., 2014). Soğurucu tabaka olan CuInS₂ filmlerin bakır zengini yapıda olması ikincil fazları tetiklemesi dışında taşıyıcı yük yoğunluğunu arttırması ve mobilite değerlerini düşürmesi sebebi ile bir dezavantaj gibi görünse de bakır atomlarının In₂S₃ filmlerinin sprej piroliz edilmesi sırasında In₂S₃ yapısına difüz olması ile iletkenliklerinin artmasını sağlamaktadır (Sankir ve diğ., 2015b). Bu durum sprej piroliz yöntemi ile üretilen In₂S₃ tampon tabakalarla üretilmiş fotovoltaiklerde performans anlamında avantaj sağlamıştır.



Şekil 2.21 Cam üzerine sprej piroliz yöntemi ile üretilmiş CuInS₂ filmlerin yüzey morfoloji SEM görüntüleri ve EDS yöntemi ile elde edilmiş elementel analiz sonuçları.

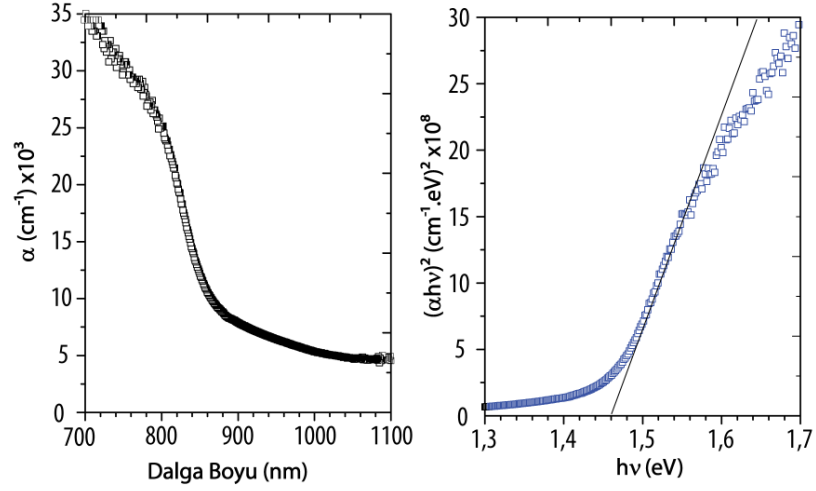
Filmlerin kalkopirit kristal yapısı (JCPDS no. 27-159) XRD tekniği ile doğrulanmıştır (Şekil 2.22.a). En şiddetli pik 28,5° (2θ) olan (112) düzlemi doğrultusunda dizilmiş için kristaller tespit edilmiştir. Filmlerin ortalama kristalit boyutu Scherrer formülü ile (Eşitlik 2.1) hesaplanmış ve 60 nm olarak tespit edilmiştir (Çizelge 2.10). CuInS₂ soğurucu tabakaların daha detaylı yapısal incelenmesi için Raman analizi yapılmıştır (Şekil 2.22). Sprej piroliz yöntemi ile üretilmiş CuInS₂ filmlere ait en yüksek şiddete sahip Raman kayması piki 300 cm⁻¹ civarında görülmüştür. Literatürde CuInS₂ filmler için Raman kayması pikleri 200 cm⁻¹ ve 500 cm⁻¹ aralığında rapor edilmektedir (Chen ve diğ., 2007). 305 cm⁻¹ ve 240 cm⁻¹

civarında rapor edilen Raman kaymaları ise CuAu sıralanmış CuInS₂ filmlerin sırasıyla A₁ ve E² titreşim modlarına denk gelmektedir (Lee ve Kim, 2010a). Hem CuInS₂ hem de In₂O₃ kristallerinin 308 cm⁻¹'de titreşim modları bulunduğu bilinen bir durumdur. Ancak, sırasıyla CuIn₅S₈ ve In₂O₃ için en yüksek pik şiddetine sahip Raman kaymaları 349 cm⁻¹ ve 306 cm⁻¹ değerlerinde görülmektedir. Şekil 2.22'den de görülebileceği üzere 349 cm⁻¹ dalga numarasında herhangi bir pik görülmemektedir. Bu sebeple EDS analizinden de elde edilen sonuçlar dikkate alınarak üretilmiş olan filmlerin yapısında spreylendirme işlemi sırasında In₂O₃ fazının da oluştuğu söylenebilir.



Şekil 2.22 Spreylendirme yöntemi ile cam alt taş üzerine üretilmiş CuInS₂ ince filmlerin (a) XRD ve (b) Raman spektralleri.

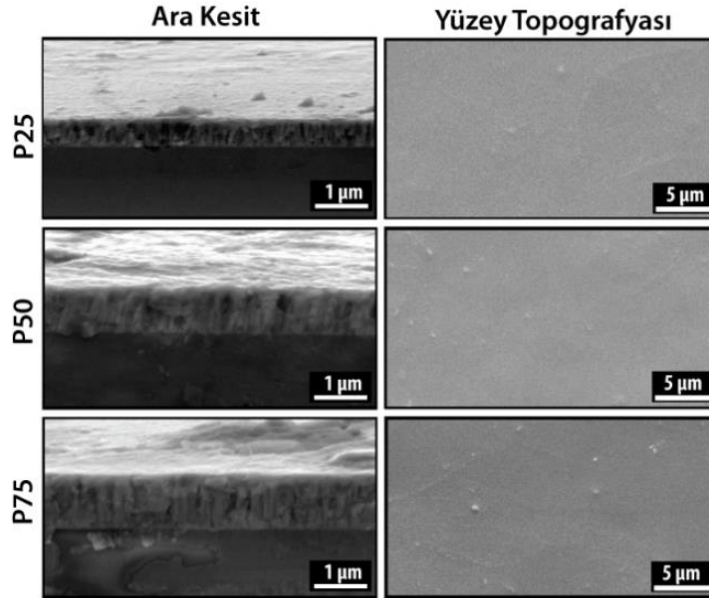
CuInS₂ ince filmlerin soğurucu tabaka olarak kullanımının analizi için optik özellikleri de incelenmiştir. Bunun için yapılan optik geçirgenlik ölçümlerinde soğurma katsayısının (α) dalga boyu ile değişimi incelenmiştir (Şekil 2.23). Hesaplanan soğurma katsayısı değerleri literatürde soğurucu tabaka olarak kullanılan CuInS₂ filmlerin değerleri ile örtüşme göstermektedir (Das ve diğ., 2008; Ortega-López ve Morales-Acevedo, 1998a). Eşitlik 2.2 ile 1,46 eV olarak hesaplanan yasak bant aralığı ise üretilen filmlerin güneş spektrumunda enerji çevrimi için kullanılabilirliğini göstermiştir. Oda sıcaklığında dört noktadan yapılan elektriksel ölçümler ile üretilen filmlerin direncinin $1,73 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ olduğu hesaplanmıştır ki bu rapor edilen değer de literatürde spreylendirme ile üretilen CuInS₂ filmler ile uyum içerisindedir (Cherian ve diğ., 2012b).



Şekil 2.23 CuInS₂ ince filmlerin (a) α -dalga boyu ve (b) $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri.

2.4.3.2 İndiyum sülfür

Bu çalışmada In₂S₃ ince filmler CuInS₂ soğurucu filmler üzerine tampon tabakalar olarak spreylendirilmiştir. Şekil 2.24 cam alt taş üzerine üretilmiş olan In₂S₃ filmlerin ara kesit ve yüzey SEM görüntülerini göstermektedir. Bu şekilden de görülebileceği gibi üretilen tüm filmler geniş alanda deliksiz ve yüzey kusurları olmadan homojen olarak üretilmiştir.



Şekil 2.24 Cam üzerine spreylendirilmiştir In₂S₃ filmlerin (a) ara kesit ve (b) yüzey morfoloji SEM görüntüleri.

25 paso (25P örneği) olarak üretilen In_2S_3 filmin kalınlığı $0,59 \mu\text{m}$ 'dir ve bu değer 75 paso olarak kaplanan In_2S_3 film için (75P örneği) $0,94 \mu\text{m}$ değerine ulaşmaktadır. Çizelge 2.10 farklı paso sayılarında kaplanan filmlerin kalınlıklarını ve bazı fiziksel özelliklerini özetlemektedir.

Çizelge 2.10 CuInS_2 ve In_2S_3 filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.

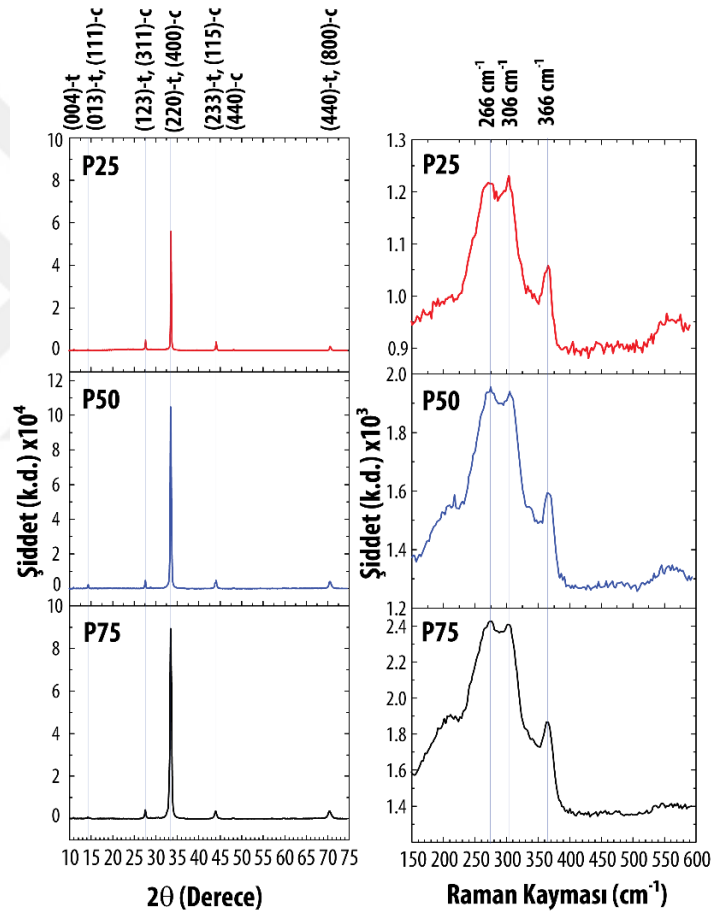
Örnek Adı	Film Kalınlığı (μm)	Yasak Bant Aralığı (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	Yığın Direnç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Foto Hassasiyet ($(I_L-I_D)/I_D$)
CuInS₂	2,03	1,46	60	$1,73 \times 10^{-2}$	-
P25	0,59	2,77	65	$3,59 \times 10^5$	189
P50	0,83	2,70	33	$5,83 \times 10^5$	179
P75	0,94	2,68	26	$1,34 \times 10^6$	410

In_2S_3 filmlerin yapısal analizleri XRD ve Raman teknikleri ile yapılmıştır (Şekil 2.25). In_2S_3 filmler için bilinen üç farklı kristal yapısı vardır. Bunlar $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$, $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ve $\gamma\text{-In}_2\text{S}_3$ 'tür (Rooymans, 1959). İnce filmlerde bu yapılar arasında en muhtemel olanları ve literatürde en sık karşılaşılanları α ve $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ 'tür. γ fazı $750 \text{ }^\circ\text{C}$ üzerindeki sıcaklıklarda mümkün olmaktadır (Rehwald ve Hweke, 1965). XRD analizleri üretilmiş olan In_2S_3 filmlerin paso sayısından bağımsız olarak (0012) düzleminde dizilmiş $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yapısına (JCPDS 01-074-7284) ve (400) düzleminde dizilmiş $\alpha\text{-In}_2\text{S}_3$ yapısına sahip kristallerden oluştuğunu göstermiştir. E. Kärber ve arkadaşları yapmış olduğu çalışmada farklı alt taş sıcaklıklarında ürettiği In_2S_3 filmler için benzer sonuçlar elde etmiştir (Kärber ve diğ., 2014). α fazından farklı olarak β fazında $10,93$ ve $11,92^\circ$ (2θ) açılarında sırasıyla (004) ve (011) düzlemine ait pikler de bulunmaktadır (Hahn ve diğ., 1953; King, 1962). Bu sebeple $11,50^\circ$ (2θ) açısında gözlemlenen pik β fazına ait olabilir. Benzer şekilde α ve β fazlarının birlikte karışık olarak bulunduğu yapılar daha önce de literatürde rapor edilmiştir (Kärber ve diğ., 2013; Revathi ve diğ., 2008). In_2S_3 filmler için beklendiği üzere paso sayısı ve kalınlık artışı kristal yapısını değiştirmemiştir. Ancak, artan paso sayısı ile ortalama kristalit boyutunun artışı ile kristalit boyutunda düşme gözlemlenmiştir (Çizelge 2.10). Bu durum kalınlık artışı ile ilişkilendirilebilir. Kalınlık artışı ile birlikte Çizelge 2.11'de verildiği üzere oksijen ve klor kirlilik atomlarının elementel yüzdelerinde artışlar gözlemlenmiştir.

Çizelge 2.11 CuInS₂ ve In₂S₃ filmlerin EDS verileri.

Örnek	C	O	Cu	S	Cl	In	In/S	Cu/In	S/(Cu+In)
CuInS ₂	11,72	12,71	25,98	36,75	0	12,85	0,35	2,02	0,95
25P	24,66	5,74	-	38,31	6,87	24,42	0,64	-	1,57
50P	18,15	6,88	-	40,60	6,62	27,76	0,68	-	1,46
75P	14,99	7,16	-	43,00	6,90	27,96	0,65	-	1,54

Bu durum muhtemelen In₂Cl₃ ve In₂O₃ gibi ikincil fazların oluşumundan kaynaklanmaktadır. Bu durumu ve üretilen filmlerin yapısını daha iyi irdeleyebilmek adına Raman analizleri yapılmıştır (Şekil 2.25).

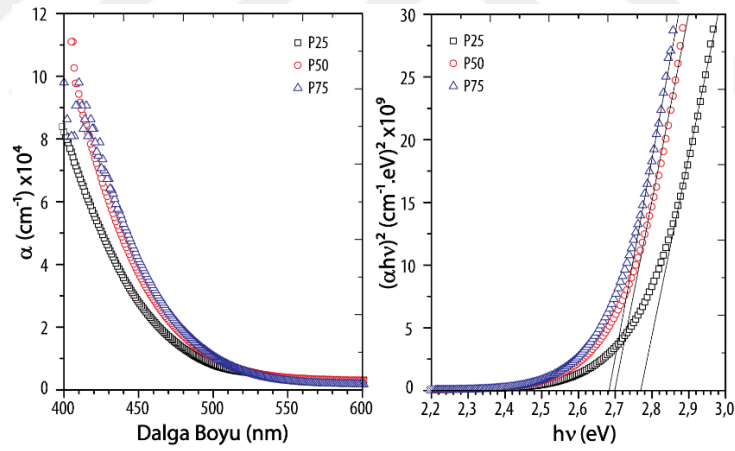


Şekil 2.25 Sprey piroliz yöntemi ile cam alt taş üzerine üretilmiş In₂S₃ ince filmlerin XRD ve Raman spektralleri.

Raman analizinden üretilen filmlerin β -In₂S₃ fazında olduğu saptanmıştır. Sprey piroliz sonucu nano kristal yapıda filmler elde edilmesinden dolayı 150-600 cm⁻¹ aralığında gözlenen piklerin şiddetleri düşüktür. 266, 306 ve 366 cm⁻¹ dalga numaralarında gözlemlenen pikler β fazına ait piklerdir (Gasanly ve diğ., 1999). 306

ve 366 cm^{-1} civarında gözlemlenen pik genişlemeleri In_2O_3 ikincil fazlarının oluşumu ile ilişkilendirilebilir. Bilindiği üzere In_2O_3 yapısı 307 ve 366 cm^{-1} civarında titreşim modlarına sahiptir (Sobotta ve diğ., 1990). Diğer yandan EDS analizi de bu durumu doğrulamaktadır. Sprey piroliz yöntemi ile üretilen tüm filmlerde klor atomu kirliliği bulunmaktadır. InCl_3 'ün 280 ve 320 cm^{-1} dalga numaralarında Raman kayması pikleri bulunmaktadır (Hanson ve Plane, 1969). Bu sebeple 266 ve 306 cm^{-1} dalga numaralarında gözlemlenen Raman kayması pikleri bu faz ile ilişkilendirilebilir.

Sprey piroliz işlemi ile kaplanan In_2S_3 filmlerde paso sayısının yani kalınlığın optik özelliklere olan etkisi UV-VIS spektroskopisi ile analiz edilmiştir. Şekil 2.25'den görülebileceği üzere paso sayısının artışına paralel olarak soğurma katsayısı artmıştır. Bu durum muhtemelen filmlerin kalınlığının artması ile ilgilidir. Filmlerin yasak bant aralıkları Eşitlik 2.2 ve $(\alpha h\nu)^2$ e karşılık foton enerjisi grafiklerinden elde edilmiştir (Şekil 2.26). Paso sayısı 25'den 75'e çıktığında yasak bant aralığı değerleri $2,77 \text{ eV}$ 'dan $2,68$ 'a düşmüştür. $2,7 \text{ eV}$ yasak bant aralığı değeri daha önce literatürde rapor edilen değerlerle uyum göstermektedir (Barreau ve diğ., 2009).



Şekil 2.26 In_2S_3 ince filmlerin (a) α -dalga boyu ve (b) $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri.

Son olarak In_2S_3 filmlerin foto hassasiyet değerleri üzerinden geçen elektrik akımı karanlık ve aydınlık koşullarda kontrol edilerek belirlenmiştir. Foto hassasiyet değeri bu aradaki farkın yüzde cinsinden ifadesidir. Aydınlık koşullarda alınan ölçümlerde 150 W ksenon lamba kullanılmıştır. Çizelge 2.10'de görülebileceği üzere 25 ve 50 paso ile kaplanan filmlerin foto hassasiyeti benzer değerler göstermiştir. Diğer yandan paso sayısı 75'e ulaştığında foto hassasiyet neredeyse ikiye katlanarak 410 değerine

ulaşmıştır. Bu durumun artan paso sayısı ile karanlık ortamda elektriksel direncin artması ile ilintili olabilir. Daha önce Mathew ve diğ. benzer bir değişimi rapor etmişlerdir (Mathew ve diğ., 2010). Genel olarak çoğunluk yük taşıyıcılarının sayısının artırılması elektriksel direnci düşürmekte ve bu durum karanlık ortam direncini de düşürdüğü için foto hassasiyet artmaktadır.

2.4.3.3 Güneş pili konfigürasyonu ve akım potansiyel karakteristikleri

Yapılan fotovoltaiik performans analizleri sonucunda ara metal tabaka içermeyen TCO tabakası ile üretilen güneş pillerinde Eşitlik Ek.1.7 kullanılarak % 0,06, 37 nm molibden ara tabaka içeren AZO/nano metal/AZO yapısı için % 0,18 verim hesaplanırken, 23 nm bakır için % 0,99 ve 20 nm gümüş için de % 1,16 verim değerleri okunmuştur. En yüksek fotovoltaiik çevrim verimi ara metal tabaka olarak gümüş ara tabakanın bulunduğu örnek için elde edilmiştir. AC ölçümlerden elde edilen veriler doğrultusunda gümüş ara tabaka içeren örneğin 3,55 μ s ile diğerlerinden daha yüksek elektron geçiş ömrüne sahip olduğu da görülmüştür.

1 Hz –100 kHz aralığında, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda AZO/nano metal/AZO yapıları üzerinden alınan frekans bağımlı elektriksel iletkenlik ölçümleri 1296 Dielectric Interface bütünleşmiş 1260 Impedance/Gain- Phase Analyzer cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Şekil 2.27.a’da görülen Nyquist ölçümlerinde tek bir yarım daire görülmesinin sebebi tek zaman sabitinin varlığını işaret eder. Z-View yazılımı ile fit edilen verilerin sonuçları Çizelge 2.12’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.12 AC elektriksel ölçümlerden elde edilen eşdeğer devre parametreleri.

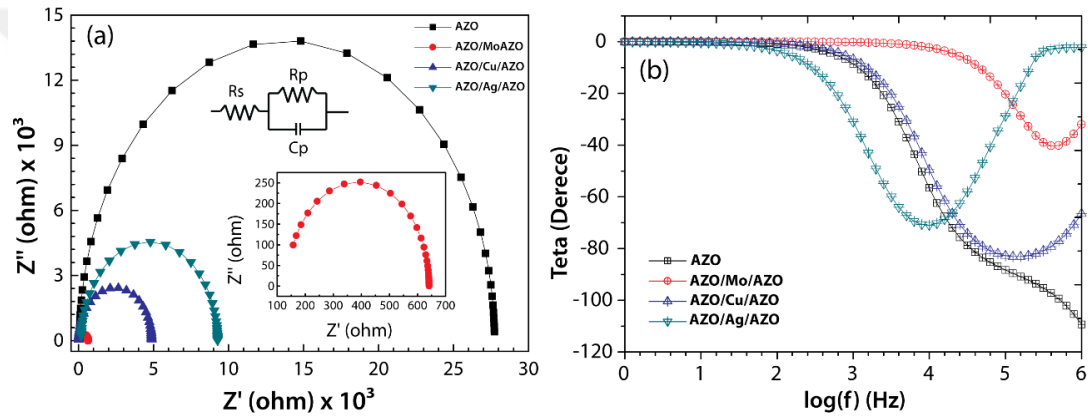
Örnek	R_s (Ω)	R_p (Ω)	C_p (F)	N_a ($1/cm^3$)	V_{fb} (V)	τ_d (μ s)	τ_n (μ s)
AZO (ref)	67	$2,8 \times 10^4$	$8,5 \times 10^{-10}$	$4,8 \times 10^9$	1,31	0,06	0,16
AZO/Mo/AZO	139	$5,1 \times 10^2$	$1,5 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{11}$	0,60	0,16	0,32
AZO/Cu/AZO	18	$5,0 \times 10^3$	$3,8 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^{11}$	0,98	0,07	1,00
AZO/Ag/AZO	261	$9,0 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-8}$	$5,9 \times 10^{12}$	1,09	3,55	12,65

Bu verilerden ara metal tabaka kaplanması durumunda yığın direncin düştüğü anlaşılmaktadır. AZO/Mo/AZO yapısı ise $5,1 \times 10^2 \Omega$ değeri ile en düşük R_p ‘ye sahiptir. Bunun ötesinde metal ara tabaka kullanımı ile C_p değerinin de ara metal tabaka olmayan duruma göre düştüğü gözlemlenmiştir. Şekil 2.27 de görülebileceği

üzere ara metal tabakalar ile birlikte maksimum frekans değerinin düşük değerlere doğru kaydığı görülebilmektedir. Bu kayma elektron ömrünü ifade etmektedir (Chen ve diğ., 2014; Kim ve diğ., 2011). Farklı ara metallere sahip TCO'ların kullanıldığı güneş pillerinin elektron ömürleri (τ_n) Eşitlik 2.5 ile hesaplanmıştır.

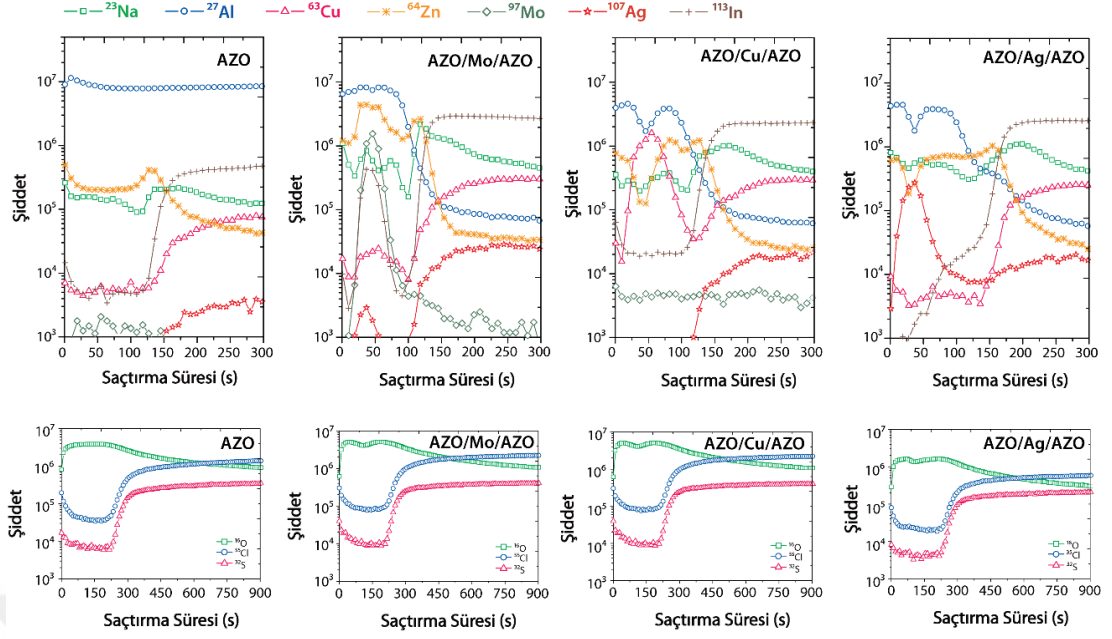
$$\tau_n = 1/2\pi f_{\max} \quad (2.5)$$

Burada f_{\max} en düşük frekans pikinin bulunduğu frekans değerini ifade etmektedir. Çizelge 2.12'te de görülebileceği üzere AZO/Ag/AZO tabakalara sahip güneş pilleri diğerleri ile karşılaştırıldığında 12,65 μ s ile en yüksek elektron ömrüne sahiptir. τ_n ve τ_d değerlerinde sağlanan bu artış, J_{sc} değerindeki artışı açıklamaktadır.



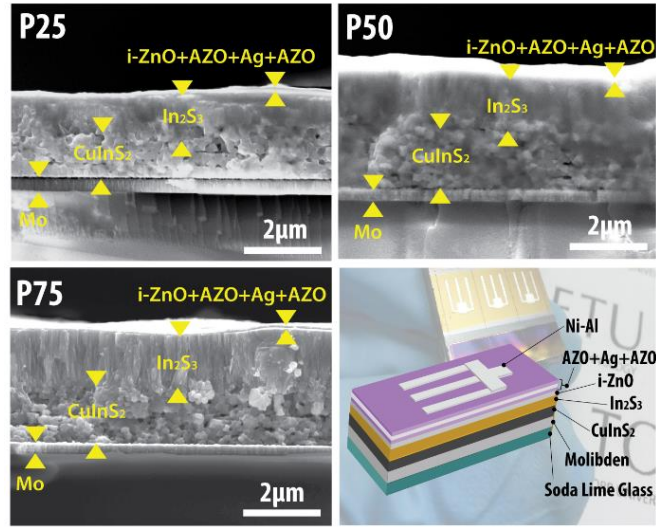
Şekil 2.27 Farklı TCO tabakalarına sahip CuInS₂/In₂S₃ hetero eklem güneş pillerinin (a) Nyquist ve (b) Bode faz grafikleri.

SIMS analizinden elde edilen sonuçlar doğrultusunda alüminyum, bakır ve molibden gibi atomların aygıt yüzeyine doğru difüz olduğu ve fotovoltaik özelliklerde düşümlere sebep olduğu gözlemlenmiştir. SIMS analizine göre beklenildiği üzere metal tabakaların bulunduğu bölgelerde molibden, bakır ve gümüş pik şiddeti değerleri artış göstermiştir ki bu durum istenilen sandviç yapısının elde edildiğini belirtmektedir. Sandviç yapıda kullanılan ara metal tabakalar aynı zamanda hetero ekleme doğru alüminyum difüzyonunu da engellediği görülmektedir (Şekil 2.28). AZO/Ag/AZO, TCO tabakası optik ve elektriksel özellikler dikkate alındığında ara tabaka olmadığı duruma göre, ayrıca molibden ve bakır ara tabakaların bulunduğu duruma göre daha iyi özellikler göstermiştir. En iyi bilimize göre, kullanılan bu sandviç yapısı ince film güneş pillerinde nano metal ara tabaka içeren TCO tabakaları için literatürde rapor edilen ilk çalışmadır.



Şekil 2.28 TCO tabakalarının SIMS analiz sonuçları

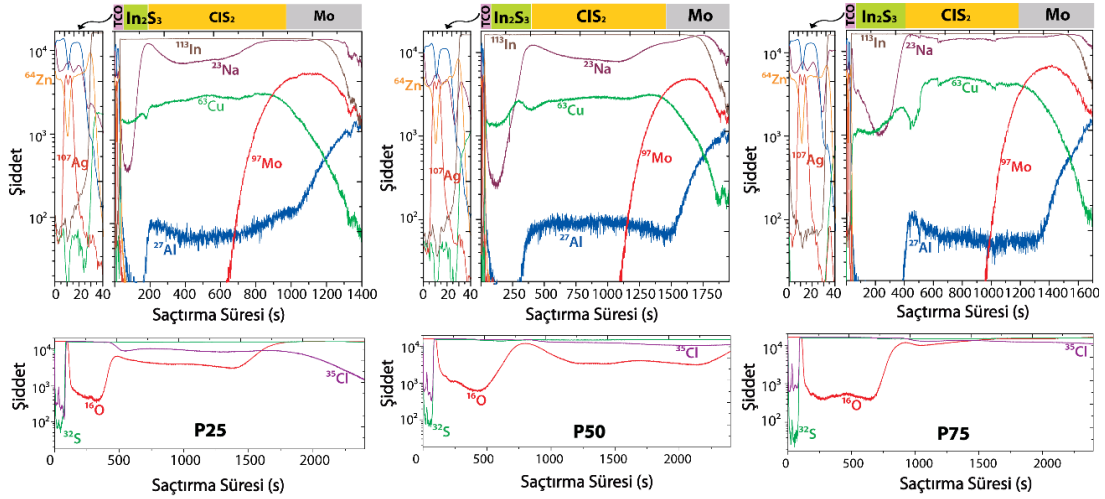
Fotovoltaik aygıt performanslarını inceleyebilmek adına optik ve elektriksel özellikler bağlamında en iyi TCO özelliğini gösteren AZO/Ag/AZO TCO tabakası kullanılarak Şekil 2.29’da gösterilen SLG/Mo/CuInS₂/In₂S₃/ZnO/AZO-Ag-AZO/Ni/Al yapısında güneş pilleri üretilmiştir.



Şekil 2.29 SLG/Mo/CuInS₂/In₂S₃/ZnO/AZO-Ag-AZO/Ni/Al konfigürasyonuna sahip CuInS₂ tabanlı fotovoltaik aygıtların ince film güneş pillerinin farklı In₂S₃ tabakaları için SEM ara kesit görüntüleri.

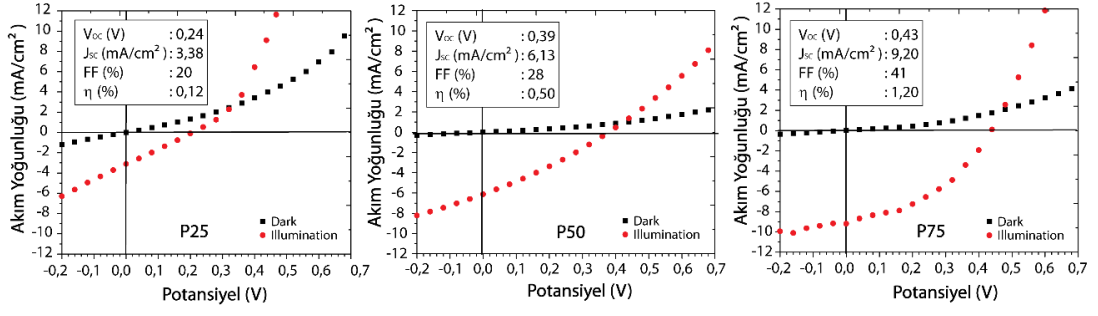
Şekil 2.29 farklı In_2S_3 kalınlıklarına sahip tabakalar ile üretilen aygıtların ara kesit SEM görüntülerini ve şematik aygıt yapısını göstermektedir. Bu şekilden görülebileceği üzere arka kontak Mo film, CuInS_2 soğurucu tabaka, In_2S_3 tampon tabaka ve üst kontak grubu iletken geçirgen oksit tabakalar açık bir şekilde ayırt edilebilmektedir.

CuInS_2 soğurucu tabakaya sahip aygıtlarda elementel derinlik profil analizi SIMS yöntemi ile yapılmıştır (Şekil 2.30). Beklendiği üzere derinlik profil analizi bakır hariç her üç örnek için de benzerdir. SIMS analizi sonuçlarına göre, farklı In_2S_3 tampon tabakaların sprey pirolizi sırasında bakır atomları yüzeye doğru difüz olmuştur. Daha önce de açıklanmış olduğu gibi yüksek iletkenliğe sahip elementlerin difüzyonu güneş pili performansını olumsuz yönde etkilemektedir.



Şekil 2.30 SLG/Mo/ CuInS_2 / In_2S_3 /ZnO/AZO-Ag-AZO/Ni/Al konfigürasyonuna sahip CuInS_2 tabanlı fotovoltaik aygıtların SIMS derinlik profili analizleri.

Şekil 2.31 farklı In_2S_3 tampon tabaka kalınlıkları ile üretilen aygıtların akım yoğunluğu-potansiyel (J-V) grafiklerini göstermektedir. Fotovoltaik aygıtların temelleri ile ilgili bilgiler Ek 1’de verilmiştir. J-V grafikleri aygıtların fotovoltaik verim (η), açık devre potansiyeli (V_{oc}), kısa devre akımı (J_{sc}) ve doluluk faktörü (FF) gibi karakteristikleri ortaya çıkarılmasında kullanılmıştır. Burada artan In_2S_3 kalınlığına paralel olarak fotovoltaik parametrelerde de artışlar gözlemlenmiştir. Benzer şekilde Asenjo ve diğ. yaptıkları çalışmada tampon tabaka kalınlığını artırdıklarında V_{oc} değerinde artış gözlemlenmiştir (Asenjo ve diğ., 2005).



Şekil 2.31 CuInS₂ tabanlı fotovoltaik aygıtların farklı In₂S₃ tabakası kalınlığına göre performanslarının değişimi.

Çizelge 2.13’de görülebileceği üzere seri direnç değeri (R_s) artırılan paso sayısı ile birlikte 3 kata kadar düşürülmüştür. Paralel direnç değeri (R_{SH}) ise 25P örneği için 124, 75 P örneği için ise 769 Ω olarak ölçülmüştür. Bu değerlerindeki değişimden dolayı güneş pillerinin Eşitlik Ek.1.6 İle hesaplanan doluluk oranı (FF), In₂S₃ tampon tabakanın kalınlığının artması ile yükselmiştir. Bu sayede 0,94 μm In₂S₃ tampon tabakaya sahip güneş pili için Eşitlik Ek.1.7 ile %1,2 fotovoltaik çevrim verimi elde edilmiştir. Özet olarak verim değerindeki bu artışın iki sebebi olabilir. Bunlardan ilki tampon tabaka kalınlığının artışına paralel olarak foto hassasiyet değerindeki artıştır. Film kalınlığındaki artış ile optik soğurma ve bu sebeple de azınlık yük taşıyıcılarında artma ile daha iyi foto iletkenlik sağlamış olabilirler. Diğer muhtemel sebep ise kalınlık artışına paralel olarak tampon tabakanın bakır gibi difüzyon özelliği yüksek olan elementlere karşı bariyer gösterme özelliğinin ve dolayısıyla diyot performanslarının artmasına sebep olmasıdır.

Çizelge 2.13 CuInS₂ tabanlı ince film güneş pillerinin farklı tampon tabaka kalınlıkları için bazı fotovoltaik parametreleri.

Örnek	Voc (mV)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R_s (Ω)	R_{SH} (Ω)
P25	240	3,38	20	0,12	356	124
P50	390	6,13	28	0,50	132	313
P75	430	9,20	41	1,20	106	769

Tampon tabaka kalınlığı ile elde edilen verimdeki bu iyileşme değeri spre y piroliz yöntemi ile üstten aydınlatma konfigürasyonunda güneş pili üretiminin mümkün olabileceğini göstermiştir (Şekil 2.31). Sülfürizasyon gibi reaktif işlemlerin bakır tabanlı kalkopirit soğurucu tabakaların kristalit boyutunu artırdığı bilinmektedir.

Kristalit boyutundaki bu artışa paralel olarak da elektriksel özelliklerdeki iyileşme ile verim değerleri artmaktadır (Dhere, 2007). Ancak sonradan sülfürizasyon işleminde genellikle toksik gazlar kullanıldığı için tez kapsamında bu yöntem tercih edilmemiştir.

Bu çalışma ile literatürde ilk kez üstten aydınlatma konfigürasyonunda spreylendirme ile reaktif tavlama işlemi olmadan $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ hetero eklemi üzerine güneş pili üretimi başarıyla yapılmıştır. AZO filmlerin bu hetero eklemler üzerine iletken geçirgen üst kontak olarak kullanılabilmesi adına çinko atomlarının ara yüze difüzyonunun engellemesi için RF gücü optimizasyonu sağlanmıştır. Düşük RF güçlerinde kaplanan AZO filmlerin dirençleri $6 \text{ M}\Omega/\square$ seviyelerinde olmasına rağmen ince AZO tabakaları arasına yine çok ince bir gümüş tabaka eklenerek optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik değerleri bu yapının TCO olarak kullanılabilmesi düzeyine getirilmiştir. $\text{SLG}/\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}/\text{AZO}-\text{Ag}-\text{AZO}/\text{Ni}/\text{Al}$ konfigürasyonunda üretilen güneş pillerinin fotovoltaj parametreleri farklı In_2S_3 filmler için belirlenmiştir. J_{sc} , V_{oc} , FF ve η değeri gibi fotovoltaj parametrelerin tamamında In_2S_3 filmlerin kalınlığının artışına paralel olarak artış gözlemlenmiştir. Elde edilen maksimum % 1,20'lik verim değeri rapor edilen yapının ince film güneş pillerinde kullanılabilmesini göstermiştir.

2.5 Çözelti Konsantrasyonunun CuInGaS_2 İnce Film Güneş Pili Performansına Olan Etkilerinin İncelenmesi

2.5.1 Giriş

Bu bölümde CuInGaS_2 ince film soğurucu tabakaların kullanıldığı güneş pilleri cam alt taş üzerine üretilmiş ve üretim koşullarının performansına olan etkileri araştırılmıştır. Bu kapsamda, spreylendirme ile kullanılan çözeltinin derişimi ve sülfür miktarı değiştirilerek morfolojik, yapısal ve elektriksel özellikler kontrol edilmiştir. Literatürde CuInGaS_2 ince filmlerin spreylendirme yöntemi ile üretimi konusunda çok sınırlı sayıda çalışma bulunmaktadır (Ajili ve diğ., 2014; Seong Yeon Kim ve Kim, 2012b). Daha önce Kim S.Y. ve diğ. yaptıkları çalışmada, spreylendirme yöntemi ile üretilen CuInGaS_2 filmlerin üretim sonrası selenizasyon işlemini gerçekleştirerek yapının $\text{CuInGa}(\text{S,Se})_2$ 'e dönüşümünü saptamış ve bu filmlerin özelliklerini incelemiştir

(Seong Yeon Kim ve Kim, 2012b). Ajili ve diğ. In/Ga oranının yapısal, morfolojik ve elektro-optik özellikleri üzerine olan etkilerini çalışmışlardır (Ajili ve diğ., 2014). Bu çalışmada ise CuInGaS₂ ince filmler spreylendirilme yöntemi ile üretilip toksik olmayan işlem basamakları ile güneş piline dönüştürülmüştür. Üretilen güneş pillerinin fotovoltaik parametreleri de incelenmiştir.

2.5.2 Deneysel yöntemler

2.5.2.1 İnce filmlerin ve güneş pillerinin hazırlanması

CuIn_{1-x}Ga_xS₂ ince filmler molibden kaplı camlar üzerine spreylendirilme yöntemi ile üretilmiştir. CuInS₂ filmler sırasıyla bakır, indiyum, galyum ve sülfür kaynakları olarak bakır klorür, indiyum (III) klorür, galyum (III) klorür ve tiyoüre kullanılarak kaplanmıştır. Diğer önemli işlem parametreleri Çizelge 2.14’de verilmiştir.

Çizelge 2.14 CuIn_{1-x}Ga_xS₂ ince filmleri kaplamak için kullanılan standart parametreler.

Kaplama Parametreleri	Değer
Isıtıcı plaka sıcaklığı	300 °C
Püskürtme hızı	1,5 ml/dk.
Çözücü	% 75 DDW + % 25 MeOH
Taşıyıcı gaz basıncı	4 MPa
Birim alandaki kaplama miktarı	0,51 ml/cm ²

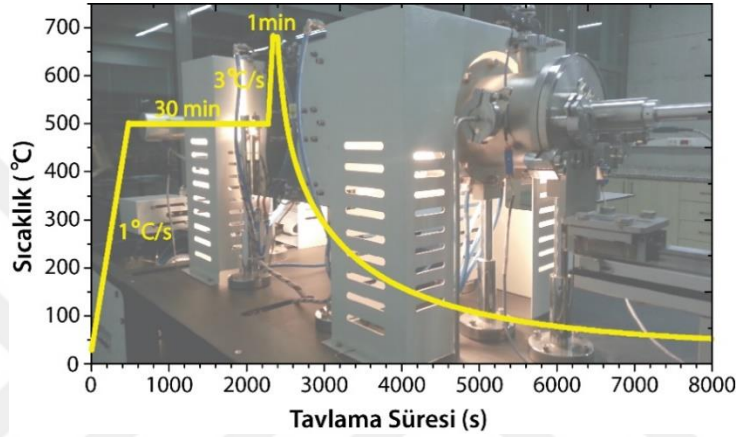
Film özelliklerini iyileştirmek adına yapılan çalışmadan farklı derişim değerleri ve stokiyometrik oranlar çalışılmıştır. Kullanılan kimyasal derişimleri ve stokiyometrik oranlar Çizelge 2.15’de rapor edilmiştir.

Çizelge 2.15 Farklı molekülerite değerlerine sahip CuIn_{1-x}Ga_xS₂ filmleri üretmek için kullanılan derişim değerleri.

Örnek Adı*	İlk spreylendirilme işlemindeki CuCl ₂ /InCl ₃ /GaCl ₃ /NH ₂ CSNH ₂ molarite değerleri (mM)	İkinci spreylendirilme işlemindeki CuCl ₂ /InCl ₃ /GaCl ₃ /NH ₂ CSNH ₂ molarite değerleri (mM)
(Std.)	5,50/2,25/2,25/13,50	4,50/2,70/1,80/13,50
(S-Zeng.)	5,50/2,25/2,25/18,00	4,50/2,70/1,80/18,00
(2XM)	11,00/4,50/4,50/27,00	9,00/5,40/3,60/27,00
(2XMS)	13,50/5,40/3,60/36,00	13,50/5,40/3,60/36,00

*Std.: Standart örnek, S-Zeng.: Sülfür zengini çözeltiden hazırlanan örnek, 2XM: İki kat derişim kullanılan örnek, 2XMS: İki kat derişim ve iki kat sülfür miktarı kullanılan örnek.

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmler daha iyi kristallenme ve daha kompakt filmler elde edebilmek için iki basamakta üretilmiştir. Her iki tabaka da Çizelge 2.14’de verilen değerler ile üretilip oda sıcaklığına kadar soğuması beklenmiştir. Ardından ikinci basamakta yine Çizelge 2.15’de verilen değerlerle kaplama işlemleri gerçekleştirilmiştir. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmler soğurucu tabakalar molibden kaplı cam alt taşlar üzerine spray piroliz ile kaplandıktan sonra vakum ortamında Vaksis CVD-Handy/Tube RTA sistemi tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Şekil 2.32 bu işlemler için tipik olarak kullanılan hızlı tavlama işleminin sıcaklık değişimini göstermektedir.



Şekil 2.32 Standart uygulanan tavlama işleminin sıcaklık değişimi.

Sıcaklık ölçümleri alt taş yüzeyinden K-tipi ısıl çift ile ölçülmüştür ve PID sıcaklık kontrolörü ile kontrol edilmiştir. Hetero eklem yapısını elde edebilmek için % 1 gümüş katkılı In_2S_3 filmler $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ üzerine spray piroliz yöntemi ile üretilmiştir. Alt taş konfigürasyonunda fotovoltaik aygıtların üretilmesi için üst kontak grubu Bölüm 2.4.2.1’de açıklandığı şekilde üretilmiştir.

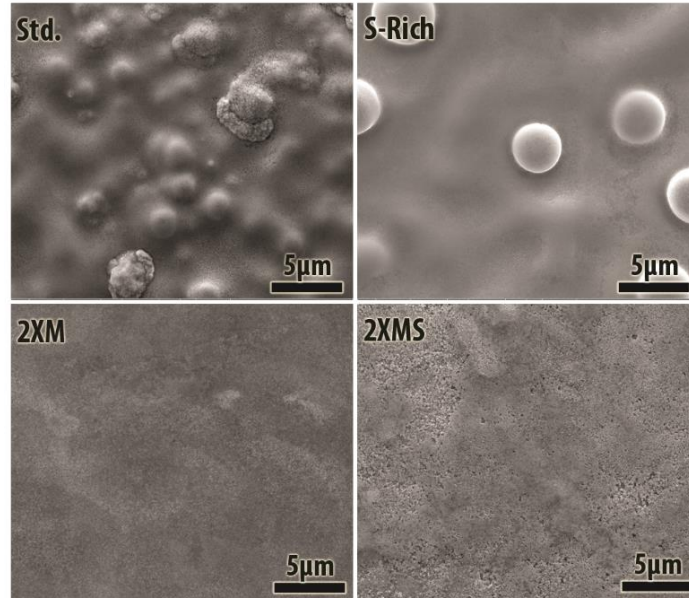
2.5.2.2 İnce filmlerin ve güneş pillerinin karakterizasyonu

Spray piroliz yöntemi ile üretilmiş filmlerin kristal yapısı Panalytical X’pert Pro MPD XRD ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) cihazı ile tespit edilmiştir. CuInS_2 tabakaların ve fotovoltaik aygıtların yüzey morfoloji ve/veya ara yüzey kesit görüntüleri FEI, Quanta 200 FEG SEM ile analiz edilmiştir. Filmlerin yapısında bulunan atomların elementel analizi EDS ile yapılmıştır. EDS analizinde 15 kV hızlandırma voltajı $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ’lik alanlara uygulanarak ölçümlerin doğruluğu artırılmak istenmiştir. Raman analizleri Ar iyon demeti ile ve Horiba Jobin Yvon Model: IHR550 Raman ölçüm

sistemi ile alınmıştır. Optik geçirgenlik analizleri Perkin Elmer Lambda 2S UV-Vis-NIR spektrofotometresi ile 200-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Fotovoltaik aygıt performans analizleri dâhil olmak üzere tüm elektriksel ölçümler Bölüm 2.5.2.2’de açıklandığı şekilde yapılmıştır. Fotovoltaik aygıt üzerinde ölçüm alınan her bir gözenin aktif alanı $0,41 \text{ cm}^2$ ’dir. Farklı molarite ve stokiyometri oranlarında üretilmiş olan aygıtların AC iletkenlik ölçümleri Solartron SI 1287 Electrochemical Interface bütünleştirilmiş Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer ile yapılmıştır. Empedans verileri 0 V DC potansiyel fark altında, 25 mV AC potansiyel farkında ve 1 Hz-100 kHz frekans aralığında alınmıştır. Kapasitans-voltaj ölçümleri ise 100 mV AC modülasyon potansiyel farkında ve sabit 100 kHz frekansta, 10 mV artış miktarı ile -0,5 – 1,5 V aralığında alınmıştır. AC ölçümler ile ilgili sonuçlar Z-View (Scribner Associates) yazılımı kullanılarak fit edilmiştir.

2.5.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ filmlerin yüzey morfolojileri SEM yöntemi ile analiz edilmiştir (Şekil 2.33). $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ filmler düşük konsantrasyon değerlerinde kaplandığında film yüzeyinde mikrometre mertebelerinde topaklanmalar meydana geldiği gözlemlenmiştir. Bu durum daha önceki çalışmalarımızda da karşılaştığımız ve rapor ettiğimiz bir durumdur (Sankir ve diğ., 2013).

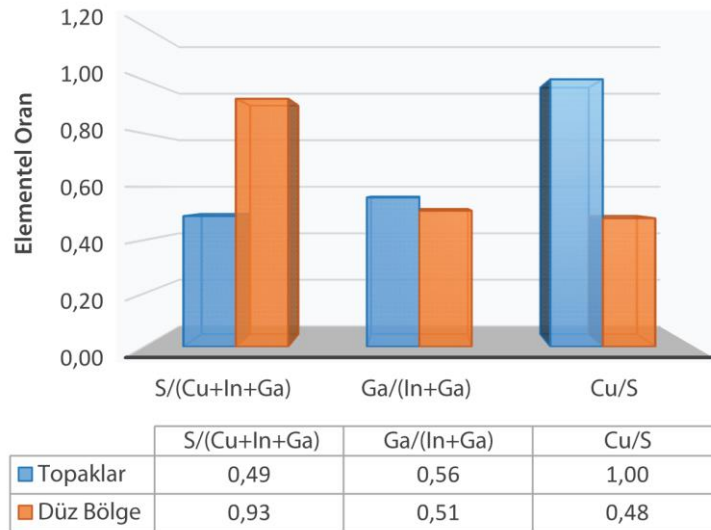


Şekil 2.33 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince film örneklerin molibden kaplı cam alt taşlara kaplandıktan sonraki SEM yüzey morfoloji görüntüleri.

Filmlerin yüzeyinde oluşan bu topaklanmaların çözeltide kullanılan başlangıç kimyasallarının derişimlerinin oranı ve konsantrasyonu değiştirilerek giderilmesi hedeflenmiş ve bu doğrultuda yapılan çalışmalarda S/(Cu+In) oranı artırıldığında SEM görüntülerinde topaklanma sayısının azalmakla birlikte boyutlarının arttığı saptanmıştır. Daha sonra çözelti stokiyometrisi sabit kalacak şekilde çözelti konsantrasyonu artırıldığında (Çizelge 2.15) düz ve homojen yüzeyler elde edilmiş, topakların kaybolduğu tespit edilmiştir (Şekil 2.33).

Sprey piroliz yönteminde derişim miktarı ve kaplamada kullanılan paso sayısı sabit film kalınlığı için ters orantılıdır. Yani, derişim iki katına çıkarıldığında işlem süresinin yarıya inmesi beklenen bir durumdur. İşlem süresinin kısalması ise difüzyon için gerekli olan süreyi azaltmıştır. Bu sebeple yüzeydeki topak oluşumları kaybolmuştur. Son olarak ise hem çözeltideki CGI oranı hem de SCIG oranı iki katına çıkartılmıştır ve yine homojen ve topaklanma olmayan yüzeyler gözlemlenmiştir. Sonuç olarak sprej piroliz yönteminde çözelti stokiyometrisi ve derişim filmlerin yüzey morfolojisini ciddi derecede değiştirmektedir. Daha detaylı olarak açıklanacak olursa Std. ve S-zengini örneklerin yüzeylerinde topaklanma oluşmasının arkasındaki mekanizma difüzyon süreçleri ile ilintili olduğu düşünölmektedir (Lee ve diğ., 2012a). Literatürde çoklu kristal ince filmlerde difüzyon süreçleri için farklı mekanizmalar sunulmuştur (Lorenz R, 2002; Movchan ve Demichishin, 1969; O Madelung, 2004). Movchan ve Demichishin'in ortaya koymuş olduğu 3-bölgeli modele göre, karakteristik film yapıları kaplama oranı, alt taş sıcaklığı (T_s) ve kaplanan malzemenin erime sıcaklığına göre difüzyon mekanizmaları farklılaşmaktadır (Movchan ve Demichishin, 1969). Yapmış olduğumuz işlemde $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ filmler kullanılan soda kireç cam alt taşların ısı şok dayanım limiti olan 300 °C alt taş sıcaklığında kaplanmıştır. Diğer yandan bütün kaplama işlemleri atmosferik koşullarda ve atmosfer basıncında kaplanmıştır. Bu durum dikkate alındığında topaklanma oluşumunun arkasında çalışan mekanizmanın işlem süresi ve kaplama oranı ile ilintili olacağı düşünölebilir. 3-bölgeli difüzyon mekanizmasında 1. bölge $T_s/T_m < 0,1$, 2. bölge $0,1 < T_s/T_m < 0,3$ ve 3. bölge ise $T_s/T_m > 0,3$ olarak tanımlanmıştır. Burada T_s alt taş sıcaklığı ve T_m ise ince filmin erime sıcaklığını ifade etmektedir. $CuIn_{1-x}Ga_xS_2$ tek kristal filmlerin erime sıcaklığı değerleri stokiyometriye göre (x değerinin değişimine göre) 1270 ve 1550 K aralığında değişmektedir [Madelung, 2004]. Bu modele göre alt taş sıcaklığımızın 300 °C olduğu düşünöldüğünde T_s/T_m oranı 0,30-0,23 arasında

değişir. Bu durumda yapmış olduğumuz kaplama işlemini 2. bölgede incelememiz gerekmektedir. Bu bölgede ana difüzyon mekanizması yüzey difüzyonudur. Çözelti ısıtılmış olan alt taş üzerine gönderildiğinde çözeltinin ısıl dekompozisyonu gerçekleşir ve farklı ara fazların oluşumu sağlanmış olur. CuS ve InS faz diyagramları incelendiğinde 300-400 °C sıcaklık aralığında bakır zengini bölgede yalnızca CuS ve CuInS₂ katı fazları bulunmaktadır. Bunun dışında, “Ostwald ripening” olayı bakır ve sülfür zengini çözeltiler yüzeye gönderildiği kristal büyümesinde rol alan bir diğer mekanizmadır (Ratke ve Voorhees, 2002). Bu olay termodinamik olarak kendiliğinden gerçekleşen bir işlemdir. Başka bir deyişle, ara yüzey alanı difüzyon kontrollü kütle transferi süreci ile yüksek ara yüz eğriliğinden düşük ara yüz eğriliğine doğru gerçekleşir. Bu durum parçacık boyutunun küçülmesi ve zamanla ortalama parçacık boyutunun artmasına sebep olacaktır (Ratke ve Voorhees, 2002). Şekil 2.34, örnekler üzerindeki düz ve topaklanmış bölgelerden alınan bakır, galyum, indiyum ve sülfür atomik oranlarını grafik olarak ifade etmektedir. Grafikten anlaşılacağı üzere topaklanmanın olduğu ve olmadığı bölgeler arasındaki temel fark bakır miktarıdır. Topaklı bölgeler düz bölgelerden daha fazla bakır içermektedir ki bu durum yüzey difüzyonu ile ilgili süreci destekler niteliktedir. Bu sebeple yüzey difüzyonu süreci sonucunda oluşan Cu_xS ikincil fazları yüzeyde topaklanma oluşumunda başrolü oynamaktadır. Yukarıda açıklandığı gibi derişimdeki artış miktarı ile işlem süresi kısalmıştır ve bu durumda yüzeyde herhangi bir topaklanma gözlemlenmemiştir.



Şekil 2.34 S-Zengini filmin topaklı bölgelerinden ve düz bölgelerinden elde edilen elementel oranlar.

Çalışılan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmlerin elementel kompozisyonlarını açıklayan EDS sonuçları Çizelge 2.16’da raporlanmıştır. Yüksek derişimle ve düşük derişimle kaplanan filmlerin elementel analizleri karşılaştırıldığında en dikkat çeken değişim CGI oranlarındadır. Hem Std., hem de S-zengini örneklerde CGI oranları 1,21 olarak hesaplanmıştır. Çözelti derişimi artırılarak kaplanan filmlerde CGI oranlarındaki düşüş yukarıda tartışılan difüzyon mekanizması hakkında fikir vermektedir. Bunun dışında kaplanan filmlerin tamamında çözeltide kullanılan klor tabanlı kimyasallardan dolayı karbon ve klor kirlilikleri bulunmaktadır. Klor kirliliği % 1’in altındadır ve bu elektriksel ve optik özelliklerde ciddi bir değişime sebep olmamıştır. % 29’lara varan oranlarda tespit edilen oksijen oranı ise bakır oksit, galyum oksit gibi oksijen içeren ikincil fazların var olabileceğini işaret etmektedir. Std. ve S-zengini örnekler benzer oranlarda oksijen atomu içermektedir. Ancak derişim 2XM örneğinde oksijen oranı da iki katına çıkmıştır. Diğer örnekler ile karşılaştırıldığında 2XM örneği daha az bakır ve sülfür atomu içermektedir. Diğer yandan 2XM örneğinde galyum içeriği de artmış ve % 12’ye ulaşmıştır. Bu sebeple yüksek derişim ile yapılan işlemlerin galyum difüzyonunu artırdığı söylenebilir. Beklenildiği üzere çözeltideki sülfür miktarı artırıldığında film yapısındaki sülfür miktarı da artacaktır (Çizelge 2.16).

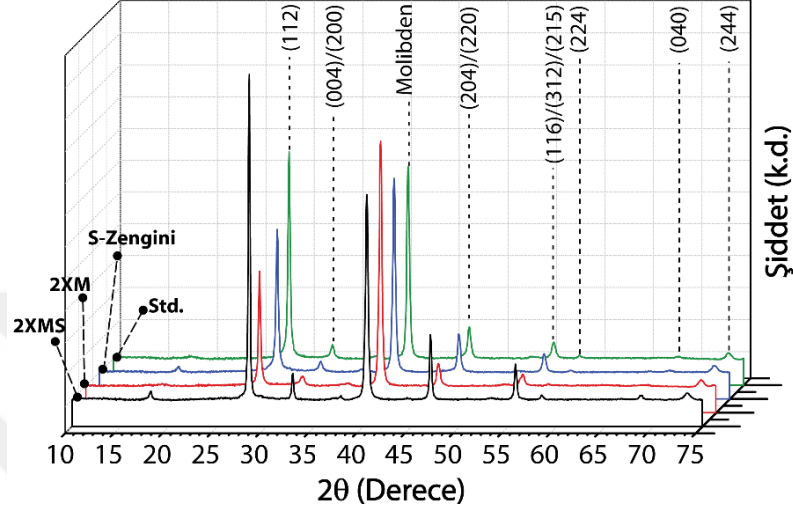
Çizelge 2.16 Tavlama işleminden sonra molibden kaplı cam üzerine farklı stokiyometrik oranlarda ve derişimlerde hazırlanmış olan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ filmlerin EDS analizinden elde edilen elementel atomik yüzdeleri.

Örnek	C	O	Cl	Ga	S	In	Cu	GGI*	CGI**	SCIG***
Std.	5,53	14,05	0,00	9,59	37,13	9,96	23,74	0,49	1,21	0,46
S-Zeng.	7,55	12,64	0,65	9,88	37,53	8,76	22,61	0,53	1,21	0,91
2XM	0,94	29,24	0,50	12,28	28,57	8,74	19,73	0,58	0,94	0,70
2XMS	7,25	4,84	0,32	12,03	45,75	13,98	15,83	0,46	0,61	1,09

*GGI: $Ga/(Ga+In)$, **CGI: $Cu/(Ga+In)$ ve ***SCIG: $(S/(Cu+In+Ga))$

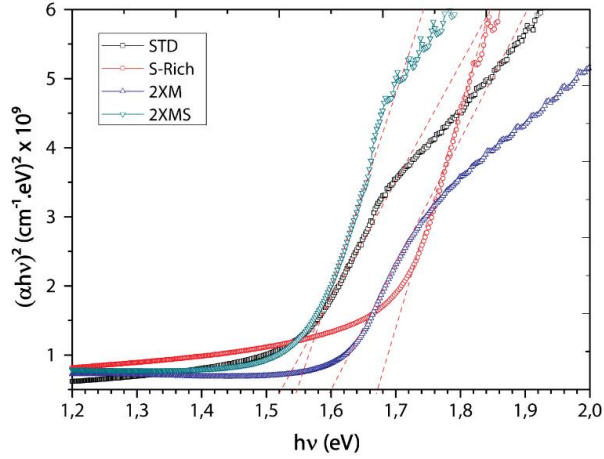
$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ filmlerin kalınlıkları yine ara kesit SEM tekniği ile ölçülmüştür. Tüm örnekler için film kalınlığı benzer olarak 2,1 μm olarak ölçülmüştür. Şekil 2.35’de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ filmlerin XRD spektrası görülmektedir. Molarite ve stokiyometriden bağımsız olarak elde edilen filmlerin tamamı kalkopirit yapının tipik XRD piklerini göstermiştir. 28,1, 34,4, 46,6, 55,3, 68,7 ve 74°’de (2θ) gözlemlenen pikler sırasıyla $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ kalkopirit yapısının (112), (004)/(200), (204)/(200), ve (116)/(312)/(215), (040) ve (244) düzlemlerini gösterdiği söylenebilir. Debye-Scherrer formülü ile (112) düzleminde hesaplanan ortalama kristalit boyutları Çizelge 2.17’de

raporlanmıştır. Std., S-zengini ve 2XM örnekleri benzer boyutlarda (~40nm) kristallitlere sahip olmasına rağmen diğerlerinden farklı olarak 2XMS örneği ~70 nm kristalit boyutuna sahiptir. Daha önce raporlanan çalışmalarda da çözeltideki sülfür miktarını artışı ile kristalit boyutunun da arttığı belirtilmiştir (Izquierdo-Roca ve diğ., 2008).



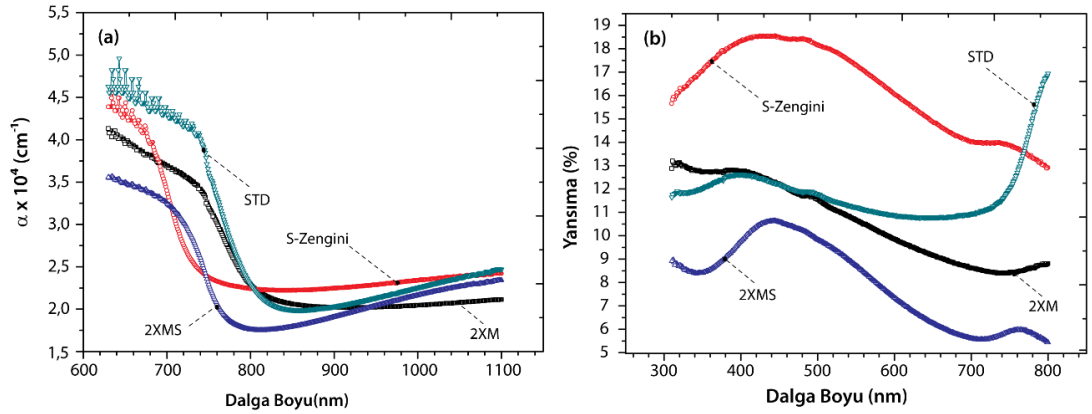
Şekil 2.35 Farklı stokiyometrilere spray piroliz ile molibden kaplı cam alt taşlara kaplanan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmlerin XRD spektrası.

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ filmlerin yasak bant aralığı Eşitlik 2.2 ile $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri üzerinden hesaplanmıştır (Şekil 2.36). Std. örneğinin yasak bant aralığı değeri 1,5 eV olarak hesaplanmıştır (Çizelge 2.17). Sülfür miktarı artırıldığında yasak bant aralığı 1,7 eV değerine ulaşmıştır. Bu durumda SCIG ve CGI oranı gibi kritik stokiyometrik oranların filmlerin yasak bant aralığı değerlerini değiştirdiği söylenebilir. Bir başka deyişle, CGI oranı 1'den büyük olduğu durumda sülfür miktarı artırıldığında E_g değeri de artmıştır. 2XMS örneğinin SCIG oranı 1 civarında olmasına rağmen yasak bant aralığı 1,6 eV olarak hesaplanmıştır ki bu durum büyük bir ihtimalle CIG oranının 1'den düşük olmasından kaynaklıdır. Lee ve diğ. yaptıkları çalışmada bakır tabanlı kalkopirit ince filmlerde stokiyometrinin yasak bant aralığı üzerine olan etkisini açıklamıştır (Lee ve diğ., 2012b).



Şekil 2.36 Farklı derişimlerde spre piroliz ile molibden kaplı cam alt taşlara kaplanan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmlerin $(\alpha hv)^2$ - hv spektraları.

Şekil 2.37 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ soğurucu tabakaların optik soğurmasının ve yansımının dalga boyu ile değişimini göstermektedir. Çalışılan dalga boyu aralığında Std. ve S-zengini filmler 2XM ve 2XMS örneklerinden daha fazla optik yansımaya sahiptir. Bu durum muhtemelen SEM ve EDS analizleri ile doğrulanan ve yüzeyde bulunan Cu_xS topakları ile ilgilidir.



Şekil 2.37 Farklı stokiyometrilere spre piroliz ile molibden kaplı cam alt taşlara kaplanan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmlerin (a) optik soğurma-dalga boyu, (b) yansımada dalga boyu spektraları.

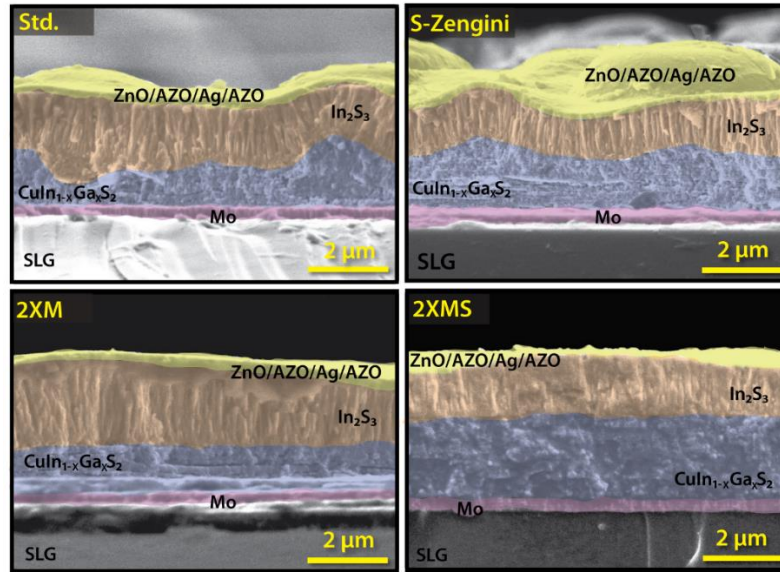
Çizelge 2.17 ise oda sıcaklığında üretilen filmlerin elektriksel direnç değerlerini özetlemektedir. Direnç ölçümleri için örnekler $7 \times 7 \text{ mm}^2$ boyutlarında VdP geometrisinde hazırlanmıştır. Çizelgeden görülebileceği üzere, Std. ve S-zengini filmlerin yığın direnç değerleri karşılaştırılabilir düzeydedir. Buna ek olarak 2XM ve 2XMS örnekleri Std. örneklerden yaklaşık 10 kat daha düşük ancak benzer direnç

değerlerine sahiptir. Bu durum 2XM ve 2XMS örneklerinin daha büyük kristalitlere sahip olması ile ilişkilendirilebilir. Kristalit boyutlarındaki düşüşlerle birlikte tane sayısı artmakta ve taneler arası yüzeylerin de sayısı artmaktadır ki bu bölgeler yük iletiminde safsızlık merkezi olarak çalışmaktadır. Dolayısıyla elektriksel direnç artmaktadır. Dislokasyon yoğunluğundaki azalma da bu teoriyi desteklemektedir (Çizelge 2.17).

Çizelge 2.17 Molibden kaplı cam üzerine farklı stokiyometrik oranlarda ve derişimlerde hazırlanmış olan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.

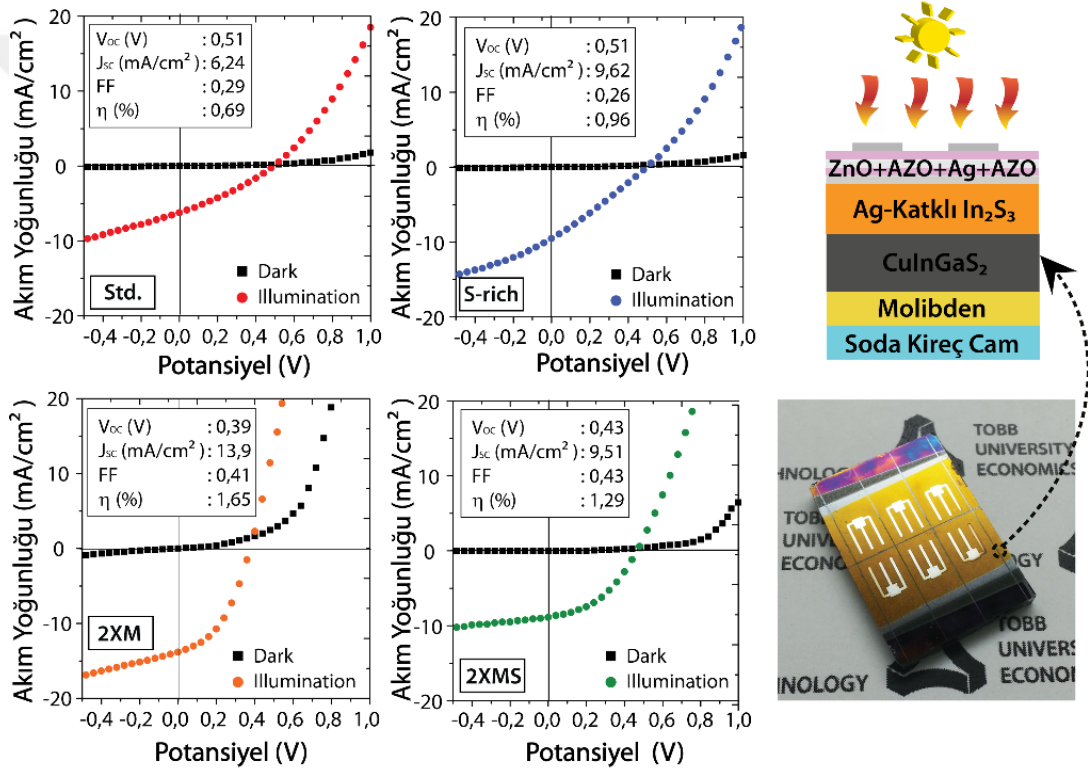
Örnek Adı	Yasak Bant Aralığı (eV)	Ort. Kristalit Boyutu (nm)	Yığın Direnç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Dislokasyon Yoğunluğu (cm^{-2})
Std.	1,52	35	$4,45 \times 10^{-2}$	8.16×10^{10}
S-Zeng.	1,67	37	$2,64 \times 10^{-2}$	7.30×10^{10}
2XM	1,60	40	$9,14 \times 10^{-3}$	6.25×10^{10}
2XMS	1,55	67	$7,14 \times 10^{-3}$	2.23×10^{10}

Farklı derişim oranlarının ve stokiyometrilerin çalışıldığı $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmlerin fotovoltaik performanslarını inceleyebilmek adına $\text{Mo}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{i-ZnO}/\text{AZO}/\text{Ag}/\text{AZO}$ yapısında güneş pilleri hazırlanmıştır. Üretilen fotovoltaik aygıtların ara kesit SEM görüntüleri Şekil 2.38’de görülebilir.



Şekil 2.38 $\text{Mo}/\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2/\text{Ag}/\text{InS}/\text{ZnO}/\text{AZO}/\text{Ag}/\text{AZO}/\text{Ni}/\text{Al}$ yapısında üretilmiş olan aygıtın ara kesit SEM görüntüleri.

Ara kesit SEM görüntülerinde In_2S_3 filmlerin daha önce optimize edilmiş 1 μm olan kalınlık değerinden farklı görünmesinin sebebi bakır atomlarının tampon tabaka içerisine difüz olması ile ilişkilidir. Diğer tüm tabakalar hedeflenen kalınlık değerlerinde elde edilmiş ve keskin bir şekilde ara kesitte görünmektedir. Derişim miktarının artırılması Std. örnek ile karşılaştırıldığında daha yoğun filmlerin üretilmesine olanak sağlamıştır. Ayrıca 2XM örneğinde tabakalı yapı dikkat çekmektedir. Şekil 2.39 üretilen güneş pilinin yapısını ve (J-V) karakteristiklerini göstermektedir. Çözelti derişiminin artışı ile V_{oc} değerleri düşmesine rağmen J_{sc} değerleri derişim iki katına çıkarıldığı zaman neredeyse iki katına çıkmıştır (Çizelge 2.18).



Şekil 2.39 Mo/CuIn_{1-x}Ga_xS₂/Ag-InS/ZnO/AZO/Ag/AZO/Ni/Al yapısında üretilmiş olan aygıtların karakteristik (J-V) grafikleri, bazı önemli pil parametreleri, aygıt şematik gösterimi ve fotoğrafı.

Bir güneş pilinden elde edilecek en yüksek potansiyel değeri olan V_{oc} akım değerinin sıfır olduğu noktada ölçülür. V_{oc} değeri bir güneş pilinden alınabilecek en büyük güç değerini doğrudan etkiler. Ayrıca V_{oc} değeri aygıt üzerinde gerçekleşen rekombinasyonlar ile direkt olarak etkilidir. 2XM ve 2XMS örneklerinde gözlemlenen düşük V_{oc} değerleri de bunun bir neticesi olarak rekombinasyon derecesi ile ilgili

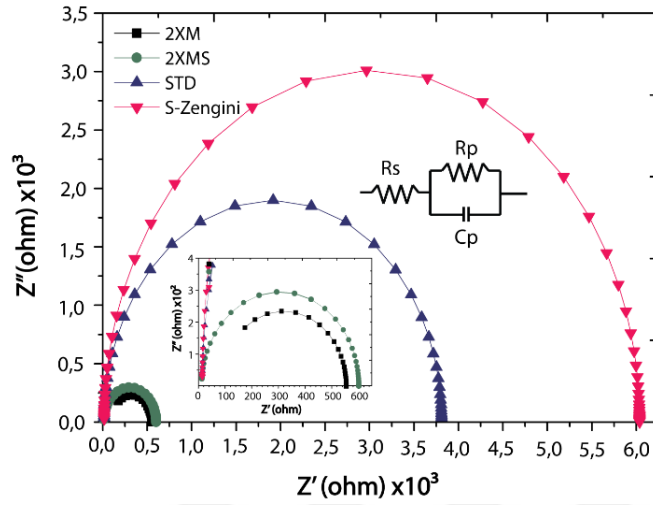
olduğu düşünülebilir. Diğer yandan, aygıt üzerinde potansiyel değeri sıfır olduğunda okunan en yüksek akım olan J_{sc} değeri yani kısa devre değeri foton yardımıyla üretilen ve toplanan yük taşıyıcıların sayısını ifade etmektedir. Optik soğurma ve yansıma gibi optik özellikler, yüzey pasivasyonu ve azınlık yük taşıyıcıların ömrü gibi değerler J_{sc} büyüklüğünü etkileyen başlıca faktörlerdir. Dolayısıyla derişimin iki katına çıkarılması ile optik yansıma değerinin düşmesinin J_{sc} değerinde artışa sebep olduğu soncuna varılabilir. Ancak 2XMS örneğinin yansıma değeri diğerlerinden daha düşük olmasına rağmen, J_{sc} değeri 2XM örneğinden daha düşük olarak ölçülmüştür (Çizelge 2.18).

Çizelge 2.18 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ tabanlı güneş pilleri için bazı fotovoltaiik parametreler.

Örnek Adı	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Rs (Ω)	Rsh (Ω)	η (%)
Std.	0,51	6,24	0,29	426	543	0,69
S-zeng.	0,51	9,62	0,26	295	544	0,96
2XM	0,39	13,90	0,41	169	621	1,65
2XMS	0,43	9,51	0,43	62	1180	1,29

Yukarıda açıklandığı üzere J_{sc} değerini etkileyen tek faktör optik yansıma değildir. Optik soğurma da J_{sc} değeri üzerine ciddi derecede etki etmektedir. Şekil 2.37.a.'da görüldüğü üzere optik soğurma değeri 600-800 nm ve 800-1100 nm gibi iki aralıkta incelenebilir. Genel eğilim olarak 600-800 nm aralığında, 2XMS ve Std. örnekleri S-zengini ve 2XM örneklerden daha fazla optik soğurmaya sahiptir. 800 nm'den sonraki aralıkta 2XM ve 2XMS örneklerinin optik soğurma değeri artmakta ve Std. örneğinden daha büyük hale gelmektedir. Yansıma verileri ile bu durum birleştirildiğinde (Şekil 2.37), 2XM ve 2XMS örnekleri için J_{sc} değerindeki artış kaçınılmaz bir durumdur. Diğer yandan, hem optik soğurma hem de yansıma verileri incelendiğinden 2XMS örneği 2XM örneğine göre daha iyi değerlere sahiptir. Bu sebeple bu parametreler 2XMS örneğinden elde edilen düşük J_{sc} değerini açıklayamamaktadır. Burada dikkate alınması gereken konu azınlık yük taşıyıcılarının sayısı ve ömrüdür. Bu düşünceyle üretilen aygıtlar üzerinden AC elektriksel ölçümler yapılmıştır. Şekil 2.40 Mo/CuIn_{1-x}Ga_xS₂/In₂S₃/i-ZnO/AZO-Ag-AZO yapısına sahip bir güneş pillerinin Nyquist grafiklerini göstermektedir. Empedans verileri 0 V potansiyelde ve karanlık koşullarda elde edilmiştir. Bütün örnekler için elde edilen tek yarım daire, tek zaman sabitine sahip olduğunu göstermektedir. Şekil 2.40 yine muhtemel eş değer devre şeması

gösterilmektedir. Bu eşdeğer devreye ait parametreler Z-View yazılımı kullanılarak fit edilmiş ve Çizelge 2.19’da rapor edilmiştir.



Şekil 2.40 Farklı derişimlerde $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ tabakalar kaplanarak elde edilen fotovoltaiik aygıtların Nyquist grafikleri.

Çizelge 2.19’den görülebileceği üzere kontak direncini ifade eden R_s değeri tüm örnekler için benzer değerlere sahiptir. Diğer yandan Std. ve S-zengini örnekler için hesaplanan yığın direnci (R_p) değerleri 2XM ve 2XMS değerlerinden daha büyüktür. Muhtemelen bu durum J-V grafiği üzerinde daha yüksek seri direnç (R_s) değeri okunmasına sebep olmuştur (Çizelge 2.19). Kapasitans (C_p) değerleri eş değer devre üzerinden fit edilerek hesaplanmıştır. Std., S-zengini ve 2XM, 2XMS örnekler için yaklaşık olarak 4 ve 7 nF kapasitans değerleri not edilmiştir. En yüksek eş değer devre zaman sabiti değeri ise 99,4 ns olarak 2XM örneğinde hesaplanmış olup bu durum büyük bir ihtimalle çözelti derişiminin artması ile birlikte taşıyıcı ömrünün artması ile mümkün olmuştur ki bu durum J_{sc} değerinin de artışını tetiklemiştir. Optik analiz verileri ile bu durum birlikte düşünüldüğünde 2XM örneğinin diğerlerinden daha yüksek fotovoltaiik performans göstermesi ile açıklanabilmektedir. Bunların dışında bir güneş pilinden elde edilen en büyük gücün V_{oc} ve J_{sc} değerlerine oranı olarak ifade edilen FF değeri güneş pili performansında önemli bir değerdir.

Çizelge 2.19’da verildiği üzere çözelti derişimi artırılarak ve molekularite kontrol edilerek FF değeri de artırılmıştır. Tüm bu fotovoltaiik parametrelerin değişimi dikkate alındığında Eşitlik Ek.1.7 ile hesaplanan güneş pili verimi % 0,69’dan 1,65’e artırılmıştır.

Çizelge 2.19 CuIn_{1-x}Ga_xS₂ tabanlı fotovoltaiıkların empedans ve kapasitans-potansiyel ölçümlerinden elde edilen bazı önemli parametreler.

Örnek Adı	R _s (Ω)	R _p (Ω)	C (F)	τ (ns)	V _{fb} (V)	N (1/cm ³)
Std.	15,20	3967	4,17 x10 ⁻⁹	63,1	1,07	1,01 x10 ¹¹
S-Zeng.	15,01	3797	4,19 x10 ⁻⁹	62,6	1,05	2,78 x10 ¹¹
2XM	14,36	768	7,05 x10 ⁻⁹	99,4	0,59	4,91 x10 ¹¹
2XMS	12,26	589	7,09 x10 ⁻⁹	85,2	0,73	8,67 x10 ¹²

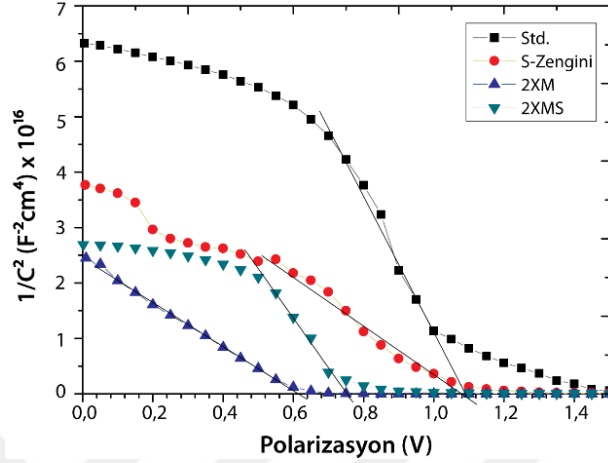
Son olarak ise ters besleme potansiyelinden eklem kapasitans değeri (C=dQ/dV) hesaplanmıştır. Eklem kapasitansı boşaltılmış bölgenin analizinde ve hetero eklem güneş pillerinde yük dağılımının gösteriminde kullanılan güçlü bir analiz tekniğidir. Şekil 2.41 karanlık ortamda ve 100 kHz sabit frekansta, 100 mV AC modülasyon potansiyelinde alınan Mott-Schottky ölçümlerini göstermektedir. Genel eğilim olarak kapasitans değerinin polarizasyon voltajı düşürülmesi arttığı ve sabit bir değere ulaştığı görülebilmektedir. Lineer olmayan bu davranış elektronik durum yoğunluğu ve uygulanan bu potansiyel ile boşaltılmış bölgenin genişletilmesi ile ilişkilendirilebilir. Düz-bant potansiyel değeri Eşitlik 2.6'da verilen (V_{fb}) Mott-Schottky eşitliğinde 1/C²=0 değerindeki potansiyel değerinden hesaplanmıştır (N. F. Mott, 1939);

$$\left(\frac{1}{C^2}\right) = \left(\frac{2}{\epsilon_0 \epsilon_s q N}\right) \left[V - V_{fb} - \left(\frac{kT}{q}\right) \right] \quad (2.6)$$

Burada C uzay-yük bölgesinin diferansiyel kapasitansını, ε₀ vakumun geçirgenliği, ε_s dielektrik sabitini, N p-tipi yarı iletken için alıcı yoğunluğunu, A yüzeyin örnek alanını, V elektrot potansiyelini, V_{fb} düz bölge bant potansiyelini, T sıcaklığı, k Boltzmann sabitini, q ise elektron yükünü ifade etmektedir. 1/C²'ye karşılık V grafiğinin doğrusal bölgesinde en küçük kareler metodu kullanılarak fit edilmiştir. V_{fb} değeri Eşitlik 2.6 yardımıyla hesaplanmıştır. V₀ değeri 1/C²'ye karşılık V grafiğinin X eksenini kestiği nokta olarak alınmıştır Şekil 2.41. Eğim değeri serbest taşıyıcı yük yoğunluğunu hesap etmek için kullanılmıştır. CuIn_{1-x}Ga_xS₂ filmlerin rölatif geçirgenliği 11,5 olarak alınmıştır (Repins ve diğ., 2006). Toplam diyot alanı güneş pili alanı olan 0,41 cm² olarak alınmıştır. Hesaplanan düz bant potansiyeli ve akseptör yoğunluğu değerleri

Çizelge 2.19'da verilmiştir. Beklenildiği üzere düşük V_{fb} değeri, düşük V_{oc} değeri elde edilmesine yol açmıştır. Boix ve diğ. de yığın-hetero eklem polimer-fulleren güneş

pilleri için benzer bir durumu rapor etmişlerdir (Boix ve diğ., 2000). Bunun ötesinde, akseptör yoğunluğu (N_a) çözelti derişimi iki katına çıkarıldığı durumda iki katına çıkmıştır. Bu sebeple N_a değerinin artışının bir neticesi olarak 2XM ve 2XMS örneklerinin V_{oc} değerleri düşmüştür (Brammertz ve diğ., 2013).



Şekil 2.41 Farklı derişimlerde $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ tabakalar kaplanarak elde edilen fotovoltaiik aygıtların Mott-Schottky grafikleri.

Bu çalışmada $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ hetero eklem ince film güneş pillerinin morfolojik, yapısal ve elektro optik ve optik özellikleri spreylendirilmesinde kullanılan çözeltinin derişimi ve stokiyo metrisi kontrol edilerek analiz edilmiştir. Sırasıyla bakır, indiyum, galyum ve sülfür için 5,50/2,25/2,25/13,50 mM derişimlerine sahip çözelti ile elde edilen Std. örnekler için film yüzeylerinde bazı topaklanma şeklinde ikincil fazlar tespit edilmiştir. Çözelti içerisinde sülfür derişim miktarı 18 mM (S-zengini örnek) seviyesine çıkarıldığında yüzeydeki topakların ortalama sayısının azaldığı fakat boyutlarının kütle transferi mekanizmaları ile büyüdüğü gözlemlenmiştir. İşlem süresini kısaltarak istenmeyen atomların difüzyonunu önlemek ve yüzeyde ikincil fazların oluşumunu engellemek için derişim miktarı iki katına çıkartılmıştır. Bu durum SEM analizleri ile de doğrulanan daha düz, homojen filmlerin elde edilmesini sağlamıştır. Çözelti derişiminin artırılması ile UV-VIS ölçümleri sonucunda yasak bant aralığı değerinin artış gösterdiği tespit edilmiştir. Optik soğurma katsayısı ve yansıma değerlerinin değişimi ile de V_{oc} ve J_{sc} değerlerinin dikkate değer oranda yükseldiği gözlemlenmiştir. Sırasıyla bakır, indiyum, galyum ve sülfür için 11,00/4,50/4,50/27,00 mM derişimlerine sahip çözeltiden elde edilmiş filmlerden AC elektriksel ölçümlerle de desteklenmiş olan % 1,65'lik bir verim değeri elde edilmiştir.

Elde edilen bu verim değeri maliyet etkin fotovoltaikler için potansiyel vaat eden bir sonuçtur.

2.6 Sprey Piroliz Yöntemi ile Üretilen İndiyum Sülfür Tampon Tabakalara Gümüş Katkılamanın Güneş Pili Performansı Üzerine Etkileri

2.6.1 Giriş

Önceki çalışmalarımızda sprej piroliz sisteminde kullanılan ön çözelti içerisinde bulunan indiyum derişiminin % 0,5, 1, 10, 20 ve 100'ü oranlarında yapılan gümüş katkılama işlemleri sonucunda In_2S_3 filmlerde meydana gelen yapısal, optik ve elektriksel değişimler detaylı bir şekilde analiz edilmiştir (Aydın ve diğ., 2014b). Gümüş katkılama işleminin filmlerin elektriksel iletkenliği, foto hassasiyeti, optik geçirgenlik ve soğurma davranışları ve filmin kristal yapısı üzerinde ciddi değişimlere sebep olduğu gözlemlenmiştir. In_2S_3 filmlerin katkılanmasında asıl amaç elektriksel direnci düşürmek ve aygıt yapısında kullanıldığında J_{sc} değerini artırmaktır. Bu bağlamda gümüş katkılamanın In_2S_3 filmlerin fotovoltaik performansına olan etkisinin test edilmesi hedeflenmiştir. Bir önceki yapılan çalışmada katkılama oranının % 10'un altında olmasının elektro-optik özellikleri açısından daha verimli olduğu görülmüştür. Bu sebeple In_2S_3 filmlere ön çözelti içerisinde bulunan indiyum derişiminin % 0,5, 1, 2, 5 ve 10'u oranlarında gümüş katkılama işlemleri yapılarak bu filmlerin fiziksel özellikleri incelenmiş ve fotovoltaik performansları test edilmiştir. Bu çalışmada In_2S_3 tampon tabakaların kaplanması için 50 pasoluk kaplamalar yapılmıştır. 50 paso değeri farklı In_2S_3 tampon tabaka kalınlığı için yapılan ön çalışmalardan elde edilen diyot özellikleri üzerinden karar verilmiştir. Çalışmalarımızda ters çevrilmiş güneş pili konfigürasyonu kullanılmıştır. Bu aygıt yapısı daha önce başka araştırma grupları tarafından çalışılmıştır (T. T. John ve diğ., 2005; Nguyen ve diğ., 2012). Cherian ve diğ. yaptıkları çalışmada sprej piroliz yöntemi ile ITO üzerine kapladıkları $CuInS_2$ filmlerin üzerine In_2S_3 filmler kaplamış ve ardından ısı buharlaştırma ile 45 nm gümüş film kaplayarak arka kontaktları elde etmişlerdir (Cherian ve diğ., 2012a). Bu çalışmada ITO tarafından yapılan aydınlatma ile raporlanan verim değeri % 2,13'tür. Burada kullanılan çözeltideki Cu/In derişim oranı 1, film kalınlığı ise 0,5 μm 'dir. Ancak bu çalışmada kullanılan soğurucu tabaka kalınlığı foton soğurulması için yeterli olmamıştır. Bu sebeple yaptığımız çalışmada soğurucu tabaka kalınlığı 2 μm civarında

tutularak optik soğurmanın artırılması hedeflenmiştir. Buna ek olarak hazırlanan çözeltideki Cu/In derişim oranı 1,7 olarak sabit tutularak bakır zengini bir film hazırlanması hedeflenmiştir. Daha önce yaptığımız çalışmalarda, bakır zengini soğurucu tabakaya sahip aygıtlarda sprej piroliz yöntemi ile üretilen In_2S_3 filmlere kesit boyunca difüz olan bakır atomları In_2S_3 'ün daha iletken olmasını sağladığından tampon tabaka özelliklerini iyileştirdiği tespit edilmiştir (Sankir ve diğ., 2015b). Bunun için tampon tabakanın bozulmadığı bir kalınlıkta, literatürde rapor edilen kalınlıklarından fazla kaplanması hedeflenmiştir. Bunun dışında yaptığımız bu çalışmada gümüş metal filmlerin literatürde rapor edilen 45-50 nm gibi değerlerden daha ince kaplanarak TCO işlevinde kullanılması da amaçlanmıştır. Benzer şekilde Santosh ve diğ. FTO/CuInS₂/In₂S₃/Ag yapısında aygıtları soğurucu ve tampon tabakaları sprej piroliz yöntemi ile kaplayarak üretmişler ve soğurucu tabaka işleminde Cu/In oranının 1,4 olduğu bakır zengini çözeltiler kullandıkları durumda % 0,94 fotovoltaj çevrim verimi elde ettiklerini raporlamışlardır (Santhosh ve diğ., 2014). Cu/In derişimini arttırmanın kristalit boyutunda artışa sebep olduğunu belirtmişler ve buna bağılı olarak da verim değerini arttırdıklarını ifade etmişlerdir. Bu durum, bakır zengini çözeltilerden soğurucu tabakaların üretilmesi konusundaki motivasyonumuzu desteklemektedir. Bu bölümde takip eden başlıklar, üretilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin detaylı analizlerini içermektedir.

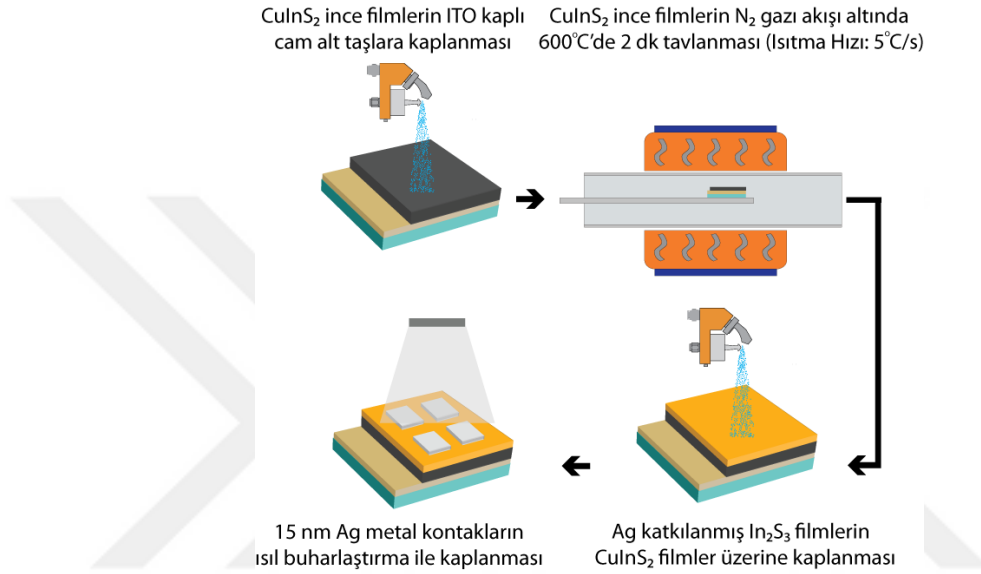
2.6.2 Deneysel yöntemler

2.6.2.1 İnce filmlerin ve güneş pillerinin hazırlanması

CuInS₂ ve In₂S₃ tabakalar Şekil 1.6'da gösterilen sprej piroliz sistemi ile kaplanmıştır. CuInS₂ filmler sırasıyla 9,4, 5,5 ve 16 mM derişimlerinde bakır klorür, indiyum (III) klorür ve tiyoüre kimyasalları kullanılarak ITO kaplı ($R_{\text{sheet}} < 10 \Omega/\square$) cam alt taş üzerine kaplanmıştır. Kaplama esnasında alt taş sıcaklığı 300 °C olup, çözelti besleme hızı 2 ml/dk.'dır. 48 paso kaplama ile yaklaşık 2 µm CuInS₂ soğurucu tabaka kaplandıktan sonra Bölüm 2.4.2.1'de tarif edilen optimize edilmiş parametreler ile tavlama işlemi yapılmıştır. Üretilen filmlerin özellikleri Şekil 2.21'de verilmiştir.

In₂S₃ tabakalar ise üretilmiş olan bu ITO/CuInS₂ yapısının üzerine yine 300 °C alt taş sıcaklığında ve 1 ml/dk. çözelti besleme hızında sırasıyla 10 ve 80 mM indiyum (III) klorür ve tiyoüre derişimlerinde çözeltiler kullanılarak kaplama işlemi yapılmıştır. Bu

çalışmada In_2S_3 tabakalara indiyum derişiminin % 0,5, 1, 2, 5 ve 10'u oranlarında gümüş katkılanması çalışılmıştır. Gümüş katkılama, gümüş asetat ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$) bileşğinin hazırlanan ön çözelti içerisine eklenmesiyle sağlanmıştır. Sonrasında 15 nm kalınlığında gümüş kontaklar Vaksis Midas PVD-MT/2M2T fiziksel buharlaştırma sistemi kullanılarak ısı buharlaştırma tekniğı ile kaplanmıştır. Şekil 2.42 fotovoltaik cihazın üretim süreçlerini yukarıda bahsedildiğı hali ile şematik olarak özetlemektedir.



Şekil 2.42 Ters çevrilmiş konfigürasyonda CuInS_2 tabanlı ince film güneş pillerinin üretim aşamaları.

2.6.2.2 İnce filmlerin ve güneş pillerinin karakterizasyonu

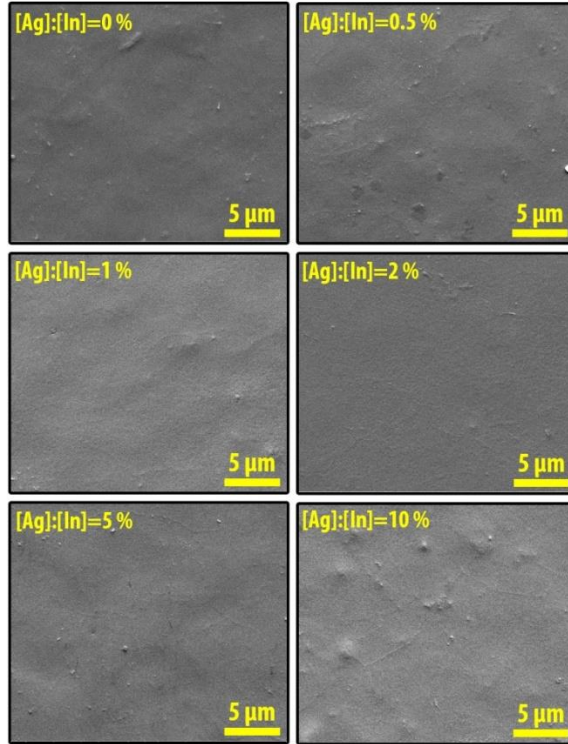
Üretilen CuInS_2 , In_2S_3 tabakaların ve fotovoltaik aygıtların yüzey morfoloji ve/veya ara yüzey kesit görüntüleri FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektro mikroskopu (SEM) ile analiz edilmiştir. Üretilen filmlerin kristal yapı analizi Panalytical X'pert Pro MPD XRD ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) cihazı ile yapılmıştır. Filmlerin yapısında bulunan atomların elementel analizi EDS ile yapılmıştır. EDS analizinde 15 kV hızlandırma voltajı $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ 'lik alanlara uygulanarak ölçümlerin doğruluğı artırılmak istenmiştir. Raman analizleri argon iyon demeti ile ve Horiba Jobin Yvon Model: IHR550 Raman ölçüm sistemi ile alınmıştır. Derinlik profili için elementel analizler time-of-flight ToF-SIMS5, ION-TOF sistemi ile alınmıştır. Bi^+ iyonları birincil iyon olarak kullanılmıştır. Pozitif iyonlar O_2^+ saçırma ile analiz edilmiş, negatif iyonlar ise Cs^- saçırma ile elde edilmiştir. Bu ölçümlerde iyon enerjisi 2 keV'tur. $300 \times 300 \mu\text{m}^2$

alana O_2^+ ve C_s^- iyonları sırasıyla 500 nA ve 110 nA akım değerleri ile uygulanmıştır. Optik geçirgenlik analizleri Perkin Elmer Lambda 45 UV-VIS spektrofotometresi ile 200-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Fotovoltaik aygıt performans analizleri dâhil olmak üzere tüm elektriksel ölçümler Bölüm 2.5.2.2’de açıklandığı şekilde yapılmıştır.

2.6.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

2.6.3.1 Gümüş katkılanmış indiyum sülfür ince filmler

In_2S_3 tampon tabakalara indiyum derişiminin % 0,5, 1, 2, 5 ve 10’u oranlarında gümüş katkılama yapılarak üretilen filmlerin yüzey analizleri ve kalınlıklarını tayini SEM tekniğı ile yapılmıştır. Buna göre cam alt taşlar üzerine kaplanan filmlerin yüzeyinde kusurlar olmadığı gibi morfoloji olarak birbirinden farklı olmadığı gözlemlenmiştir (Şekil 2.43).



Şekil 2.43 Cam üzerine spreylendirilerek üretilmiş In_2S_3 filmlerin yüzey morfoloji SEM görüntüleri.

EDS analizi ile yapılan elementel ölçümler neticesinde filmlerin % 22’ye varan oranlarda karbon ve % 9’a varan oranlarda ise oksijen kirliliğı içerdiği

gözlemlenmiştir (Çizelge 2.20). En düşük karbon ve oksijen kirlilikleri % 1 katkılanmış In_2S_3 filmlerde gözlemlenmiştir. Yapıdaki oksijen varlığı kaplamaların oksijen içeren atmosfer ortamında yapılması sebebi ile karbon varlığının ise sülfür kaynağı olarak kullanılan tiyoüre bileşiğinden geldiği düşünülmektedir. Örneklerde EDS analizlerinde tespit edilen karbon atomları varlığının değişkenlik göstermesi reaksiyona girmeyen sülfür bileşiği olan tiyoürenin yapıda kalması ile ilgili bir durumdur. % 1 katkılama oranına sahip örnekte en az karbon yüzdesi tespit edilmesi de bu katkılama oranında tiyoürenin daha az reaksiyona girmeden kaldığını göstermektedir. Tespit edilen klor varlığı ise bakır klorit ve indiyum klorit kimyasallarının piroliz işlemi sonrasında yapıdan ayrılmayan klor bileşiklerinin safsızlık olarak yapıda kalması ile ilgilidir. İşlem sonrası vakumda tavlama işlemi ile yapıdaki oksijen ve karbon varlığı azaltılabilir ancak p-n eklemi üzerine büyütülen In_2S_3 filmler CuInS_2 'ün yapısında bulunan bakır atomlarının aşırı difüzyonunu engellemek amacı ile kaplama sonrası tavlama işlemine tabi tutulmamaktadır.

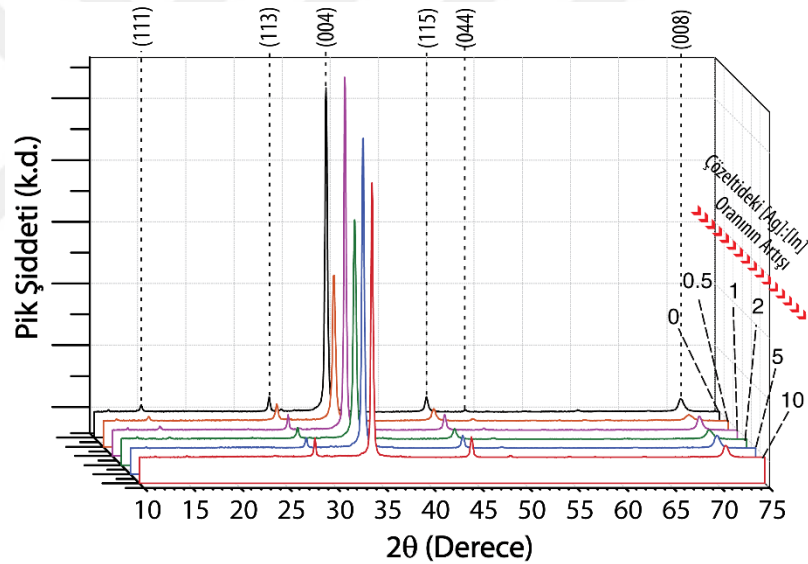
Çizelge 2.20 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 filmlerin EDS analiz sonuçları.

[Ag]:[In]	C (%)	O (%)	S (%)	Cl (%)	Ag (%)	In (%)	(Ag+In)/S
0	17	9	40	6	0	28	0,70
0,5	19	9	34	8	1	30	0,91
1	12	4	44	9	1	30	0,71
2	15	5	43	8	1	28	0,70
5	22	6	38	8	2	25	0,70
10	14	3	42	9	3	28	0,75

Sprey piroliz yöntemi ile üretilen ince filmlerde karbon, oksijen ve klor varlığı birçok araştırmacı tarafından rapor edilmiştir (Krunks ve diğ., 2002; Sahal ve diğ., 2009). Gümüş atomlarının yapıdaki varlığı katkılama oranına paralel olarak artış göstermiştir (Çizelge 2.20). Çözeltiye indiyum konsantrasyonunun % 0,5'i kadar gümüş eklendiği durumda film yapısında % 0,68 oranında, çözeltiye % 10 oranında gümüş eklendiği durumda ise film yapısında % 3,41 oranında gümüş varlığı tespit edilmiştir. Buna ek olarak gümüş atomlarının CuInS_2 kafes yapısına girişi esas alındığında (Ag+In)/S oranının stokiometrik hedef olan 0,67'ye yakın olması beklenen bir durumdur. Üretilen filmlerin birçoğunda (Ag+In)/S oranları bu hedefe yakındır. Ancak tamamı

0,67'den büyüktür. Bu durum yapıya girmesi beklenen gümüş atomlarının tamamının girmedeği ve bir kısmının da ikincil fazlar oluşturduğunu düşündürmektedir.

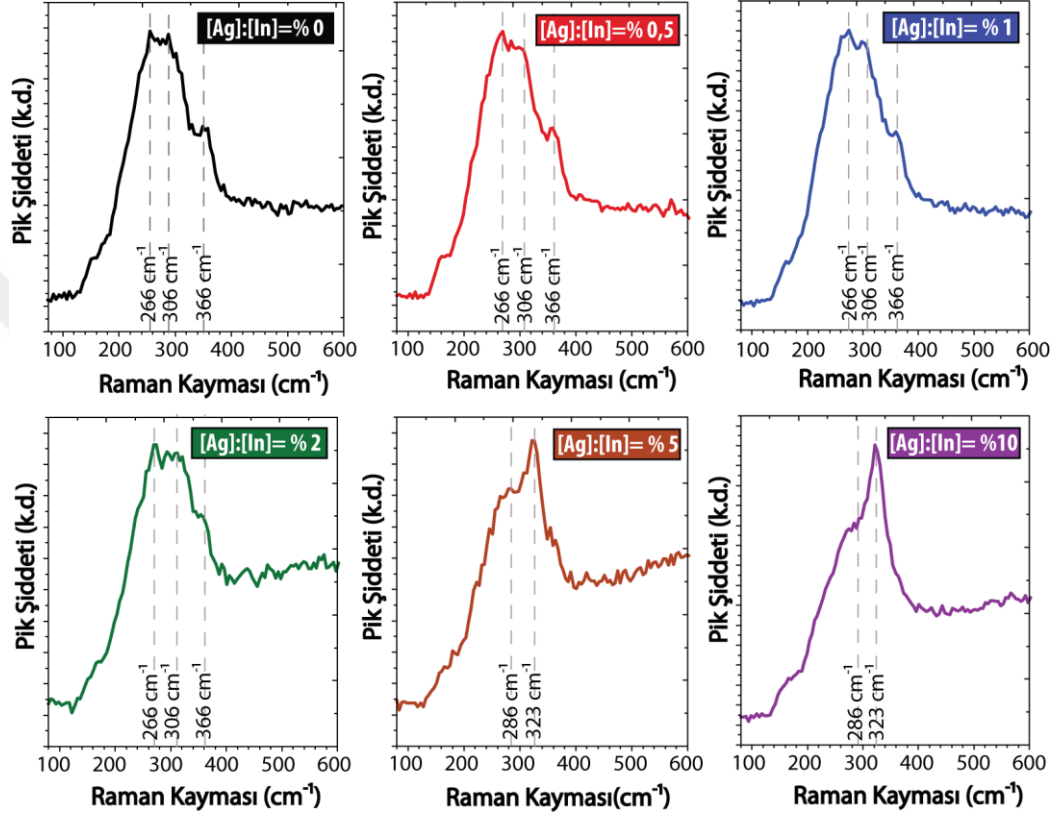
Üretilen filmlerin kristal yapısı XRD yöntemi ile tayin edilmiştir. Şekil 2.44'de katkısız ve farklı gümüş katkılama oranlarına sahip In_2S_3 ince filmlerin XRD spektralleri görülmektedir. Elde edilen filmlerin kübik $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ (JCPDS Card No. 32-456) fazında olduğu gözlemlenmiştir. Gümüş katkılanmamış örneğin (400) yönünde (33° (2θ)) kristallendiği saptanmıştır. Bu kristal düzlemi için en yüksek pik şiddeti katkısız örnekte gözlemlenmiştir. 14, 27, 44, 48 ve 71° (2θ) civarında görülen piklerin de kübik $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yapısının sırasıyla (111), (115), (044) ve (800) düzlemlerine aittir. XRD piklerinden hesaplanan ortalama kristal boyutu Çizelge 2.21'de verilmiştir. Buradan da anlaşılacağı üzere tüm In_2S_3 filmler nano kristal yapıda olup, kristalit boyutu 50 nm'nin altındadır.



Şekil 2.44 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 filmlerin XRD grafikleri.

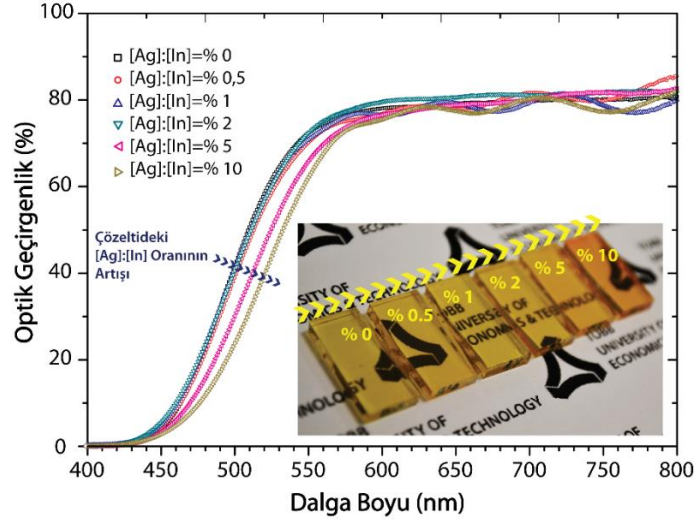
Gümüş katkılı In_2S_3 ince filmlerin yapısal özellikleri Raman analizi ile de teyit edilmiştir. Şekil 2.45'da spre piroliz ile büyütülmüş ve gümüş katkılanmış örneklerin Raman aktif modları görülmektedir. Bu modlardan 266, 306, 323 ve 366 cm^{-1} da saptanan piklerin $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ yapıya ait olduğu bilinmektedir (Fu ve diğ., 2010; Laurencic ve diğ., 2011). 306 cm^{-1} deki mod A1 simetrisine, 323 cm^{-1} deki Raman aktif modun ise Ag_2 ye ait olduğu bilinmektedir (Lugo ve diğ., 2012). Ayrıca EDS analizi de örneklerimizin sülfür zengini olduğunu teyit etmiştir. In_2S_3 yapısını gümüş katkılama ile Raman titreşim modlarında değişimler olduğu gözlemlenmiştir. % 2 katkılama

oranına kadar 266 cm^{-1} ve 306 cm^{-1} enerji değerlerinde bir değişim olmamıştır. 366 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikin şiddetinde ise azalma olduğu görülmektedir. % 2 katkılama oranında sonra ise 323 cm^{-1} enerji değerindeki pikin daha belirgin hale geldiği görülmüştür. Bu pik kübik In_2S_3 'ün Ag_2 titreşim moduna ait olduğu bilinmektedir.



Şekil 2.45 Cam alt taş üzerine büyütülmüş In_2S_3 ince filmlerin Raman spektralleri.

Gümüş katkılanan In_2S_3 tampon tabakaların optik geçirgenlikleri UV-VIS analizleri ile ölçülmüştür. Buna göre çözeltideki gümüş konsantrasyonunun artışına paralel olarak film yapısındaki gümüş miktarları da artmış ve bu da optik geçirgenlikte azalmaya sebep olmuştur. Tüm filmlerin optik geçirgenliği görünür bölgede % 75-80 bandında kalmıştır (Şekil 2.46). Eşitlik 2.2 yardımıyla elde edilen yasak bant aralığı değerleri Çizelge 2.21'de özetlenmiştir. E_g değerleri 2,70 ile 2,76 eV aralığında değişmektedir. Bu veriler gümüş katkılı In_2S_3 filmlerin güneş pillerinde tampon tabaka olarak kullanılmaya oldukça elverişli olduğu sonucunu vermektedir.



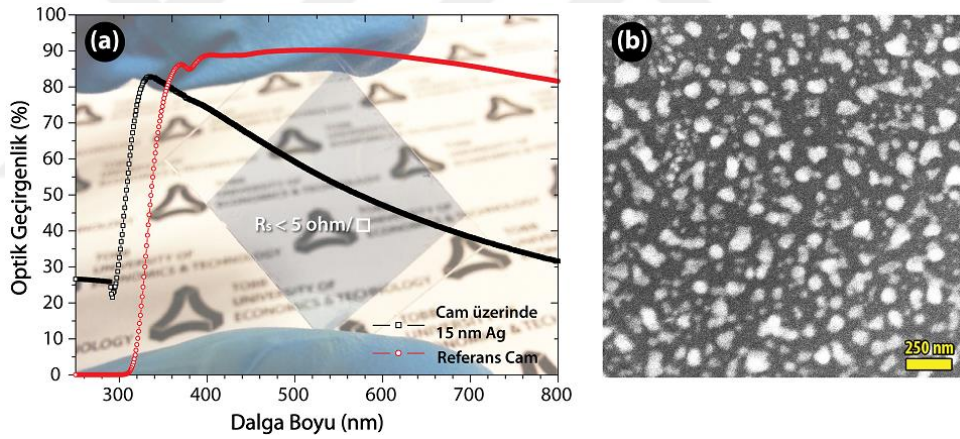
Şekil 2.46 Farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 filmlerin UV-VIS optik geçirgenlik grafikleri (fotoğraf çözeltideki $[\text{Ag}]:[\text{In}]$ oranının artışına paralel olarak üretilmiş olan örneklerin görüntülerini göstermektedir.)

Farklı oranlarda gümüş katkılanmış $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ ince filmlerin foto hassasiyet değerleri Eşitlik 2.2 ile hesaplanmıştır. Çizelge 2.21’de görüldüğü üzere % 1 gümüş katkılama ile foto hassasiyet değeri 518’e yükselmiş ve katkılama oranları arasında en yüksek değer elde edilmiştir. Raporlanan bu değer literatürdeki değerlere kıyasla oldukça yüksektir. Ayrıca aydınlanma altında iletkenliğin katkısız duruma göre neredeyse 3 kata kadar artmış olması fotovoltaik aygıtlarda n-tipi tabakaların yüksek dirençli olması sebebi ile meydana gelen rekombinasyonların önlenmesi açısından bir avantaj teşkil etmektedir. Karanlık ortamda yapılan iki kontak elektriksel ölçüm sonuçlarından elde edilen direnç verileri incelendiğinde $10^5 \Omega\cdot\text{cm}$ mertebelerinde olduğu gözlemlenmiştir ki bu durum spreyle üretilen In_2S_3 tampon tabakalar için beklenen bir durumdur (Mathew ve diğ., 2010).

Çizelge 2.21 In_2S_3 filmlerin bazı yapısal, optik ve elektriksel özellikleri.

Örnek Adı	Film Kalınlığı (μm)	Yasak Bant Aralığı (eV)	Ort. Kristalit Boyutu (nm)	Yığın Direnç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	PS ($(I_L - I_D)/I_D$)
Katkısız	0,83	2,70	32	$4,63 \times 10^5$	179
0,5	0,88	2,73	22	$2,34 \times 10^5$	104
1	0,95	2,70	40	$6,54 \times 10^5$	518
2	0,97	2,76	29	$9,77 \times 10^5$	506
5	1,05	2,75	37	$3,83 \times 10^5$	407
10	1,10	2,72	34	$4,38 \times 10^5$	250

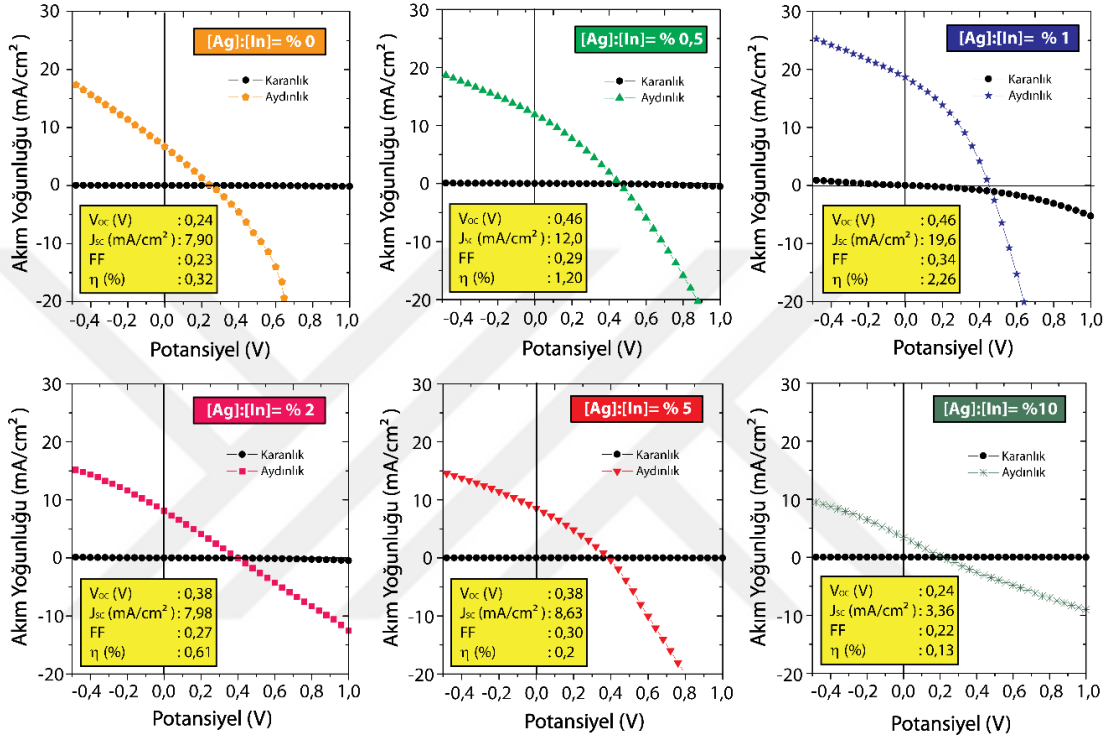
Literatürde daha önce gümüş kontakların sprey piroliz ile üretilen $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ p-n eklemleri üzerine ısı buharlaştırma ile üretilmesini Santosh ve diğ. çalışmıştır (Santhosh ve diğ., 2014). Yapılan çalışmada yaklaşık 50 nm olarak kaplanan gümüş filmler işlemden sonra tavlamanın etkisiyle In_2S_3 yapısına difüzyon olması sağlanmıştır. Bu sayede In_2S_3 filmlerin elektriksel iletkenliğinin artırılması hedeflenmiştir. Yaptığımız bu çalışmada ise gümüş filmlerin daha ince olarak üretilerek herhangi bir tavlama işlemine tabi tutulmadan üst kontak olarak ve TCO tabakası olarak kullanılması hedeflenmiştir. 15 nm gümüş tabakanın 4 noktadan ölçüm tekniği ile ölçülen yüzey direnci $5 \Omega/\square$ 'dir. Gümüş filmlerin optik geçirgenliğin analizi için UV-VIS optik geçirgenlik ölçümleri alınmıştır (Şekil 2.47). 200-800 nm dalga boyu aralığında yapılan ölçümlerde 340 nm civarında % 85 olan optik geçirgenliğin dalga enerjisinin azalması ile azaldığı gözlemlenmiştir. 800 nm değerinde optik geçirgenlik % 30 değerine kadar düşmektedir. Grafik arka planında görülen fotoğraf 15 nm gümüş metal filmin cam üzerindeki fotoğrafını göstermektedir.



Şekil 2.47 15 nm gümüş metal filmin cam üzerinden alınan (a) optik geçirgenlik grafiği, (b) aygıt üzerindeki SEM görüntüleri.

p-n eklemi üzerine kaplanmış olan gümüş filmler SEM yöntemi ile görüntülenmiştir (Şekil 2.47). 15 nm olarak kaplanan gümüş filmlerin ortalama 100 nm boyutlarında adacıklar oluşturduğu gözlemlenmiştir. Bunun sebebi büyük olasılıkla kaplamanın yeterince ince olması sebebi ile sürekli film oluşumundan önceki aşamada kalınmış olmasıdır. Sürekli ve boşluksuz ince filmlerin elde edilebilmesi için bu adacıkların birleşerek boşluksuz ve sürekli bir yapıyı oluşturması gerekmektedir. Filmlerin 15 nm kaplanması bu kritik geçişten hemen önceki aşamayı oluşturmuştur. Bu sebeple de kaplanan film yüzeyde nano adacıklar şeklinde kalmıştır (Şekil 2.47).

Tampon tabakaları katkısız ve farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 filmlerden oluşan fotovoltaik aygıtlar yapılarak gümüş katkılamanın katkılama olmadığı duruma göre performans üzerindeki etkileri incelenmek istenmiştir. Bu amaçla deneysel kısımda da detaylı açıklandığı üzere ITO/CuInS₂/In₂S₃/15nm-Ag yapısında fotovoltaik aygıtlar üretilmiştir. Üretilen bu fotovoltaik aygıtların (J-V) grafikleri Şekil 2.48’de gösterilmektedir.



Şekil 2.48 Farklı gümüş katkılama oranlarına sahip In_2S_3 tabakalarla p-n eklemi yapılmış CuInS₂ tabanlı fotovoltaik aygıtların (J-V) grafikleri ve bazı önemli fotovoltaik parametreleri.

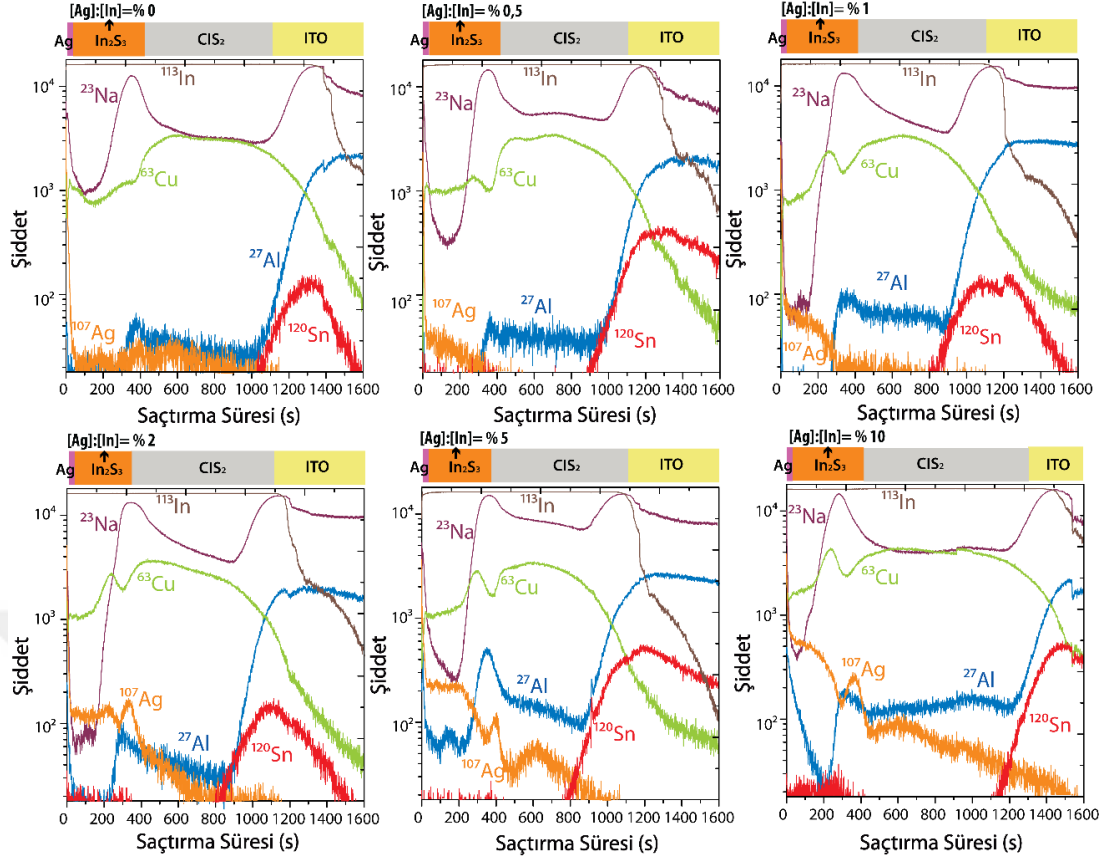
Üretilen aygıtlara ait bazı önemli fotovoltaik parametreler Çizelge 2.22’de listelenmiştir. Katkısız durumda 0,25 V olan V_{oc} , katkılama ile neredeyse iki katına çıkarak 0,46 V’a ulaşmıştır. Katkılama oranının % 2’ye ulaşması ile de tekrar düşerek 0,38 V olmuştur. Bu durumda V_{oc} bağlamında en iyi katkılama oranlarının % 0,5 ve % 1 olduğu söylenebilir. Benzer şekilde J_{sc} için de en yüksek değerler % 0,5 ve % 1 gümüş katkılanmış örneklerde gözlemlenmiştir. Yüksek V_{oc} ve J_{sc} değerleri bu güneş pillerinin nispeten yüksek verimli olmasını sağlamıştır. % 0,5 gümüş katkılanan aygıt % 1,20 verime sahipken, % 1 katkılanan aygıt maksimum değer olan % 2,26 fotovoltaik verime sahiptir. V_{oc} değerleri aynı iken % 1 katkılanmış veriminin diğerine

göre yüksek çıkması FF değerinin daha yüksek olması ile ilintilidir. Çizelge 2.21’de verilen R_S ve R_{SH} değerleri sırasıyla bir p-n eklemi ile elde edilen fotovoltaik aygıtlarda seri ve paralel direnç değerlerini göstermektedir. Seri direnç değeri rekombinasyonların minimize edilmesi için mümkün olduğu kadar düşük olmalıdır ve paralel bağlı direnç değeri de diyot kalitesini gösteren bir diğer parametre olduğundan mümkün olduğu kadar yüksek olmalıdır. Bu iki koşulu aynı anda sağlayan örnek % 1 gümüş katkılanmış fotovoltaik aygıttır. Tüm bu durumlar % 1 katkılanmış In_2S_3 tabakaların kullanıldığı aygıtın neden nispeten yüksek verime sahip olduğunu açıklar niteliktedir. Özetle gümüş katkılama ile fotovoltaik aygıtların J_{sc} , V_{oc} ve FF gibi parametrelerinde ciddi iyileşmeler sağlanmış ve bu durum verim artışı ile sonuçlanmıştır.

Çizelge 2.22 $CuInS_2$ tabanlı ince film güneş pillerinin farklı oranlarda gümüş katkılanmış In_2S_3 tampon tabakalar ile elde edilmiş fotovoltaik aygıtların bazı karakteristikleri.

Örnek	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	R_S (Ω)	R_{SH} (Ω)
0	0,24	7,69	0,23	0,32	124	337
0,5	0,46	12,00	0,29	1,20	106	562
1	0,46	19,60	0,34	2,26	55	515
2	0,38	7,98	0,27	0,61	168	495
5	0,38	8,63	0,30	0,65	137	676
10	0,24	3,36	0,22	0,13	256	588

$CuInS_2$ soğurucu tabakaya ve farklı gümüş katkılama oranlarında katkılanmış tampon tabakalara sahip aygıtların elementel derinlik profili analizleri SIMS yöntemi ile yapılmıştır (Şekil 2.49). Beklenildiği üzere katkılama miktarının artışına paralel olarak 0-400 s saçırma süresi aralığında In_2S_3 yapısında ^{107}Ag 'ye ait pikin şiddetinde artış gösterdiği tespit edilmiştir. SIMS analizi sonuçlarına göre, In_2S_3 tampon tabakaları işlemi sırasında bakır atomları yüzeye doğru difüz olmuştur. ~1000 s saçırma süresinden sonra ^{120}Sn ve ^{113}In piklerindeki artış ITO alt tabakaya ulaşıldığını ve soğurucu tabaka olan $CuInS_2$ içerisinde ^{120}Sn difüzyonu olmadığını göstermiştir. Yapıda tespit edilen ^{27}Al ise kullanılan cam alt taştan yapıya girdiği düşünülmektedir. Tüm örneklerde cam alt taştan gelen ^{23}Na varlığı $CuInS_2$ ve In_2S_3 yapısında yüksek oranda görülmüş ve eklem noktasında ise maksimum pik değerine ulaştığı görülmüştür. Bu durum büyük olasılıkla $CuInS_2$ filmlere 600 °C’de yapılan hızlı tavlama işleminde sodyum atomlarının film yüzeyine doğru difüz olması ile ilintilidir.



Şekil 2.49 Farklı gümüş katkılama oranlarına sahip In_2S_3 tabaklarla p-n eklemi yapılmış CuInS_2 tabanlı fotovoltaik aygıtlardan alınan SIMS derinlik profili analizi.

Bu çalışma ile SLG/ITO/ CuInS_2 / In_2S_3 /Ag yapısında spreylendirilmiş güneş pili üretimi başarıyla gerçekleştirilmiştir. Literatürde ilk defa gümüş filmler herhangi bir ek ısıl işlem olmadan ince film büyütülmesi aşamasında nano adacıklar şeklinde fotovoltaik aygıtlar üzerine üretilerek hem plazmonik etkilerden faydalanılmıştır hem de optik geçirgenliği sayesinde optik geçirgen ve iletken tabaka olarak akım toplayıcı işlevi görmüştür. Yine literatürde ilk kez gümüş katkılama ile elde edilmiş In_2S_3 tabakalar fotovoltaik aygıt üretiminde kullanılmış ve buna bağlı olarak J_{sc} , V_{oc} , FF ve verim değeri gibi fotovoltaik parametrelerde artış sağlanmıştır. En doğru katkılama oranının çözeltideki indiyum derişiminin % 1'i kadar gümüş eklemek olduğu yapısal, optik ve elektriksel ölçümlerle teyit edilmiştir. Elde edilen % 2,26'lık verim değeri gümüş katkılanmış In_2S_3 filmlerin tampon tabaka olarak kullanılabileceğini ve aynı zamanda 15 nm gümüş filmlerin de TCO tabakası olarak kullanılabileceğini göstermiştir.

Ulaşılan verim değerleri literatürde çözelti tabanlı yöntemlerle elde edilen fotovolttaik aygıtların verimleri ile karşılaştırılabilir düzeydedir.

2.7 Stokiyometri Değişiminin Bakır İndiyum Sülfür İnce Filmlerin Özelliklerine Etkisi ve Güneş Pili Performansları

2.7.1 Giriş

CuInS₂ ince filmlerin üretimi literatürde reaktif saçtırma, ısıl buharlaşma, kimyasal banyo biriktirme ve flaş buharlaştırma gibi birçok farklı teknikle yapılabiliyor olmasına rağmen bu yöntemlerin tamamında film stokiyometrisini kontrol etmek ciddi bir problemdir. Bu durumun asıl sebebi aynı koşullar altında bakır, indiyum ve sülfürün farklı buhar basınçlarına sahip olmasıdır. Vakum tabanlı üretim yöntemlerinde de stokiyometri kontrolü sağlanabilse de, bu tip cihazlar karmaşık donanımlar gerektirmektedir. Diğer yandan, sprej piroliz yönteminde elde edilmek istenen film stokiyometrisi çözelti içerisinde konulan kaynak malzemelerin miktarı değiştirilerek kolayca kontrol edilebilmektedir. Bu durum sprej piroliz yöntemini geniş alanlarda kontrollü stokiyometrilere soğurucu tabaka elde etmek için en iyi adaylardan birisi haline getirmektedir. Bu bölümde farklı derişimlerde bakır, indiyum ve sülfür kaynakları kullanarak bakır zengini ve sülfür zengini karışımlar elde ederek kontrollü bir şekilde çözelti stokiyometrisinin film özelliklerine olan etkisi çalışılmıştır. Bu bağlamda ilk aşamada çözeltideki [Cu⁺²] derişimi sabit tutularak [In⁺³] derişimi değiştirilmiştir. Bu sebeple çözelti içerisinde farklı indiyum miktarları denenerek film yapısında en iyi stokiyometrik oranı veren In/Cu oranı tespit edildikten sonra farklı sülfür derişimlerine sahip karışımlar elde etmek amacı ile de NH₂CSNH₂ molarite değerleri değiştirilmiştir. Tüm işlemlerde diğer tüm parametreler sabit tutulmuştur. Üretilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel analizleri yapılarak bu özelliklerin fotovolttaik parametreler ile olan ilgisi irdelenmiştir.

2.7.2 Deneysel yöntemler

2.7.2.1 Deneysel parametreler

CuInS₂ ve In₂S₃ tabakalar Şekil 1.6'da gösterilen sprej piroliz sistemi ile kaplanmıştır. CuInS₂ filmler Çizelge 2.23'de verilen derişimlerde bakır klorür, indiyum (III) klorür

ve tiyoüre kimyasalları kullanılarak üretilmiştir. Kaplama esnasında alt taş sıcaklığı 300 °C olup, çözelti besleme hızı 2 ml/dk.'dır. 48 paso kaplama ile yaklaşık 2 µm CuInS₂ soğurucu tabaka kaplandıktan sonra Bölüm 2.4.2.1'de tarif edilen optimize edilmiş parametreler ile tavlama işlemi yapılmıştır. Fotovoltaik aygıt üretimi için In₂S₃ tabakalar üretilmiş olan Mo/CuInS₂ yapısının üzerine yine Bölüm 2.6.2.1'de tarif edildiği şekilde % 1 gümüş katkılama oranı ile kaplanmıştır. Alt taş konfigürasyonunda fotovoltaik aygıtların üretilmesi için üst kontak grubu Bölüm 2.4.2.1'de açıklandığı şekilde üretilmiştir. Mekanik çizme yardımıyla 0,45 cm² aktif alana sahip güneş pilleri elde edilmiştir. Ters çevrilmiş konfigürasyonda ise bir önceki bölümde detaylı analiz edilen 15 nm kalınlığında gümüş kontaklar Vaksis Midas PVD-MT/2M2T fiziksel buharlaştırma sistemi kullanılarak ısı buharlaştırma tekniği ile kaplanmıştır.

Çizelge 2.23 Farklı stokiyometri oranlarına sahip örnekler için çözelti içerisinde kullanılan kimyasalların derişimleri ve stokiyometrik oranlar.

Örnek	CuCl ₂ (mM)	InCl ₃ (mM)	SC(NH ₂) ₂ (mM)	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
MR1	9,40	4,90	16,00	1,92	1,70	1,12
MR2	9,40	5,50	16,00	1,71	1,70	1,07
MR3	9,40	6,30	16,00	1,49	1,70	1,02
MR4	9,40	7,20	16,00	1,31	1,70	0,96
MR5	9,40	7,80	16,00	1,21	1,70	0,93
MR6	7,20	5,50	16,00	1,31	2,22	1,26
MR7	7,20	5,50	18,30	1,31	2,54	1,44
MR8	7,20	5,50	24,30	1,31	3,38	1,91
MR9	7,20	5,50	36,00	1,31	5,00	2,83
MR10	9,40	7,80	47,00	1,21	5,00	2,76

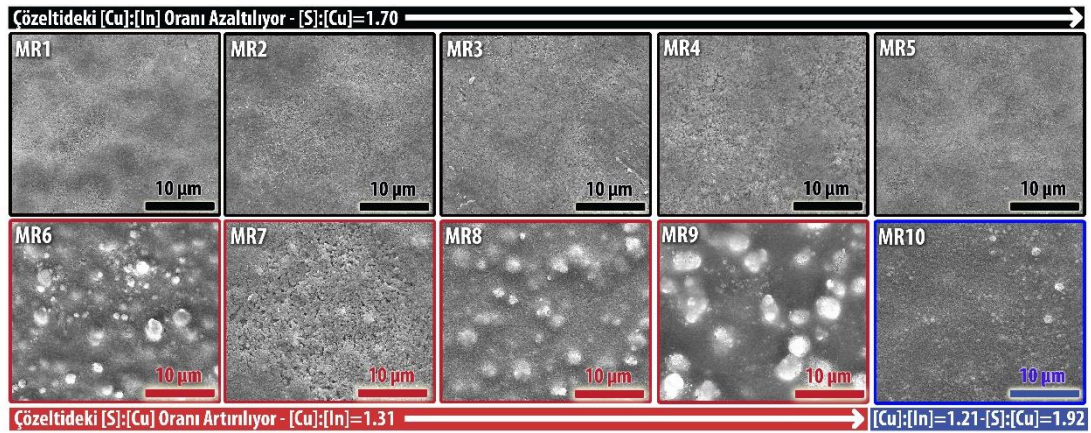
2.7.2.2 Örneklerin karakterizasyonu

Üretilen CuInS₂, In₂S₃ tabakaların ve fotovoltaik aygıtların yüzey morfoloji görüntüleri FEI, Quanta 600 FEG SEM ile analiz edilmiştir. Üretilen filmlerin kristal yapısı analizi Panalytical X'pert Pro MPD XRD (CuK_α, λ= 1,5405 Å) cihazı ile yapılmıştır. Filmlerin elementel yüzde analizi EDS ile yapılmıştır. Raman analizleri Ar iyon demeti ile ve Horiba Jobin Yvon Model: IHR550 Raman ölçüm sistemi ile alınmıştır. Optik geçirgenlik analizleri Perkin Elmer Lambda 45 UV-VIS spektrofotometresi ile 200-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır. Elektriksel

direnç ve Hall etkisi ölçümleri için Lake Shore Hall etkisi sistemi kullanılmıştır. Kontakların ohmik davranışları akım-potansiyel grafiklerinin lineer polarizasyonu ile doğrulanmıştır. Fotovoltaik aygıt performans analizleri dâhil olmak üzere tüm elektriksel ölçümler Bölüm 2.5.2.2’de açıklandığı şekilde yapılmıştır.

2.7.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

Çizelge 2.24’de verilen farklı derişimlerde ve stokiyometrik oranlarda üretilen CuInS_2 tabakaların yüzey morfolojindeki değişimleri SEM ile analiz edilmiştir (Şekil 2.50).



Şekil 2.50 Farklı stokiyometri oranlarına sahip örneklerin SEM yüzey morfoloji görüntüleri. Üstteki satırda sağa doğru çözeltideki $[\text{Cu}]:[\text{In}]$ derişimi azaltırken, alttaki kırmızı satırda çözeltideki $[\text{S}]:[\text{Cu}]$ oranı artırılıyor.

Buna göre Cu/In derişiminin azaltıldığı MR1-MR5 stokiyometrilerindeki örneklerin yüzey morfolojilerinde stokiyometrik oranlara bağımlı bir değişim gözlemlenmemiştir. Bu örneklerin tamamı milimetre ölçeklerinde geniş alanlarda yapılan incelemeler sonucunda yüzey kusuru içermediği ve yüzey morfolojisinin düz olduğu tespit edilmiştir. MR2 örneğinde verilen indiyum ve sülfür derişimleri sırasıyla 5,5 ve 16 mM değerlerinde sabit tutulurken bakır oranında 7,2 mM’a yapılan azaltma ile elde edilen MR6 örneğinin yüzeyinde bazı topak benzeri yapıların oluştuğu görülmüştür.

Sprey piroliz ile üretilen ince filmlerin yüzeyinde oluşan ve fotovoltaik aygıtların performanslarını olumsuz yönde etkilediği iyi bilinen bu yapıların üzerinden alınan EDS analizleri ile yapılan doğrulama ile bakır ve sülfür zengini yapıda olduğu tespit edilmiştir. Yüzeydeki bu topakların muhtemel Cu_xS fazlarıdır. Yüzeydeki topak

bölgelerden alınan EDS ölçümlerinde sülfür atomik yüzdesi % 34'den 42 düzeylerine kadar çıkmıştır. Bunun dışında bakır zengini hazırlanan çözeltilerde kritik S/Cu oranlarında yüzey topaklarının oluştuğu literatürde rapor edilen bir durumdur (Krunks ve diğ., 2000). İndiyum ve bakır derişimleri 7,2 mM ve 5,5 mM değerlerinde sabit tutulurken sülfür derişiminin kademeli olarak 16 mM'dan 36 mM'a kadar artırıldığı MR7-MR9 örneklerinde benzer durumlara rastlanmıştır. Ancak MR7 örneğinde yüzey topaklarının birim alana düşen sayısında azalma gözlemlenmiştir. MR10 örneği ise Cu/In oranının en düşük değeri olan 1,21'de tutularak sülfür derişiminin artırıldığı örnektir ve bu örnekte de herhangi bir yüzey topaklanması gözlemlenmemiştir. Bu durum çözeltideki Cu/In oranının ve S/Cu oranlarının kritik değerlere ulaşması durumunda film yüzeyinde topaklanmalara yol açtığı açık bir kanıttır. Filmlerin genelinden alınan EDS analizlerinden elde edilen sonuçlar ise Çizelge 2.24'de özetlenmiştir.

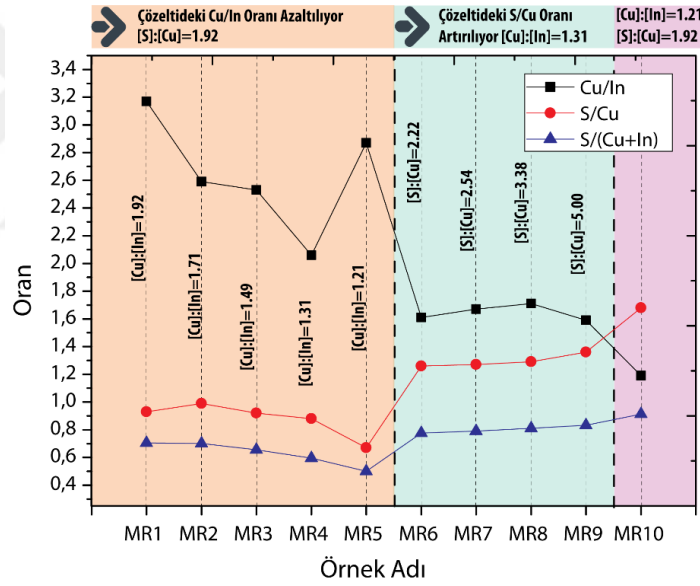
Çizelge 2.24 EDS yöntemi ile analiz edilen CuInS₂ ince filmlerin yapısındaki elementlerin atomik yüzdeleri ve bu yüzdelere elde edilen atomik oranlar.

Örnek	C	O	S	In	Cu	Cu/In	S/Cu	S/(Cu+In)
MR1	11	5	35	12	37	3,17	0,93	0,71
MR2	18	6	31	13	32	2,59	0,99	0,70
MR3	16	8	30	13	33	2,53	0,92	0,66
MR4	21	13	25	14	28	2,06	0,88	0,59
MR5	23	11	22	11	33	2,87	0,67	0,50
MR6	18	4	34	17	27	1,61	1,26	0,78
MR7	18	6	34	16	27	1,67	1,27	0,79
MR8	15	4	36	17	28	1,71	1,29	0,81
MR9	7	4	40	19	30	1,59	1,36	0,83
MR10	17	4	38	19	23	1,19	1,68	0,91

Filmlerin yapısında bulunan karbon ve oksijen varlığı çözeltide kullanılan kimyasallardan kaynaklanmaktadır. Karbon kirliliğinin bir diğer sebebi de dış kirliliklerdir. Bu sebeple düzensiz bir değişim göstermektedir (

Çizelge 2.24). Cu/In derişiminin azaltıldığı MR1-MR5 örneklerinde, indiyum derişiminin artışına bağlı olarak oksijen ve karbon varlığının arttığı gözlemlenmektedir. S/Cu oranının azaltıldığı örneklerde ise sülfür derişiminin değişimine bağlı olarak film yapısındaki oksijen ve karbon atomları varlığının çok

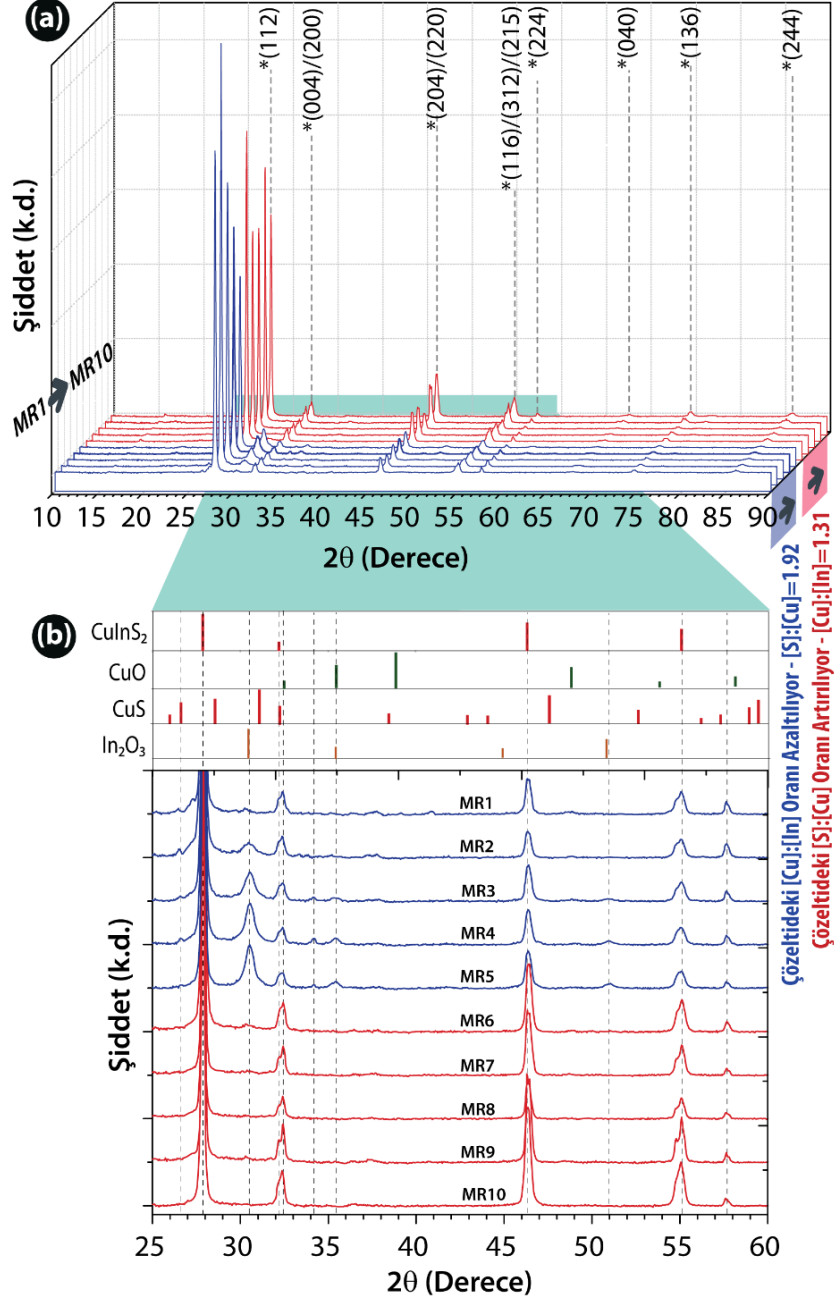
ciddi etkilenmediği sonucu çıkartılabilir. CuInS_2 ince filmlerin özelliklerini ciddi oranda etkileyen Cu/In , S/Cu ve $\text{S}/(\text{Cu+In})$ moleküler oranlarının değişimleri ise Şekil 2.51’de verilmiştir. Buna göre genel eğilim olarak beklendiği üzere çözeltideki MR1-MR5 örneklerinde Cu/In oranının azalmasına bağlı olarak film yapısındaki Cu/In oranı ve $\text{S}/(\text{Cu+In})$ oranı da azalma eğilimi göstermiştir. Burada ilginç olan çözeltideki bakır ve sülfür derişimi sabit kalmasına rağmen S/Cu oranının da azalma eğiliminde olmasıdır. Bunun sebebi büyük olasılıkla çözeltideki sülfür miktarının sabit kalması ile reaksiyon bölgesindeki sülfür basıncının sabit kalması ve bakır miktarının azalması ile daha olası bir yapı olan CuS fazlarının oluşumunun engellenmiş olması ile ilgilidir. Bu durum film yapısında sülfürün tutulma oranını azaltmıştır. Diğer yandan, çözeltideki sülfür derişiminin artırıldığı MR6-MR9 örneklerinde ise beklenildiği üzere sülfür derişiminin artışına bağlı olarak S/Cu ve $\text{S}/(\text{Cu+In})$ oranlarının arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.51 CuInS_2 ince filmlerin EDS analizlerinden elde edilen Cu/In , S/Cu ve $\text{S}/(\text{Cu+In})$ moleküler oranlarının değişimleri.

Sprey piroliz ile üretilmiş filmlerin kristal yapı tayinleri XRD yöntemi ile yapılmıştır (Şekil 2.52). Buna göre üretilen filmlerin tamamı $27,8^\circ$ (2θ)’de (112) düzleminde en yüksek pik şiddetini vererek CuInS_2 kalkopirit yapısında kristallenmiştir (JCPDS 27-159). Bunun dışında $30,5$, $46,3$, $55,1$, $57,6$, $68,7$, 74 , ve $86,1^\circ$ (2θ) açılarında kaydedilen yansıma değerleri ile üretilmiş olan CuInS_2 kalkopirit filmlerin sırasıyla (004)/(200), (204)/(220), (116)/(312)/(215), (224), (040), (136) ve (244) düzlemlerini

ifade etmektedir. $30,5^\circ$ (2θ) açıda görülen ve CuInS_2 yapısına ait olmayan pik ise Şekil 2.52.b.'de gösterildiği üzere In_2O_3 kristal piki ile çakışmaktadır (JCPDS 71-2195).



Şekil 2.52 CuInS_2 filmlerin (a) XRD spektrası, (b) $25\text{-}60^\circ$ (2θ) açısı aralığının detaylı gösterimi.

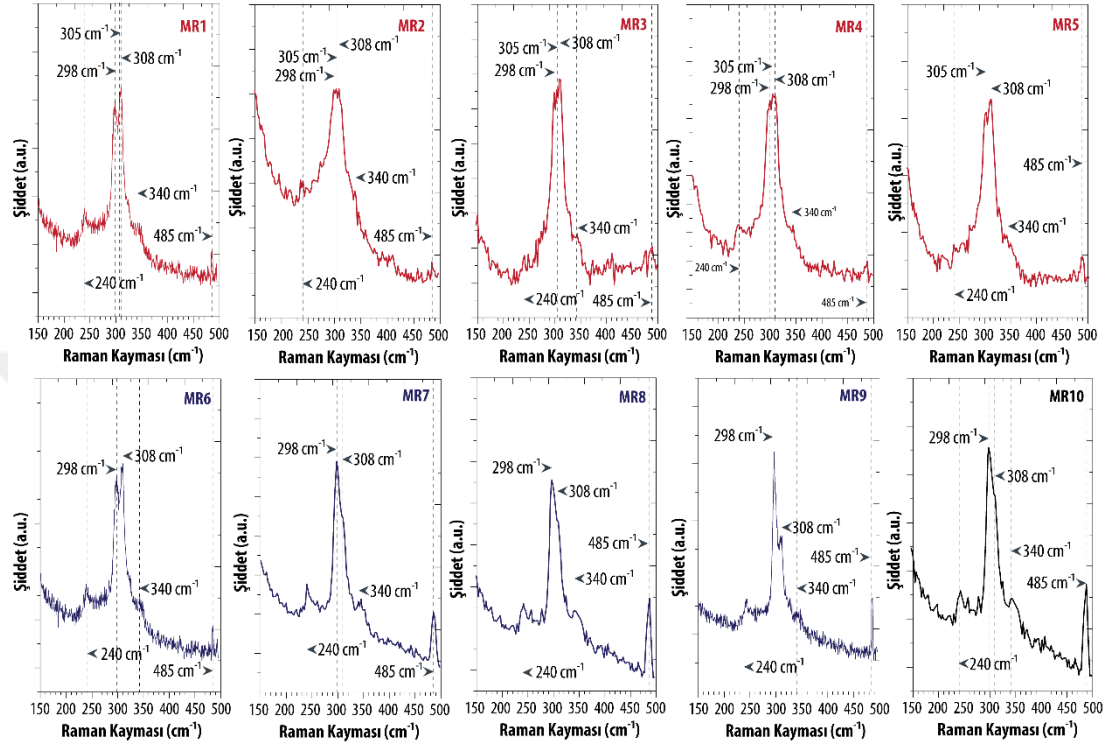
Buna ek olarak $35,2$ ve $50,9^\circ$ (2θ) açıda görülen zayıf piklerin şiddetlerinin ise Cu/In oranının artırıldığı MR1-MR5 örneklerinde çözeltideki indiyum derişiminin artışına bağlı olarak artış gösterdiği görülebilir. Bu durum çözeltideki indiyum

derişiminin artısına bağlı olarak In_2O_3 kristal yapısının ikincil faz olarak filmlerdeki varlığının arttığını dűşündürmektedir. Bu pikin bakır derişiminin azaltılıp sabit tutularak sűlfür derişiminin artırıldığı MR6-MR9 örneklerinde ise yok olduğu gözlemlenmiştir. Bu bilgiler In_2O_3 fazının oluşumunu çözeltideki kritik Cu/In oranının belirlediğini göstermektedir. Çözeltideki Cu/In oranı 1,21 ve S/Cu oranı 1,70 değerinden artırıldığında bu kritik eşiğin aşıldığı sonucunu ortaya çıkmaktadır. $35,2^\circ$ (2θ) açı değerinde verilen pik sűlfür derişimlerinin artırıldığı MR6-MR10 örneklerinde yarılmış ve neredeyse iki pik aline gelmiştir. Bu durum aynı açı değerinde CuS yapısının piki ile çakışmaktadır. Bu durum açık bir şekilde çözeltideki S/Cu derişim oranının 1,26 kritik değerini aşması ile CuS ikincil fazını (JCPDS 78-0878) tetiklediği durumunu ortaya koymaktadır. Aynı açı değerinde bulunan CuO piki ise (JCPDS 80-0076) çözeltideki bakır derişiminin değiştirildiği MR1-MR5 örneklerinde ana faz kristal yapıya bağlanmayan bakır atomlarının oksitli fazlar oluşturabileceğini dűşündürmektedir.

Üretilen filmlerin (112) düzleminden hesaplanan ortalama kristalit boyutu değerleri Çizelge 2.25'de raporlanmıştır. Buna göre üretilen filmlerin tamamı stokiyometriden bağımsız olarak nano kristal yapıdadır ve kristalit boyutları 100 nm'nin altındadır. Ancak çözeltideki sűlfür derişiminin azalmasının genel eğilim olarak ortalama kristalit boyutunu azalttığı söylenebilir. Benzer eğilimi Krunks ve dię. yaptıkları çalışmadan gözlemlenmişlerdir (Krunks ve dię., 2000).

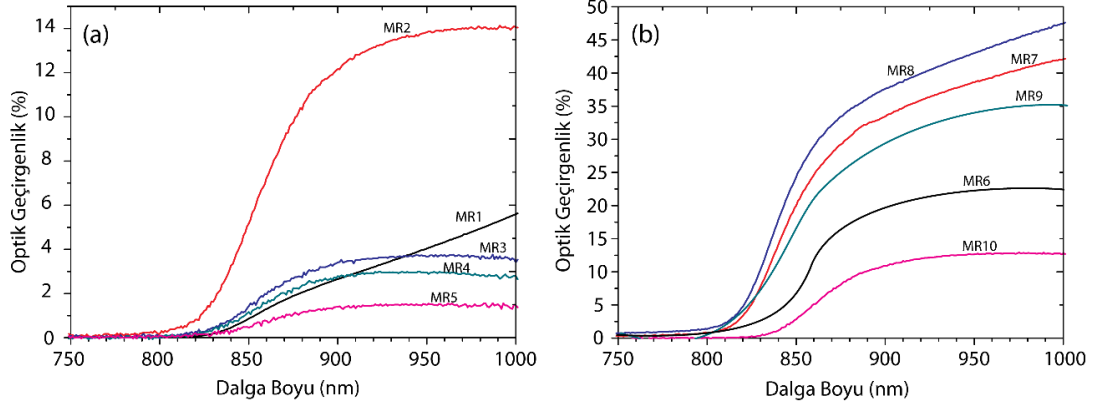
Sprey piroliz yöntemi ile üretilen CuInS_2 filmlerin yapısal analizleri Raman spektroskopisi tekniği ile detaylı olarak incelenmiştir (Şekil 2.53). CuInS_2 filmlere ait en yüksek şiddete sahip Raman kayması 305 cm^{-1} civarında görülmüştür. Literatürde CuInS_2 filmler için Raman kayması $200 - 500\text{ cm}^{-1}$ aralığında rapor edilmektedir (Chen ve diğ., 2007). 305 ve 240 cm^{-1} civarında rapor edilen Raman kaymaları ise CuAu sıralanmış CuInS_2 filmlerin sırasıyla A_1 ve E^2 titreşim modlarına denk gelmektedir (Lee ve Kim, 2010b). Hem CuInS_2 hem de In_2O_3 kristallerinin 308 cm^{-1} 'de titreşim modları bulunduğu bilinen bir durumdur. Ancak, sırasıyla CuIn_5S_8 ve In_2O_3 için en yüksek pik şiddetine sahip Raman kaymaları 349 ve 306 cm^{-1} değerlerinde görülmektedir. Şekil 2.53'den de görülebileceği üzere 349 cm^{-1} dalga numarasında herhangi bir pik görülmemektedir. Bu sebeple EDS analizinden de elde edilen sonuçlar dikkate alınarak üretilmiş olan filmlerin yapısında sprej piroliz işleminin sırasında In_2O_3

fazının da oluştuğu söylenebilir. Buna ek olarak XRD analizlerinde varlığı ortaya konan CuO fazının da 298 cm^{-1} enerji değerinde bir titreşiminin olduğu bilinen bir durumdur (Gan ve diğ., 2004). Üretilen filmlerde görülen bu pik de yapıda CuO fazının var olabileceğini düşündürmektedir.



Şekil 2.53 CuInS₂ filmlerin Raman spektrası.

CuInS₂ filmlerin optik analizleri UV-Vis-NIR spektroskopisi ile 200-1100 nm dalga boyu aralığında yapılmıştır (Şekil 2.54). Buna göre çözeltideki indiyum derişiminin azaltılması yani Cu/In oranının artırılmasının filmlerin optik geçirgenliğini azalttığı, sülfür derişiminin artırılmasının ise optik geçirgenliği arttırdığı genel eğilim olarak söylenebilir. Filmlerin E_g değerleri Eşitlik 2.2 ile hesaplanmıştır (Çizelge 2.25). Buna göre çözeltideki S/Cu derişiminin azaltılması yasak bant aralığı değerinin 1,47 eV'dan 1,38 eV'a kadar düşmesini sağlamıştır. Sülfür derişiminin artması ise yasak bant aralığının artmasına yol açmıştır. Hesaplanmış olan tüm E_g değerleri üretilen filmlerin fotovoltaik aygıtlarda soğurucu tabaka olarak kullanılabilceğini optik açıdan doğrulamaktadır.



Şekil 2.54 CuInS₂ filmlerin 250-1000 nm dalga boyu aralığında optik geçirgenlik değerleri.

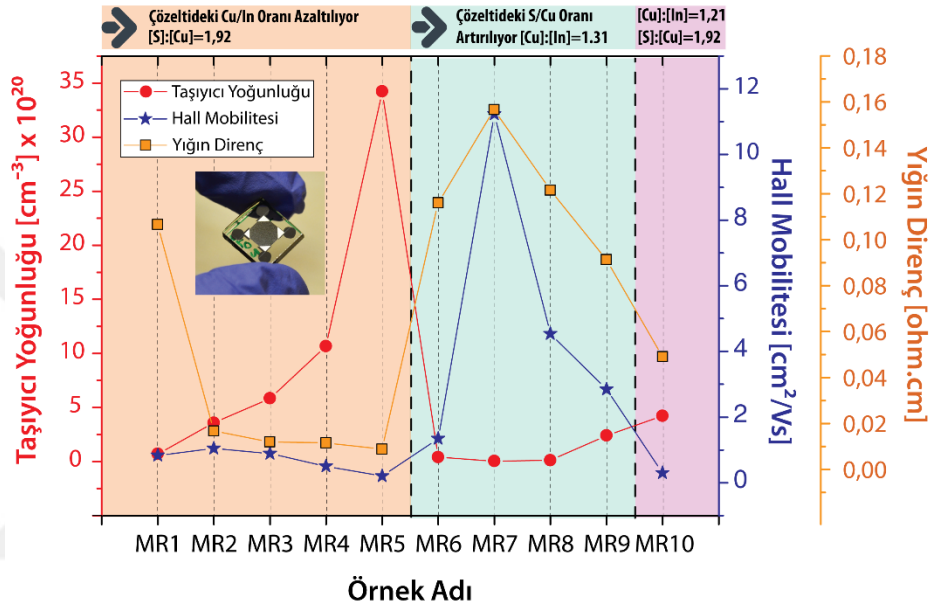
Sprey piroliz ile üretilen yarıiletken ince filmlerin iletkenlik türü, elektriksel direnci, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerinin tayin edilebilmesi için 7x7 mm² boyutlarında VdP geometrisinde örnekler hazırlanmıştır (Şekil 2.55). Bu geometride çapraz polarizasyon yapılarak elde edilen oda sıcaklığındaki yığın direnç değerleri Çizelge 2.25’de özetlenmiştir.

Çizelge 2.25 Farklı stokiyometrilere üretilen CuInS₂ ince filmlerin bazı yapısal ve elektriksel özellikleri.

Örnek	Yasak Bant Aralığı (eV)	Ortalama Kristalit Boyutu (nm)	Yığın Direnci ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Taşıyıcı Yoğunluğu [cm^{-3}]	Hall Mobilitesi [$\text{cm}^2/(\text{Vs})$]
MR1	1,47	72,5	$1,07 \times 10^{-1}$	$7,07 \times 10^{19}$	0,83
MR2	1,46	61,3	$1,67 \times 10^{-2}$	$3,57 \times 10^{20}$	1,05
MR3	1,43	70,7	$1,20 \times 10^{-2}$	$5,84 \times 10^{20}$	0,89
MR4	1,42	41,8	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,07 \times 10^{21}$	0,50
MR5	1,38	41,1	$8,92 \times 10^{-3}$	$3,42 \times 10^{21}$	0,20
MR6	1,47	49,2	$1,16 \times 10^{-1}$	$4,00 \times 10^{19}$	1,35
MR7	1,48	60,4	$1,57 \times 10^{-1}$	$3,55 \times 10^{18}$	11,23
MR8	1,47	78,7	$1,22 \times 10^{-1}$	$1,13 \times 10^{19}$	4,53
MR9	1,49	63,1	$9,13 \times 10^{-2}$	$2,40 \times 10^{20}$	2,85
MR10	1,46	73,2	$4,91 \times 10^{-2}$	$4,22 \times 10^{20}$	0,30

Şekil 2.55 ise elektriksel direnç değerlerinin değişimini çözelti derişimlerine bağlı olarak göstermektedir. Çözeltideki sülfür derişiminin sabit tutularak indiyum derişiminin azaltılması sonuçta elde edilen filmlerin elektriksel dirençlerinin düşmesi ile neticelenmiştir. Bu durum yapıda yer alan ve bakır derişiminin artışı ile varlığı artan

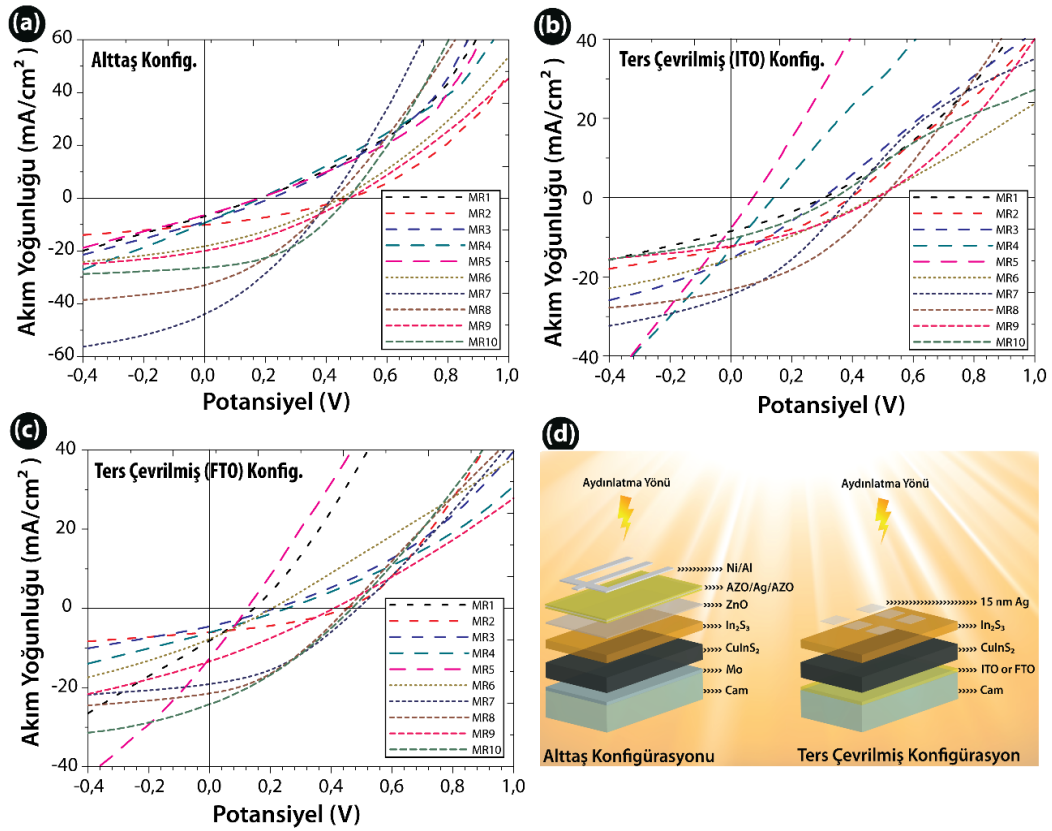
ve iletken özelliğe sahip olan CuO, In₂O₃ ve CuS ikincil fazları sebebi ile beklenen bir durumdur. Çözeltideki Cu/In oranı sabit tutularak sülfür derişiminin artırıldığı örneklerde ise çözeltideki S/Cu oranı 2,54 olduğunda elektriksel direnç maksimuma ulaşmaktadır. Bu durum esasında taşıyıcı yoğunluğunun azalması ile direkt ilişkilidir (Şekil 2.55). Buna paralel olarak tüm örnekler için sabit 4x10³ G değerinde yapılan Hall ölçümlerinde Hall mobilite değeri de bu örnek için 11,23 cm²/Vs değerine ciddi bir sıçrama yapmıştır (Şekil 2.55).



Şekil 2.55 CuInS₂ filmlerin elektriksel direnç, taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite değerlerinin çözelti stokiyometrisi ve derişimlerine bağlı olarak değişimi.

Çözeltideki sülfür miktarındaki artış ile de mobilite değeri düşüş göstermiştir. Genel eğilim olarak sülfür zengini çözeltilerden hazırlanan CuInS₂ filmlerin Hall mobilitesi değerlerinin daha yüksek olduğu söylenebilir. Taşıyıcı yoğunluğu değerleri de hem çözeltide hem de film yapısında sülfür varlığının artışı ile ikincil fazların uzaklaşmasına paralel olarak soğurucu tabakalar için optimum değer olan 10¹⁷-10¹⁸ cm⁻³ mertebelerine yaklaşmıştır. CuInS₂ yapısından daha iletken olan ikincil fazlar katı çözelti olarak elde edilen filmlerin iletkenliğini ve taşıyıcı yoğunluğunu artırmaktadır. Ancak tane sınırlarına yerleşen bu ikincil fazlar ana yapı olan CuInS₂'ün asıl yük taşıyıcılarının hareket yolunu limitlemekte ve Hall mobilitesini düşürmektedir. Üretilen tüm filmler çözelti stokiyometrisi ve derişimlerinden bağımsız olarak p-tipi yarıiletken özelliği gösterdiği pozitif Hall katsayıları ile doğrulanmıştır. Fotovoltaik

analizlerinin yapılabilmesi için alt taş ve ters çevrilmiş konfigürasyonlarda aygıtları üretilmiştir (Şekil 2.56). Alt taş konfigürasyonunda aygıt yapısı Mo/CuInS₂/In₂S₃/i-ZnO/AZO-Ag-AZO şeklinde iken ters çevrilmiş aygıt yapısında ise ITO-FTO/CuInS₂/In₂S₃/15nm-Ag konfigürasyonu kullanılarak aygıtları üretilmiştir. Ters çevrilmiş aygıtlar hem ITO hem de FTO arka kontaklar kullanılarak fotovoltaik testlere tabi tutulmuştur. AM0 koşullarında oda sıcaklığında yapılan fotovoltaik ölçümlere ait (J-V) grafikleri Şekil 2.56'de gösterilmiştir.



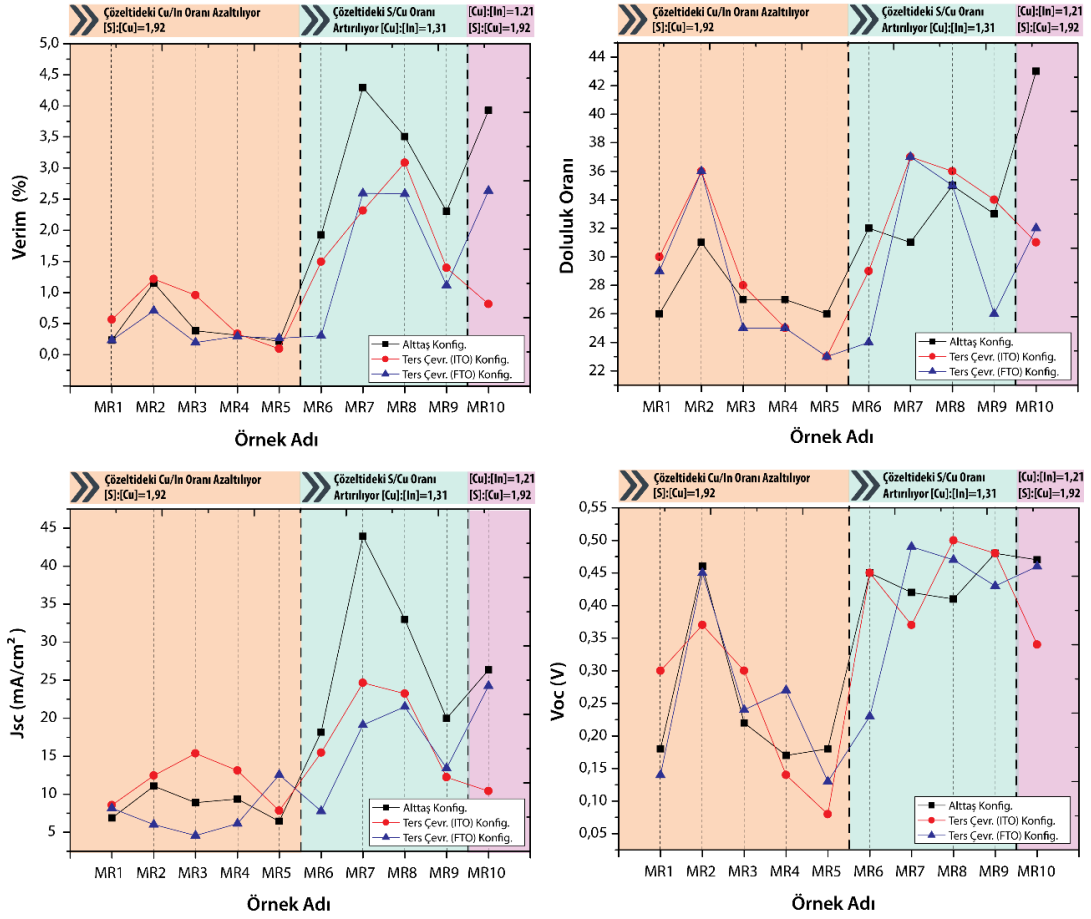
Şekil 2.56 (a) Alt taş konfigürasyonunda, (b) ters çevrilmiş ITO konfigürasyonunda ve (c) ters çevrilmiş FTO konfigürasyonunda üretilen aygıtların aydınlık J-V grafikleri. (d) Üretilen aygıtların şematik yapısını göstermektedir.

Üretilen güneş pillerinin bazı önemli aygıt parametreleri alt taş konfigürasyonu için, ters çevrilmiş ITO konfigürasyonu ve ters çevrilmiş ITO konfigürasyonu için Çizelge 2.26'da detaylı bir şekilde verilmiştir.

Çizelge 2.26 Farklı derişimlerde ve stokiyometrik oranlarda CuInS₂ soğurucu tabakalar kullanılarak alt taş konfigürasyonunda üretilmiş fotovoltaiik aygıtların bazı önemli parametreleri.

	Örnek	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)	R _s (Ω)	R _{SH} (Ω)
Alt Taş	MR1	0,18	6,87	26	0,24	87	621
	MR2	0,46	11,07	31	1,16	135	1,92x10 ³
	MR3	0,22	8,90	27	0,39	120	6,41 x10 ¹
	MR4	0,17	9,37	27	0,32	60	3,29 x10 ¹
	MR5	0,18	6,44	26	0,22	75	4,69x10 ³
	MR6	0,45	18,18	32	1,93	40	1,90x10 ⁴
	MR7	0,42	43,92	31	4,30	42	2,60x10 ⁴
	MR8	0,41	32,98	35	3,51	52	2,80x10 ⁴
	MR9	0,48	19,96	33	2,31	59	2,90x10 ⁴
	MR10	0,47	26,34	43	3,93	65	7,52x10 ⁴
Ters Çevrilmiş (ITO)	MR1	0,30	8,56	30	0,57	234	1,31X10 ³
	MR2	0,37	12,46	36	1,22	246	1,76x10 ³
	MR3	0,30	15,36	28	0,96	139	1,49x10 ⁴
	MR4	0,14	13,13	25	0,34	99	1,38x10 ³
	MR5	0,08	7,83	23	0,10	155	1,45x10 ⁴
	MR6	0,45	15,48	29	1,50	200	1,50x10 ⁵
	MR7	0,37	24,64	37	2,32	90	1,22x10 ⁵
	MR8	0,50	23,22	36	3,09	132	7,75x10 ⁵
	MR9	0,48	12,23	34	1,40	277	6,13x10 ⁶
	MR10	0,34	10,42	31	0,82	254	3,75x10 ⁴
Ters Çevrilmiş (FTO)	MR1	0,14	8,16	29	0,24	138	513
	MR2	0,45	6,01	36	0,71	575	7,46x10 ⁴
	MR3	0,24	4,58	25	0,20	375	3,29x10 ⁴
	MR4	0,27	6,13	25	0,30	247	2,72x10 ⁴
	MR5	0,13	12,55	23	0,27	123	2,73x10 ³
	MR6	0,23	7,79	24	0,31	241	5,05x10 ³
	MR7	0,49	19,12	37	2,60	157	2,88x10 ⁵
	MR8	0,47	21,52	35	2,59	116	3,33x10 ⁶
	MR9	0,43	13,42	26	1,12	187	4,78x10 ⁴
	MR10	0,46	24,24	32	2,64	114	1,89x10 ⁶

Şekil 2.57 alt taş konfigürasyonunda, ters çevrilmiş ITO konfigürasyonunda ve ters çevrilmiş FTO konfigürasyonunda üretilen aygıtların bazı önemli fotovoltaiik parametrelerinin değişimini çözeltili derişimleri ve stokiyometrilerin değişimlerine bağlı olarak göstermektedir.



Şekil 2.57 Alt taş konfigürasyonunda, ters çevrilmiş ITO konfigürasyonunda ve ters çevrilmiş FTO konfigürasyonunda üretilen aygıtların bazı önemli fotovoltaik parametrelerinin değişimi.

Buna göre Cu/In oranının yüksek olduğu çözeltilerden hazırlanan filmlerin fotovoltaik verimlerinin düşük olduğu her iki aygıt konfigürasyonu için de ortaya konuştur. Bu örneklerin düşük mobilite değerlerine sahip olması sebebi ile düşük verim değerleri beklenen bir durumdur. Üretilen aygıtlarda en yüksek verim değerleri Cu/In oranının 1,31 olduğu durumda S/Cu derişimlerinin 2,54 ve 3,38 olduğu durumlarda gözlemlenmiştir. Alt taş konfigürasyonu için MR7 örneğinde % 4,30, ters çevrilmiş konfigürasyonda ise ITO filmlerin arka kontak olarak kullanıldığı MR8 örneğinde % 3,09 ve FTO filmlerin arka kontak olarak kullanıldığı MR10 örneğinde Eşitlik Ek.1.7 yardımıyla % 2,64 olarak maksimum verim değerleri hesaplanmıştır. Benzer şekilde diyot kalitesinin de bir ölçüsü olan *FF* değerleri çözeltideki bakır derişiminin azalması ile azalma, S/Cu oranının artması ile birlikte artma eğilimindedir. Genel olarak sülfür derişiminin yüksek olduğu filmlerde *FF* değerinin yüksek olduğu söylenebilir. En yüksek *FF* değeri alt taş konfigürasyonunda MR10 örneği için % 43 ile elde edilmiştir.

Düşük FF değerleri düşük aygıt verimlerinin elde edilmesi ile sonuçlanmaktadır. Fotovoltaik aygıt verimlerinde bir diğer önemli parametre de V_{oc} 'dir. Raporlamış olduğumuz V_{oc} değerleri literatürde $CuInS_2$ filmlerden üretilen fotovoltaik aygıtlar için rapor edilen değerler ile uyum içerisindedir. Hazırlamış olduğumuz örneklerde ise V_{oc} değerlerinin genel eğilim olarak sülfür zengini çözeltilerden hazırlanan fotovoltaik aygıtlarda daha yüksek olduğu söylenebilir. Üretmiş olduğumuz aygıtlarda V_{oc} değerlerini limitleyen bir diğer önemli faktör de kalın tampon tabaka ve metal ince filmler barındıran elektriksel iletken optik geçirgen üst tabakalar olduğu söylenebilir. Bu tabakaların optimizasyonu ya da alternatifleri ile değiştirilmesi V_{oc} değerlerinde ve dolayısıyla FF ve fotovoltaik aygıt verim değerlerinde artışa sebep olabilir.

Bu çalışma ile farklı Cu/In ve S/Cu stokiyometrik oranlarına sahip $CuInS_2$ soğurucu tabakalar cam alt taşlar üzerine çözeltili tabanlı bir yöntem olan spreylendirme yöntemi ile başarılı bir şekilde üretilerek yapısal, optik ve elektriksel analizleri yapılmıştır. Genel olarak bakır zengini hazırlanan çözeltilerden üretilen filmlerin ikincil fazların oluşumunu tetiklediği ve bunları elektro optik davranışlar üzerinde olumsuz sonuçlara sebep olduğu söylenebilir. Sülfür derişiminin artırılarak hazırlanan filmlerin ise daha iyi kristallendiği, bu sayede ikincil fazlardan uzaklaşdığı gözlemlenmiştir. Tüm bu yapısal, optik ve elektriksel ölçümler dikkate alındığında Cu/In derişim oranının 1,31, S/Cu derişim oranının ise 2,54 olduğu MR7 örneğinin diğerlerinden daha iyi fiziksel özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Alt taş konfigürasyonu için MR7 örneğinde % 4,30, ters çevrilmiş konfigürasyonda ise ITO filmlerin arka kontak olarak kullanıldığı MR8 örneğinde % 3,09 ve FTO filmlerin arka kontak olarak kullanıldığı MR10 örneğinde % 2,64 olarak ölçülen verim değerleri ise literatürde spreylendirme yöntemi ile üretilen güneş pilleri arasında öne çıkmaktadır. Rapor edilen verim değerleri herhangi bir toksik işlem aşaması olmadan ve $CuInS_2$ soğurucu tabakalara katkılama yapılmadan gerçekleştirilmiş olması çalışmanın bir diğer avantajıdır.

2.8 Sprey Piroliz Yöntemi ile Üretilen Bakır İndiyum Sülfür (CuInS₂) Filmlerin Selenizasyon İşlemi ile Bakır İndiyum Sülfür Selenyum (CuInSSe₂) Yapısına Dönüştürülmesi

2.8.1 Giriş

Sprey piroliz yöntemi ile üretilen CuInS₂ ve Cu(In,Ga)S₂ yapısındaki filmlerin selenizasyon tekniği ile CuInSSe₂ ve Cu(In,Ga)SSe₂ yapısına dönüştürülmesi literatürde bilinen bir tekniktir (Ho ve diğ., 2014; Ikeda ve diğ., 2013). Bu çalışmalar arasında uygulama yöntemi olarak iki teknik öne çıkmaktadır. Bunlardan ilki H₂S ve H₂Se gazlarının tesirsiz bir gaz ile karıştırılarak ısıtılmış olan yüzeylere gönderilmesi ile gerçekleştirilen işlemlerdir (Delsol ve diğ., 2004; Krunk ve diğ., 2006). Diğer sık kullanılan teknik ise, kapalı bir kap içerisine kaplanacak olan sprej piroliz yapılmış örneklerle birlikte elementel sülfür ve selenyum konularak ısıl işleme tabi tutulması şeklindedir (Cai ve diğ., 2013; S Y Kim ve Kim, 2012). Bu yöntemle üretilen fotovoltaik pillerinin verimleri % 8,8 (yansıma önleyici kaplama olmadan) düzeylerine kadar ulaşmıştır (Septina ve diğ., 2015). H₂S ve H₂Se gazları kullanılarak yapılan işlemlerde kullanılmayan atık gazların atmosfere salınması problem teşkil ettiği için bu gazların filtre edilerek kontrol edilmesi gerekmektedir. Bu durum hem laboratuvar ortamında hem de büyük ölçekli üretim tesislerinde risk unsuru yanında ek maliyetler de getirmektedir. Kapalı grafit kutuda vakum altında yapılan işlemlerden sonra oda sıcaklığına dönülmesi ile kullanılan kaynaklar katı olarak elementel forma geçmektedir. Bu durum toksik riskleri azaltmaktadır. Dolayısıyla yaptığımız bu çalışmada sprej piroliz yöntemi ile üretilen CuInS₂ filmler grafit kutuda elementel selenyum kristalleri kullanılarak işlem edilmiş ve üretilen filmlerin fotovoltaik performansları analiz edilmiştir.

2.8.2 Deneysel yöntemler

CuInS₂ ve In₂S₃ tabakalar Şekil 1.6'da gösterilen sprej piroliz sistemi ile kaplanmıştır. CuInS₂ filmler Bölüm 2.7'da optimize edildiği üzere sırasıyla 7,20, 5,50 ve 18,30 mM derişimlerinde bakır klorür, indiyum (III) klorür ve tiyoüre kimyasalları kullanılarak hazırlanan sulu çözeltiler ile molibden kaplı 3 mm soda kireç cam alt taşlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama esnasında alt taş sıcaklığı 300 °C olup, çözeltili besleme hızı 2

ml/dk.'dır. CuInS_2 soğurucu tabaka kaplandıktan sonra azot akışı altında ve yaklaşık 5×10^{-3} Torr vakum seviyelerinde 2 dk. hızlı tavlama işlemi uygulanmıştır. Tavlama işleminde ısıtma hızı $5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 'dir. Bunun akabinde CuInS_2 soğurucu tabakalara selenizasyon işlemi uygulanmıştır. Selenizasyon işlemi kapalı bir grafit kutunun kuvars tüp fırın içerisine yerleştirilmesi ile gerçekleştirilmiştir. İşlem edilecek film ve 50 mg selenyum pelletleri (Sigma Aldrich, % 98 saflıkta) aynı kapalı hacme konulmuştur. Selenizasyon sistemi ve kullanılan grafit kutuların görüntüleri Şekil 2.58'da gösterilmiştir. Kuvars tüp fırın mekanik pompa yardımıyla 5×10^{-3} Torr düzeylerine kadar vakumlanmış, ardından 10 mbar basınç düzeyine kadar sisteme yüksek saflıkta Argon gazı gönderilmiştir. Bu aşamadan sonra kuvars tüp vanaları tamamen kapatılarak sistem $10 \text{ }^\circ\text{C/dk.}$ ısıtma hızı ile ısıtılmıştır. Farklı tavlama sıcaklıklarının selenizasyon işleminde etkilerinin gözlemlenebilmesi için 450, 500 ve $550 \text{ }^\circ\text{C}$ fırın sıcaklıkları tercih edilmiştir.



Şekil 2.58 Selenizasyon fırını ve grafit kutunun fotoğrafı.

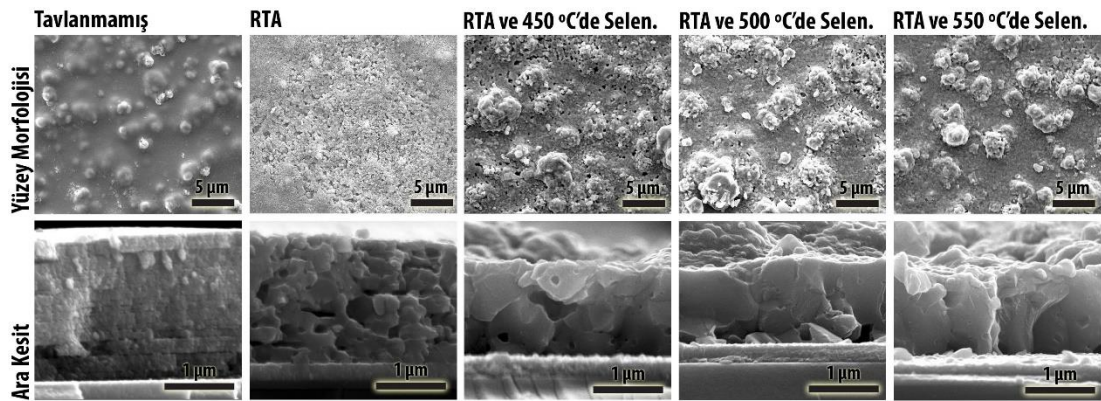
pn eklemi üretimi için In_2S_3 tabakalar, üretilmiş olan Mo/CuInS_2 yapısının üzerine yine Bölüm 2.6.2.1'de tarif edildiği şekilde % 1 gümüş katkılama oranı ile kaplanmıştır. Alt taş konfigürasyonunda fotovoltaik aygıtların üretilmesi için üst kontak grubu Bölüm 2.4.2.1'de açıklandığı şekilde üretilmiştir.

2.8.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışma

Selenizasyon işleminden önce ve sonra filmlerin yüzey morfolojileri SEM analizi ile incelenmiştir (Şekil 2.59). Buna göre herhangi bir ısıl işlem yapılmadan üretilen CuInS_2 filmlerin yüzeyinde işlem sonrası topaklar gözlemlenirken bu yapılar hızlı tavlama işleminden sonra difüzyon mekanizmaları ile neredeyse kaybolmuştur.

Selenizasyon işleminden sonra ise reaktif tavlama sıcaklığından bağımsız olarak yüzeyde daha büyük kristalitlerin oluştuğu görülmüştür. Bu durumun ısıl işlem yapılmamış örneklerin yüzeyinde görülen ve bakır zengini yapıda bulunan fazlar üzerinde selenizasyon prosesi ile yüksek selenyum kısmi basıncı sonucunda kristal kenarlarında büyümenin tetiklenmesi ve bakır atomlarının uzun işlem süresince bu bölgeler difüz olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Selenizasyon yapılan örneklerin yüzeyinde dikkat çeken bir nokta ise tavlammamış ve hızlı tavlammış örneklere nispeten daha gözenekli bir yapıda olmasıdır.

Üretilen filmlerin kristalit boyutlarındaki değişimlerin net bir şekilde görülebilmesi için ara kesit SEM görüntüleri alınmıştır. Şekil 2.59’de bu örneklere ait ara kesit SEM görüntüleri bulunabilir. Buna göre RTA işleminden sonra ilk kaplanmış halinde katmanlı yapıda ve 100 nm altındaki boyutlarda görülen kristalitler daha yoğun, boşluksuz ve kristalit boyutları 150-200 nm civarına boyutlara büyüdüğü görülebilmektedir. Selenizasyon işleminden sonra ortalama kristalit boyutlarında ciddi artışlar gözlemlenmiştir. 450 °C’de tavlammamış örneklerin kristalit boyutu 600-800 nm aralığında iken 500 ve 550 °C’de tavlammamış örneklerin kristalit boyutu 1-1,2 µm düzeylerine kadar ulaşmıştır. Başlangıçta ~2 µm kalınlığında olan filmler reaktif tavlama sonrasında ortalama olarak ~1,5 µm kalınlığına kadar düşmüştür. Bunun yine difüzyon mekanizmaları ile yüzeydeki topak halinde bulunan yapılar bakır difüzyonunun olması ve aynı zamanda yapının daha yoğun hale gelmesi ile ilintili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 2.59 Isıl işlem görmemiş, sadece RTA işlemi yapılan, RTA yapılan örnekler üzerine 450, 500 ve 550 °C’de selenizasyon yapılan örneklerin yüzey morfoloji ve ara kesit SEM görüntüleri.

Selenizasyon işlemine tabi tutulan filmlerin yapısına selenyum girişini görmek ve kimyasal kompozisyonun reaktif tavlama sıcaklığı ile nasıl değiştiğini sayısal olarak analiz edebilmek adına EDS analizler yapılmıştır. Buna göre soğurucu tabaka özelliklerini etkileyen iki önemli molekülerite oranı incelenmiştir. Film yapısında Cu/In oranı tavlama öncesi 1,18 iken reaktif olmayan hızlı tavlama sonrasında 1,68'e ulaşmıştır ki ideal durumda bu değerin 1 olması beklenen bir durumdur. Bu durumun muhtemel sebepleri Bölüm 2.1'de detaylı olarak incelenmiştir. Burada reaktif tavlama işlemi ile Cu/In oranının 500 °C tavlama sıcaklığında 1,01 ile ideal olarak en yakın değere ulaştığı görülmüştür. 450 ve 550 °C alt taş sıcaklıkların daha bakır zengini bir yapıda olduğu açıkça görülmektedir (Çizelge 2.27). Literatürde vakum teknikleri ile üretilen CuInGaSe₂ fotovoltaikler için nispeten Cu/In oranının 1'den küçük olduğu soğurucu tabakaların daha iyi performans gösterdiği bilinse de, spreysel piroliz yöntemi ile üretilen filmler bu yapıda üretildiğinde yüzeyde tutunma problemlerine sebep olmuştur (Chirilă ve diğ., 2013a; Jackson ve diğ., 2015).

Film özellikleri açısından bir diğer önemli parametre de kristal yapıdaki katyonik elementlerin anyonik elementlere olan oranıdır. Çizelge 2.27'de SCI olarak verilen (S+Se)/(Cu)+(In) oranı tavlama öncesi filmlerde 1,05 iken (ideal durumda 1) reaktif olmayan tavlama sonrası tavlama sonrası 0,79'a düşmüştür. Bu durum yüksek sıcaklıkta ve vakumda yapıya tavlama sırasında indiyum kaybedilmesi sebebiyle gerçekleşmiştir. Selenizasyon işleminden sonra ise bu oran yüksek selenyum buhar basıncı ile selenyumun yapıya girmesi sonucunda 500 °C alt taş sıcaklığında 1,45'e kadar ulaşmıştır. Esasında bu durum film yapısına fazla miktarda selenyum nüfuz olmasını işaret etmektedir ki bu durum muhtemel ikincil fazları tetiklemiş olabileceğini düşündürmektedir. Literatürde fazla selenyumun yapıdan uzaklaştırılması için toksik bir yöntem olan KCN dağıtma işlemi sıklıkla başvurulan bir yöntemdir (Katerski ve diğ., 2008). Bizim çalışmamızda ise grafit kutuya konulan selenyum miktarının azaltılması ve optimize edilmesi toksik bir işlem olan KCN dağıtmanın elemine edilmesine yardımcı olabilir. Ancak selenyum miktarının azalması ile selenyumun reaktör içerisinde kısmi basıncının da azalacağı dikkate alındığında bu durumun kristal büyüme mekanizmasına olan etkisinin incelenmesi bir diğer farklı araştırma konusudur.

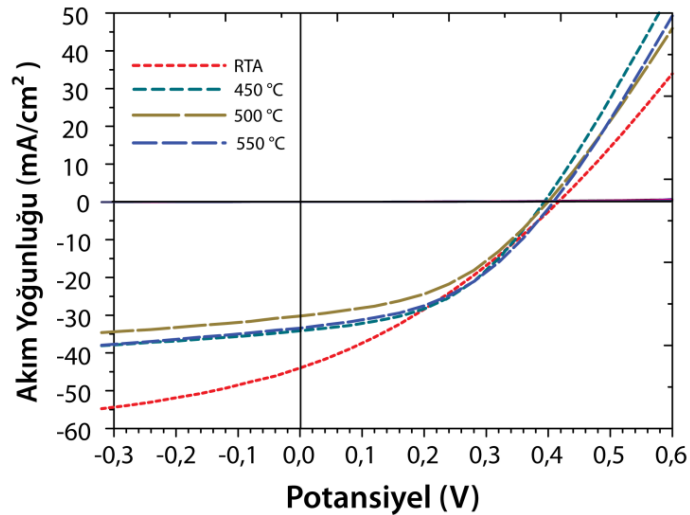
Çizelge 2.27 Isıl işlem uygulanmamış ve farklı reçetelerde tavlama işlemleri uygulanmış CuInS(Se)₂ filmlerin EDS elementel analiz sonuçları.

Örnek	C	O	Se	S	In	Cu	CI	SCI
Tavlammamış	13,31	9,00	0,00	38,22	16,70	19,78	1,18	1,05
RTA	17,50	6,37	0,00	33,62	15,89	26,62	1,68	0,79
RTA+450 °C	6,35	1,06	47,13	6,50	17,40	21,54	1,24	1,38
RTA+500 °C	18,83	6,62	38,88	5,27	15,11	15,30	1,01	1,45
RTA+550 °C	4,07	6,41	44,37	6,44	17,78	20,95	1,18	1,31

CI: Film yapısındaki Cu/In oranı, SCI: Film yapısındaki (S+Se)/(Cu+In) oranı.

ITO kaplı cam alt taşlar üzerine spreylendirilerek piroliz yöntemi ile üretilen CuInS₂ filmlerin yasak bant aralığı değeri 1,50 eV olarak Bölüm 2.7’de rapor edilmiştir. Selenizasyon işleminden sonra yukarıda bahsedilen yapısal dönüşümler neticesinde $(\alpha hv)^2-hv$ grafiklerinden elde edilen sonuçlara göre 450, 500 ve 550 °C tavlama sıcaklıkları için sırasıyla 1,04, 1,03 ve 1,01 eV olarak hesaplanmıştır. Elde edilen yasak bant aralığı değerleri tek kristal CuInSe₂ için rapor edilen 1.01 eV değerine oldukça yakındır (O Madelung, 2004). Bu durum da selenyumun büyük oranda yapıya girmesinin ve kristal büyümesinin açık bir göstergesi olarak düşünülebilir.

Farklı tavlama sıcaklıklarında selenizasyon işlemine tabi tutulan CuInS(Se)₂ filmlerden üretilen fotovoltaik aygıtların AM0 koşulları altında alınan J-V grafikleri Şekil 2.60’de gösterilmektedir.



Şekil 2.60 Selenizasyon yapılan ve yapılmayan soğurucu tabaklardan üretilen fotovoltaik aygıtların J-V grafikleri.

Sadece hızlı tavlama ile üretilen güneş pillerinde ulaşılan verim değeri % 4,30 olmuştur. Bu değer 450 °C’de yapılan selenizasyon işleminden sonra % 4,51 değerine kadar ulaşmıştır (Çizelge 2.28) . Ancak burada dikkat çeken durum selenizasyon işleminden sonra FF değerlerinde meydana gelen ciddi artıştır. Bu artış diyot kalitesinin artışını işaret etmektedir. Diyot kalitesindeki artış büyük olasılıkla tane boyutlarında mikron seviyelerine varan artışlar ile ilgilidir. R_{SH} değerinin artması da bunu işaret etmektedir. Buna bağlı olarak tane sınırlarının azalmasıyla rekombinasyonların azalması düşük seri direnç değerlerinin elde edilmesi ile neticelenmiştir. Bu durum foto üretim ile elde edilen elektronların ve boşlukların direkt bir kısa yol üzerinden kayıpsız bir şekilde kontaklara ulaşmasını sağlamakta ve fotovoltaik aygıtlarda J_{sc} değerinin artışı ile sonuçlanmaktadır (Çizelge 2.28). Kristalit büyüklüğünün film kalınlığı ile aynı boyutlara gelmesi ile iki tabaka arasında bu şekilde bir mekanizmanın gerçekleşmesini sağlamıştır.

Çizelge 2.28 CuInS₂ tabanlı ince film güneş pillerinin farklı sıcaklıklarda selenizasyon işlemine tabi tutulmuş soğurucu tabakaya sahip fotovoltaiklerin bazı karakteristikleri.

Örnek	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF	η (%)	R _s (Ω)	R _{SH} (Ω)
RTA	0,42	43,92	0,31	4,30	38	1.54x10 ⁴
450 °C	0,37	34,10	0,48	4,51	39	2.37x10 ⁴
500 °C	0,37	30,23	0,48	3,87	38	3.34x10 ⁴
550 °C	0,41	33,40	0,44	4,41	38	1.56x10 ⁴

Sprey piroliz yöntemi ile üretilen CuInS₂ filmlerin selenizasyon işleminden sonra fotovoltaik verimlerin kristalit boyutlarındaki artışa rağmen çok değişmemesinin muhtemel sebeplerden bazıları selenizasyon sıcaklığının yüksek olması, kullanılan selenyum miktarının gerekli miktardan fazla olması sebebi ile film yüzeyinde bir selenyum metal filminin oluşması ve işlem süresinin doğal soğumadan dolayı uzun olmasından kaynaklı bakır atomlarının yüzeye difüz olarak yüzeyde ikincil fazları meydana getirmesi olarak ifade edilebilir. Bu bağlamda alternatif olarak ilk etapta diğer tüm parametreler sabit tutularak selenyum miktarını kademeli olarak azaltılması gelecek çalışmaların başında gelmektedir. Burada tespit edilen uygun selenyum miktarından sonra selenizasyon sıcaklığının da düşürülerek sıcaklık etkisinin çalışılması planlanmaktadır. Fırının soğuma eğrisi üzerinde değişiklik yapılabilmesi için sisteme dışarıdan bir soğutma sağlanması gereklidir. Bunlara ek olarak CuInS₂

soğurucu tabakaların sodyum ve potasyum katkıları ile kristalit boyutlarının büyütülmesi ve katkı ile yük transferinin iyileştirilerek verim değerlerinde artışların elde edilmesi de verim artışında muhtemel alternatiflerdendir. Son olarak selenizasyon yapılan filmlerin yüzeyinde oluşan ikincil fazların kimyasal dağıtım ile uzaklaştırılması ve bu sayede muhtemel yüzey rekombinasyonlarının elemine edilmesi de muhtemel bir opsiyondur.



3. BÜKÜLEBİLİR ALT TAŞLAR ÜZERİNE GÜNEŞ PİLLERİNİN ÜRETİMİ

3.1 Poliimid Folyo Üzerine Üretilen Güneş Pillerinin Tavlama İşlemi ile Optimizasyonu

3.1.1 Giriş

İnce filmlerin bükülebilir alt taşlara üretilmesi günlük hayatta fotovoltaiklerden faydalanılması bağlamında birçok avantaj sağlamaktadır. Örneğin farklı yapılar veya binalara, formlarına uygun dış cephe eklentisi olarak veya bir yapı malzemesi olarak bükülebilir güneş pilleri kullanılabilir. Bunun yanında, taşınabilir elektronik cihazlarda ve uzay uygulamalarında da ciddi avantajlar sağlamaktadır (Chirilă ve diğ., 2013a). Bükülebilir ince film güneş pilleri hafif ve düşük maliyetli temiz enerji kaynakları olması sebebi ile çok çalışılan bir konudur. Fotovoltaiklerin bükülebilir formda üretiliyor olması makaradan-makaraya gibi düşük maliyetli üretim yöntemlerinin kullanılabilmesine olanak sağlamaktadır. Bükülebilir polimer alt taşlar arasında en fazla öne çıkan alternatiflerden birisi mekanik etkiler altında göstermiş olduğu dayanımdan dolayı poliimiddir. Bunun ötesinde diğer bükülebilir alternatiflerden olan metal folyolar ile karşılaştırıldığında, poliimid folyolar metalik safsızlıkları yapısında barındırmadığından güneş pili performansının bu elementler tarafından düşmesi sorununu ortadan kaldırmaktadır. Başka bir deyişle, poliimid folyolar ek difüzyon bariyer tabakalarının kullanılmasını elemine etmektedir. Ayrıca poliimid folyo alt taşlar iletken olmadığı için bütünleşik güneş pilleri üretilmek istenildiği durumlarda yalıtkan tabakaların üretilmesini elemine ettiği için üretim kolaylığı da sağlamaktadır. Ancak poliimid folyolar üzerine güneş pili üretimi bazı dezavantajlara da sahiptir. Örneğin poliimid folyoların camsı geçiş sıcaklığı (T_g) literatürde bilinen birçok polimerin çok üzerinde olmasına rağmen yüksek verimli pillerin üretildiği sıcaklık değerlerinin altında kalmaktadır. Yüksek verimli piller için cam ve metal alt taşlar üzerinde 500-650 °C sıcaklıklara çıkılabiliyor olmasına rağmen

poliimid folyolar ile çalışılabilen sıcaklıklara 450 °C'nin altındadır. Bu durum poliimid üzerine yapılan işlemlerin bu limite uygun olarak optimize edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Bükülebilir güneş pillerinin üretimi birçok avantaj teşkil etse de bu tipteki güneş pillerinin geniş alanlarda üretilerek ticari hale getirilmesi bazı zorluklar içermektedir. Burada en önemli parametre, bükülebilir formda güneş pillerinin üretimi için maliyet etkin ve geniş alanlara uygulanabilir bir yöntemin geliştirilmesidir. Vakum gerektirmeyen atmosferik ve çözelti tabanlı üretim yöntemleri bu hedefin gerçekleştirilmesinde önemli bir basamak olabilir. Kalkopirit güneş pillerinin rijit alt taşlar üzerine çözelti tabanlı yöntemler ile üretimi konusunda literatürde birçok çalışma mevcuttur. Daha önce Todorov ve diğ. tamamen çözelti tabanlı üretim basamakları ile güneş pilleri üretimini raporlamışlardır (Todorov ve diğ., 2013). Ancak bu yöntemde oldukça toksik ve patlayıcı özelliği bulunan hidrazin kimyasalının kullanılması büyük bir dezavantaj teşkil etmektedir. Bunun dışında Uhl ve diğ. Toksik olmayan üretim basamaklarının olduğu sol-jel tabanlı bir üretim prosedürünün CuInGaSe₂ güneş pillerinin üretiminde kullanılabileceğini göstermiştir (Uhl ve diğ., 2012). Sprey piroliz yöntemi de bu yöntemlerin dışında vakum gerektirmeyen, düşük sıcaklıklarda çalışılabilen çevreye uyumlu bir yöntem olarak ortaya çıkmaktadır. Bu yöntem, düşük çözelti tüketimi ile malzemenin verimli bir şekilde faydalanarak kaplama yapılmasına olanak sağlamaktadır (Sankir ve diğ., 2015a, 2013). Kalkopirit ince film güneş pilleri cam alt taşlar üzerine geniş bir şekilde çalışılmış olmasına rağmen en iyi bilgimiz dâhilinde literatürde bükülebilir alt taşlar üzerine sprej piroliz yöntemi ile rapor edilen bir çalışmaya rastlanamamıştır. Bundan sonraki takip eden bölümler poliimidin ticari bir formu olan Upilex® folyolar üzerine üretilen CuInS₂ ince filmlerin ve bu filmlerin fotovoltaj özelliklerinin tespit edilebilmesi için yapılan analizlerin sonuçlarını ve tartışmalarını içermektedir. Bu çalışmanın amaçlarının en başında sprej piroliz yönteminin bükülebilir alt taşlar üzerinde kalkopirit güneş pillerinin üretiminde kullanılabileceğini ve potansiyelini göstermek gelmektedir.

3.1.2 Deneysel yöntemler

3.1.2.1 Molibden arka kontakların hazırlanması ve karakterizasyonu

Molibden arka kontakları 125 µm kalınlığında UBE Industries firmasından temin edilen Upilex® folyolar üzerine iki basamaktan oluşan işlem ile üretilmiştir. İlk etapta

Upilex® folyolar üzerine 10 s boyunca atmosferik korona plazma temizleme işlemi yapılmıştır (Enercon Dyne-A-Mite™ HP Air Plasma Surface Treater). Molibden kaplama işlemi 200 °C alt taş sıcaklığında yapılmıştır. Alt taşları ısıtma işlemi sistem vakum altında iken ($<10^{-5}$ Torr) yapılmıştır. Molibden filmlerin ilki Vaksis Midas 2M2T RF saçırma sistemi ile $6,2 \text{ W/cm}^2$ saçırma gücünde 15 dk. kaplanarak 225 nm film elde edilmiştir. İkinci basamakta ise vakum değeri değiştirilmeden işleme ara verilerek 10 s süresince Ar gazı ile mikrodalga yüzey iyileştirilmesi yapılmıştır (2,45 GHz frekans ve 650 W güçte). Bunun hemen ardından tekrar 225 nm'lik ikinci tabakanın işlemi gerçekleştirilmiştir. Sonrasında molibden kaplanmış folyo vakum ortamında oda sıcaklığına kadar soğutulmaya bırakılmıştır. Atmosferik korona yüzey işleminden sonra yüzey enerjilerindeki değişim OCA 30, Dataphysics goniometresi ile tayin edilmiştir. Arka kontakların elektriksel direnç analizleri Keithley 2400 Sourcemeter cihazı ile yapılmıştır. Filmlerin yüzeye tutunma dayanımları ise ASTM D3359-B standartlarında tarif edilen çapraz çizme tekniği ile 1 mm aralıklı bıçaklar kullanılarak yapılmıştır (Biuged Laboratory Instruments).

3.1.2.2 CuInS₂ soğurucu tabakaların ve fotovoltaik aygıtların hazırlanması ve karakterizasyonu

CuInS₂ soğurucu tabakalar molibden folyolar üzerine Sono-Tek sprej piroliz sistemi ile hazırlanmıştır. CuInS₂ filmler sırasıyla 9,4, 5,5 ve 16 mM derişimlerinde bakır klorür, indiyum (III) klorür ve tiyoüre kimyasalları kullanılarak kaplanmıştır. Kaplama esnasında alt taş sıcaklığı 300 °C olup, çözelti besleme hızı 2 ml/dk.'dır. 2,1 µm CuInS₂ soğurucu tabaka kaplandıktan sonra azot akışı altında ve yaklaşık 5×10^{-3} Torr vakum değerinde 350 °C alt taş sıcaklığına 0,5 °C/s hızla çıkarak 30, 60, 90 ve 120 dk. sürelerde tavlama işlemi yapılmıştır. pn eklemi üretimi için In₂S₃ tabakalar üretilmiş olan Mo/CuInS₂ yapısının üzerine yine Bölüm 2.6.2.1'de tarif edildiği şekilde % 1 gümüş katkılama oranı ile kaplanmıştır. Alt taş konfigürasyonunda fotovoltaik aygıtların üretilmesi için üst kontak grubu Bölüm 2.4.2.1'de açıklandığı şekilde üretilmiştir. Mekanik çizme yardımıyla $0,45 \text{ cm}^2$ aktif alana sahip güneş pilleri elde edilmiştir.

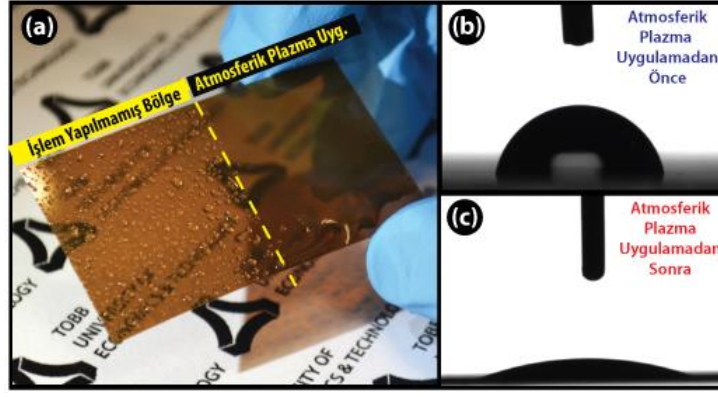
Sprej piroliz ile üretilen CuInS₂ filmlerin ve fotovoltaik aygıtların yüzey morfoloji ve ara yüzey kesit görüntüleri FEI, Quanta 200 FEG SEM ile analiz edilmiştir. Üretilen filmlerin kristal yapı analizi Panalytical X'pert Pro MPD XRD ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$)

cihazı ile yapılmıştır. Filmlerin yapısında bulunan atomların elementel analizi EDS ile yapılmıştır. EDS analizinde 15 kV hızlandırma voltajı 300x300 µm²'lik alanlara uygulanarak ölçümlerin doğruluğu artırılmak istenmiştir. Raman analizleri Ar iyon demeti ile ve Horiba Jobin Yvon Model: IHR550 Raman ölçüm sistemi ile alınmıştır. DC elektriksel ölçümlerin tamamı yazılım kontrollü Keithley 2400 sistemi ile yapılmıştır. Fotovoltaik aygıt performans analizleri dâhil olmak üzere tüm elektriksel ölçümler Bölüm 2.5.2.2'de açıklandığı şekilde yapılmıştır. Üretilen aygıtların AC iletkenlik ölçümleri ise oda sıcaklığında Solartron SI1260 empedans analizörü ve SI1287 elektrokimyasal ara yüzü ile yapılmıştır.

3.1.3 Sonuçlar

3.1.3.1 Upilex® folyolar üzerine kaplanan molibden ince filmlerin özellikleri

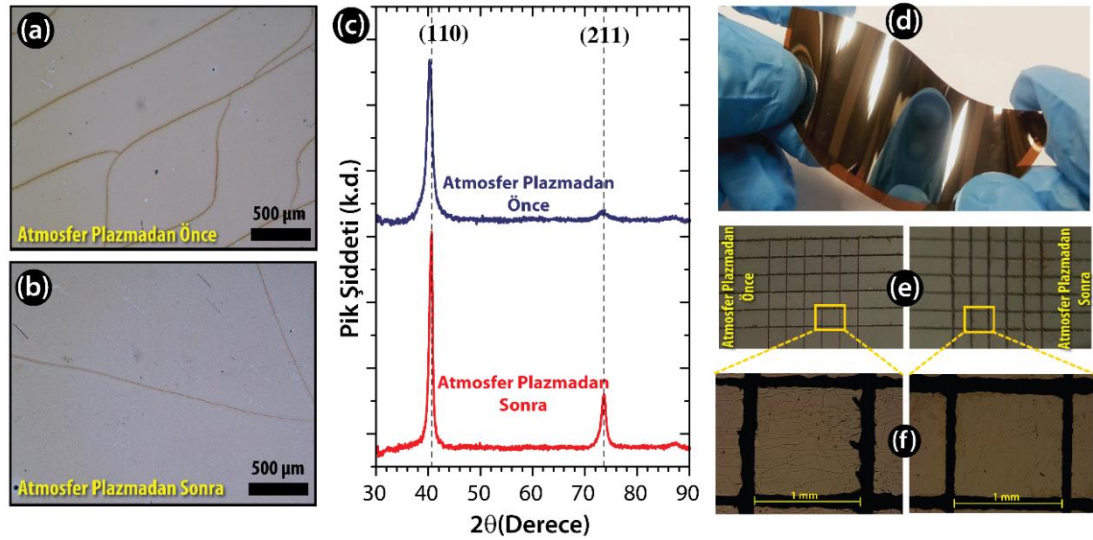
Güneş pillerinin performansında kritik rolü olan tabakalardan birisinin de arka kontaklar olduğu iyi bilinmektedir. Bu noktada arka kontakların alt taşa kararlı bir şekilde tutunması ve düşük elektriksel dirence sahip olmaları en önemli iki parametre olarak ortaya çıkmaktadır. Ancak bu çalışmada kullanılan poliimid filmlerin yüzeylerinin su itici özellikte olması üzerine kaplanan malzemelerin yüzeye tutunma dayanımlarını olumsuz yönde etkilemektedir (Merchant ve diğ., 2000). Bu sebeple poliimid alt taşlara metal kaplamalar yapılmadan önce yüzey aktivasyonu ile kimyasal olarak aktif gruplar oluşturmak kaçınılmaz bir işlemdir. Literatürde kimyasal yöntemlerle sodyum hidroksit (NaOH), potasyum hidroksit (KOH) ve sülfonlama ile yüzey aktivasyonları daha önce çalışılmıştır (D. Sankir ve Claus, 2008; Ranucci ve diğ., 2001). Bu çalışmada daha basit ve maliyet etkin bir yöntem olan atmosferik korona plazma tekniği ile poliimid folyoların yüzeyin aktivasyonu tercih edilmiştir. Bu metot, poliimidin yüzeyini aktifleştirmek için literatürde sıkça kullanılan bir tekniktir (Eom ve Kim, 2008; Ogawa ve diğ., 2006). Plazma uygulaması ile imid grupları kırılarak karbonil ve ikincil amid gruplarının oluşmasına sebep olmaktadır. Bu sayede korona plazma işleminden sonra filmlerin yüzeyleri daha hidrofilik olmaktadır. Şekil 3.1'deki fotoğrafta gösterildiği üzere korona plazma işleminden sonra suyun daha fazla yüzeyde yayıldığı görülebilmektedir. Bu değişim yüzey açısı ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Yüzey açısı değeri korona plazma işleminden sonra 80°'den 18°'ye dikkate değer bir düşüş göstermiştir.



Şekil 3.1. Atmosferik korona plazma işleminden sonra yüzey enerjisindeki artışı gösteren (a) örneklerin gerçek fotoğrafı ve (b) kontak açısı ölçümlerinin görüntüleri.

Atmosferik korona plazma işlemi üzerine kaplanan molibden arka kontak metal filmlerin yapısal özelliklerinde de değişime sebep olmuştur. Şekil 3.2.d üretilen molibden filmlerin fotoğrafını göstermektedir. Folyolar istemli olarak bükülmesine rağmen herhangi bir deformasyon belirtisi gözlenmemiştir. Sprey piroliz ile CuInS_2 filmlerin kaplanması işlemi taklit edebilmek ve bu sayede arka kontakların nasıl değiştiğini gözlemleyebilmek adına folyolar atmosferik koşullar altında $300\text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklığa kadar ısıtılmıştır. Şekil 3.2.a. ve Şekil 3.2.b. ısıtma işleminden sonra sırasıyla korona plazma işlemi uygulanmış ve uygulanmamış molibden filmlerin milimetre ölçeğinde optik mikroskop görüntüleridir. Şekillerden de görülebileceği üzere korona plazma işlemi ile molibden filmlerde çatlak yoğunluğu ciddi oranda azaltılmıştır. Poliimid alt taş ve molibden filmler arasındaki ısıl genişleme katsayılarındaki (CTE) ciddi fark filmlerde çatlama ve tutunma problemlerine yol açmaktadır. Molibden ve Upilex®'in CTE değerleri sırasıyla 8-5,9 ve 12-24 (10^{-6} K^{-1}) aralığında olduğu bilinmektedir (Kessler ve Rudmann, 2004). Kuvvetli bir ihtimalle CTE değerleri arasındaki fark optik mikroskop görüntülerinde görülen çatlakların sebebini oluşturmaktadır. Bu stres aynı zamanda folyoların ısıtıldıktan sonra bükülmesine sebep olmaktadır. Bunu önlemek için folyoların arka tarafı da aynı kalınlıkta molibden filmle kaplanmıştır. Bu durum bükülmelerin önüne geçmenin yanında sprej piroliz işlemi esnasında da ısıl şoklara karşı direnci artırmıştır. Mekanik özelliklerin dışında molibden arka kontakların direnci de film üzerinde oluşan çatlaklarla direkt olarak ilintilidir. Atmosferik korona plazma işlemi yapılmayan filmlerin 4 noktadan ölçüm tekniği ile ölçülen yüzey direnci değerleri $3,7\ \Omega/\square$ olarak ölçülürken, yüzey

modifikasyonu sonunda yüzey direnci $0,8 \Omega/\square$ değerine düşmüştür. Elde edilen bu sonuçlar Martinez ve diğ. raporladığı ve RF saçtırma tekniği ile elde ettiği $0,1-0,2 \Omega/\square$ değerleri ile karşılaştırılabilir durumdadır (Martínez ve Guillén, 1998). Molibden kaplamaların sprej piroliz işlemi sırasında elektriksel özelliklerinin durağanlığını test etmek amaçlı olarak örnekleri atmosferik koşullarda ve sprej piroliz sıcaklığında tavlarken elektriksel iletkenlikleri ölçülmüştür. Plazma işlemi uygulanmayan örneklerin direnci dikkate değer derecede artarak $258 \Omega/\square$ 'e yükselirken, korona plazma işlemi yapılan örneklerin direnci sadece $2,1 \Omega/\square$ 'e yükselmiştir. Önceki verilerle birlikte değerlendirildiğinde, atmosferik korona plazma işleminin molibden filmlerdeki çatlak yoğunluğunu ve direnç değerini düşürdüğünü ayrıca sprej piroliz koşullarında dayanımı artırdığını çok açık bir şekilde göstermektedir.



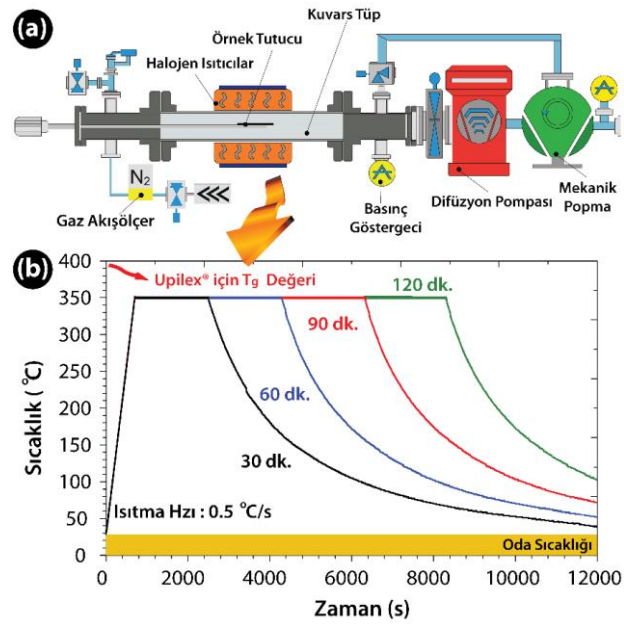
Şekil 3.2. Atmosferik korona plazma işleminden (a) önce, (b) sonra Upilex® üzerinde molibden filmlerin optik mikroskop görüntüleri, (c) XRD grafikleri. (d) Upilex® folyo üzerinde molibden filmlerin fotoğrafı, (e) plazma işleminden önce ve sonra Upilex® üzerinde molibden filmlerin çapraz çizme işleminden sonra fotoğrafı ve (f) optik mikroskop görüntüleri.

Atmosferik korona plazma işleminin üzerine üretilen molibden filmlerin kristal yapısındaki değişimlerini ortaya koymak için XRD ölçümleri de yapılmıştır. XRD analizleri üretilen filmlerin kübik molibden yapısında olduğunu göstermiştir (JCPDS 42-1120). Tespit edilen kristalografik düzlemler (110) ve (211) doğrultularında sırasıyla $40,7 (2\theta)$ ve $74^\circ (2\theta)$ açılarındadır (Şekil 3.2.c). Burada korona plazma işlemi ile molibden filmlerin pik şiddetlerinin de arttığı açık bir şekilde ifade edilebilir.

Molibden filmlerin yüzeye tutunma özellikleri de ASTM D359-B’de tarif edilen çapraz çizme tekniği ile yapılmıştır. Bu bağlamda plazma işlemi yapılmayan örnekler % 5’lik tutunma hatası verirken plazma işlemi yapılan örnekte bir tutunma problemine rastlanmamıştır. Bu durum korona plazma işleminin molibden filmlerin Upilex® folyolar üzerinde tutunma özelliklerini iyileştirdiğinin açık bir kanıtıdır. Şekil 3.2.e ve Şekil 3.2.f’de plazma işleminden önce ve sonra Upilex® üzerinde molibden filmlerin çapraz çizme işleminden sonra fotoğrafını gösterirken Şekil 3.2.e. optik mikroskop görüntülerini göstermektedir.

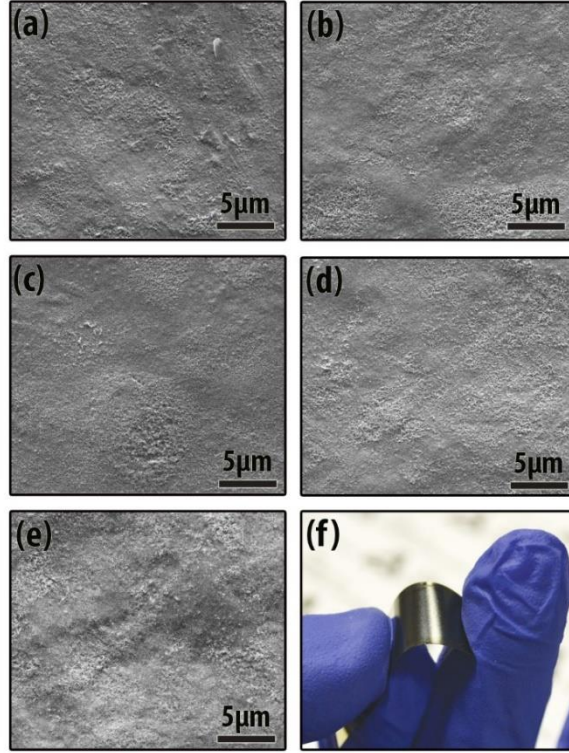
3.1.3.2 CuInS₂ filmlerin yapısal özellikleri

Polimer folyolar üzerine spreylendirilerek ince filmlerin kaplanması sırasında, alt taş ve püskürtücü başlıktan gönderilen damlacıklar arasındaki büyük sıcaklık farkından dolayı alt taşta ısıl şoka sebep olmaktadır. Bu durum genellikle polimer alt taşın bozulmasına (bükülme ve mekanik deformasyon) sebep olur. Çalışmalarımızda bu problemin önüne geçebilmek için alt taşlar vakum tutuculara yerleştirilmiştir. Bu sayede 300 °C’de yapılan spreylendirme işlemine rağmen alt taşlar kararlı bir şekilde kalmayı başarabilmiştir. Spreylendirme işleminden sonra örnekler 350 °C alt taş sıcaklığında Şekil 3.3.a.’da şematik gösterimi verilen hızlı tavlama sisteminde, Şekil 3.3.b.’de verilen sıcaklık profillerinde tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.3. (a) Hızlı tavlama fırınının şematik gösterimi ve (b) farklı tavlama sıcaklıkları için ısıtma profilleri.

Daha yüksek sıcaklıkların alt taşı bozma ve cihaza zarar verme riskinden dolayı çalışmalarımız 350 °C’de gerçekleştirilmiştir. 350 °C gibi Upilex®’in T_g değerine yakın bir sıcaklıkta yapılan ısıtma ile filmlerin fiziksel görünümünde bir bozulma olmamıştır (Şekil 3.4). Üretilen ince filmlerin SEM yüzey analizleri bir çatlak oluşumunu ya da yüzey kusuru varlığını göstermemiştir. Mikro ölçekte ise filmlerin yüzey morfolojileri homojen ve düz olup tavlama süresi ile bir değişiklik göstermemiştir.



Şekil 3.4 (a) Tavlanmamış, (b) 30 dk., (c) 60 dk., (d) 90 dk., (e) 120 dk. süreyle tavlanmış CuInS₂ filmlerin yüzey morfoloji SEM görüntüleri. (d) Upilex® folyo üzerinde bükülmüş CuInS₂ filmin 120 dk. tavlama işleminden sonra fotoğrafı.

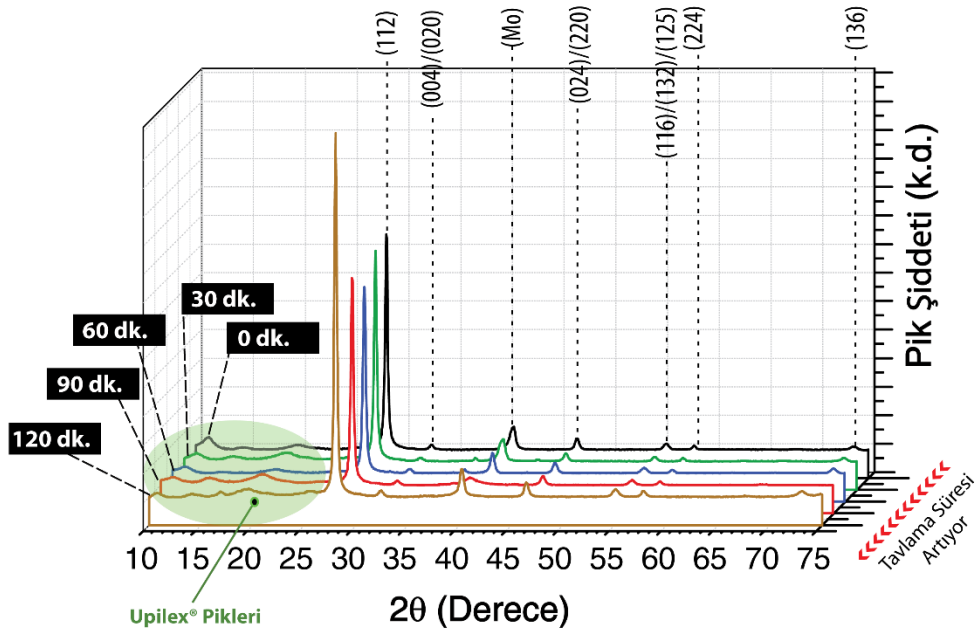
Sprey piroliz yöntemi ile elde edilen ve tavlanan CuInS₂ filmlerin yapısındaki elementlerin oranları EDS yöntemi ile elde edilmiştir. 120 dk. tavlanmış filmler dışında bütün tavlanmış filmlerde S/(Cu+In) oranı hedeflenen 1 oranına oldukça yakındır (Çizelge 3.1). Buna ek olarak farklı sıcaklıklarda tavlanan tüm filmler bakır zengini olarak tespit edilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarımız tavlama sıcaklığı 400 °C üzerine çıkarıldığında klor kirliliği elemine edilebilmektedir (Aydın ve diğ., 2014a). Bu çalışmada % 3,92 atomik oranına kadar tespit edilen klor kirliliği Upilex®’in camı geçiş sıcaklığı sebebi ile 400 °C altında seçilmiş olan tavlama

sıcaklığı ile ilgilidir. Maksimum klor kirliliği da yine tavlınmamış örnek için elde edilmiştir. Klor kirliliklerinin kaynağı ise çözelti içerisinde kullanılan klor tabanlı metal tuzlarıdır. Oksijen ve karbon kirlilikleri ise kullanılan kimyasallar ve atmosferik koşullarda üretimden dolayı gelmektedir. Ancak bu kirlilikler yapıyı bozacak ölçüde değildir.

Çizelge 3.1 Farklı sürelerde tavlınmış CuInS₂ filmlerin EDS yöntemi ile elde edilmiş elementel atomik yüzdeleri.

Tavlama Süresi	C	O	Cl	S	In	Cu	Cu/In	S/(Cu+In)
Tavsız	11,18	13,79	3,92	36,64	13,20	21,27	1,61	1,04
30 dk.	14,65	14,75	2,26	34,50	13,72	20,13	1,47	1,02
60 dk.	15,02	15,22	1,67	34,07	12,98	21,03	1,62	1,00
90 dk.	14,19	16,10	3,45	32,36	13,41	20,49	1,53	0,96
120 dk.	11,14	13,46	3,89	36,14	15,04	21,62	0,99	1,44

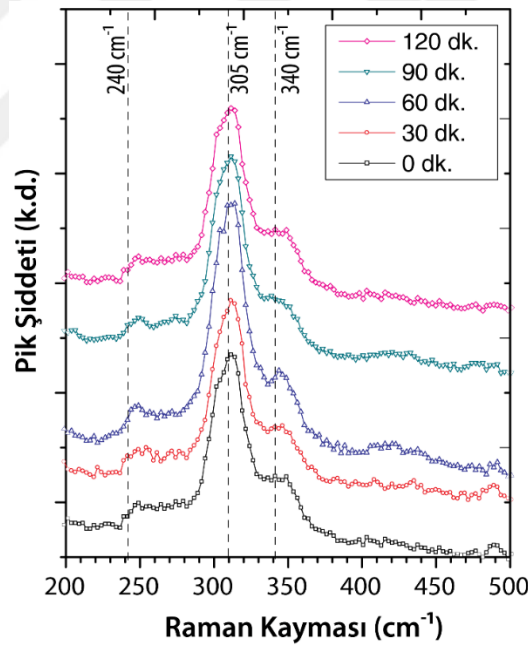
Farklı sürelerde tavlınmış CuInS₂ filmlerin kristal yapı analizi için XRD analizleri yapılmıştır (Şekil 3.5). Upilex[®] folyo üzerinde kalkopirit kristal yapıları 28° (2θ) civarında gözlemlenen (112) düzlemi ile doğrulanmıştır.



Şekil 3.5 Tavlınmamış ve farklı sıcaklıklarda tavlınmış CuInS₂ filmlerin XRD grafikleri.

XRD spektrası incelendiğinde 10-25° (2θ) bölgesinde Upilex® folyodan gelen pik şiddeti zayıf da olsa kristal piklerinin olduğu gözlemlenmiştir. 30,4, 46,4, 55,1, 57,7 ve 74° (2θ) açı değerlerinde görülen pikler sırasıyla kalkopirit yapının (004)/(200), (204)/(220), (116)/(312)/(215), (224) ve (136) düzlemlerini ifade etmektedir. 40,5° (2θ) açı değerinde görülen pik ise arka kontak olarak kullanılan molibdenin (100) düzlemine aittir (JCPDS 42-1120). XRD spektrasında ikincil faz oluşumunu gösteren bir pik gözlemlenmemiştir. Buna ek olarak tüm filmler tavlama süresinden bağımsız olarak Eşitlik 2.1 ile hesaplanan ortalama kristalit boyutları filmlerin nano kristal özellik gösterdiğini ortaya koymuştur. Kristalit boyutları 27-34 nm arasında değişkenlik göstermiş olup düşük tavlama sıcaklığı sebebi ile büyük bir değişim göstermemiştir.

Üretilen CuInS₂ filmlerdeki safsızlıkların kontrol edilmesi ve kristal kalitesinin tayin edilebilmesi için Raman spektroskopisi analizleri yapılmıştır (Şekil 3.6).



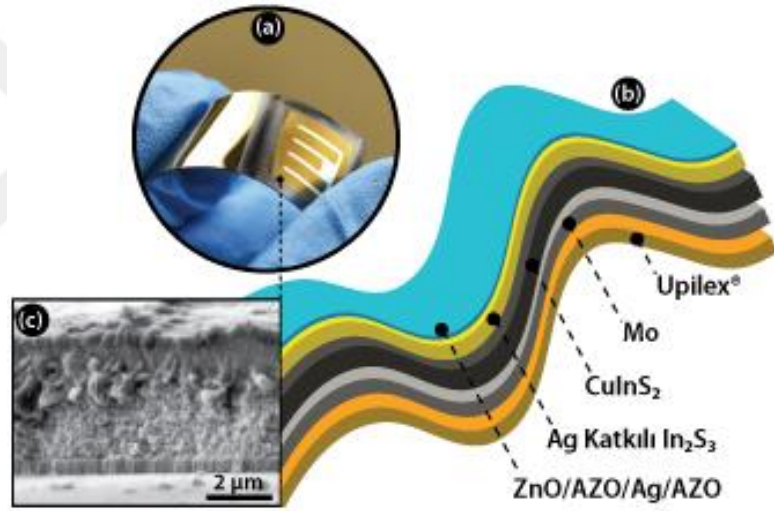
Şekil 3.6 Upilex® folyo üzerine üretilen CuInS₂ filmlerin Raman spektrası.

Buna göre tavlınmamış ve tavlınmış örneklerin tamamı 305 cm⁻¹ civarında gözlemlenen ve CuInS₂'ün A₁ fonon modunu göstermiştir (Alvarez-García ve diğ., 2001). 305 cm⁻¹ civarında gözlenen pikin geniş olması XRD verilerinden elde edilen düşük kristalit boyutlarını doğrulamaktadır. Raman spektrasında 280–310 cm⁻¹ aralığında gözlemlenen geniş pikler ise CH ve CA sıralamalarını göstermektedir (Lee

ve Kim, 2010b). 240 ve 340 cm^{-1} 'de gözlemlenen pikler sırasıyla CH sıralamasının (E_3^{TO} , B_2^{TO}) ve E_{LO}^1 Raman modlarını göstermektedir (Koschel ve Bettini, 1975). Burada not edilmesi gereken bir başka durum da CuInS_2 filmlerin spreylendirme yöntemi ile üretiminden en fazla karşılaşılan fazlar CuS ve Cu_2S olup bu yapıların titreşim modları sırasıyla 474 ve 472 cm^{-1} enerjilerinde bulunması gerekmektedir (Minceva-Sukarova ve diğ., 1997). Ancak Raman spektralarında bu yapıların varlığını gösteren Raman kaymalarına rastlanmamıştır. Bu durum XRD analizlerini de doğrulamıştır.

3.1.3.3 Güneş pili konfigürasyonu ve fotovoltaik karakteristikler

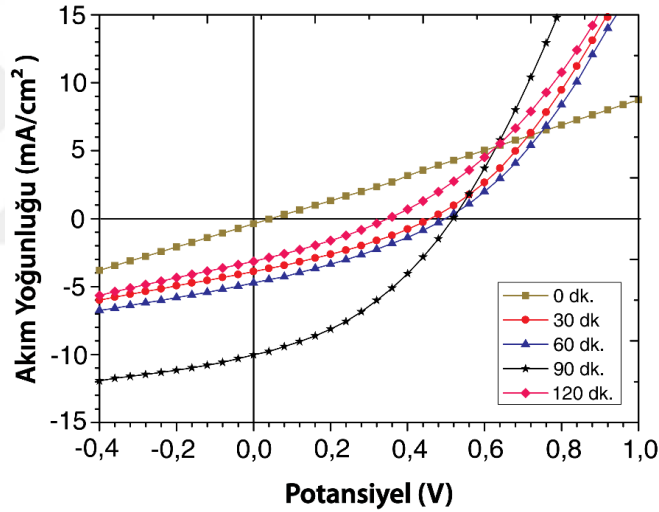
Farklı sürelerde tavlanan soğurucu tabakalara sahip $\text{Upilex}^{\text{®}}/\text{Mo}/\text{CuInS}_2/\text{Ag}-\text{InS}/\text{ZnO}/\text{AZO}/\text{Ag}/\text{AZO}/\text{Ni}/\text{Al}$ yapısında güneş pilleri üretilmiştir (Şekil 3.7.b.).



Şekil 3.7 $\text{Upilex}^{\text{®}}$ folyo üzerine üretilen fotovoltaik pillerin (a) fotoğrafı, (b) şematik gösterimi ve (c) ara kesit SEM görüntüsü.

Şekil 3.7.a. üretilen bu güneş pillerinin bükülmüş halde iken fotoğrafını göstermektedir. Fotovoltaik aygıtların üretiminde p-n eklemlerin oluşturulabilmesi için daha önce optimize edilen % 1 gümüş katkılı In_2S_3 filmler n-tipi tabaka olarak kullanılmıştır (Aydin ve diğ., 2014b; Sankır ve diğ., 2014). Şekil 3.7.c.'de bahsedilen yapıda üretilen güneş pillerinin ara kesit SEM görüntülerini vermektedir. Burada arka kontak, soğurucu tabaka, tampon tabaka ve üst kontak gurubu açık bir şekilde gözlemlenebilmektedir.

Yukarıda yapısı verilen güneş pillerinin AM0 standart koşulları altında potansiyel değişimine karşı akım yoğunluğu ölçümleri alınmıştır ve Şekil 3.8’de bu karakteristik grafikler gösterilmiştir. Hücrelerden elde edilen güneş pili parametreleri Çizelge 3.2’de özetlenmiştir. Burada raporlanan güneş pili parametreleri maksimum verime sahip güneş pilleri içindir. Buradan görülebileceği gibi tavlama işlemi yapılmadan üretilen güneş pilleri kısa devre davranışı göstermiştir. Bunun sebebinin daha önceki bölümlerde tartışılan tutunma problemleri sebebi ile yüzey kusurları ve çatlakların oluşması ilişkilendirilebilir. Diğer yandan, tavlama süresinin artışına paralel olarak J_{sc} , V_{oc} ve η değerlerinde artış gözlemlenmiştir. Maksimum güneş pili performansı 90 dk. süreyle tavllanmış örneklerden % 1,43 ile elde edilmiştir. Tavlama işlemi ile J_{sc} değeri $3,88 \text{ mA/cm}^2$ değerinden 10 mA/cm^2 değerine yükselmiştir. Aynı şekilde V_{oc} değeri $0,46 \text{ V}$ ’dan $0,52$ ’ye yükselmiştir. Tavlama süresini 120 dk. ’ya çıkarmak fotovoltaik parametrelerin olumsuz yönde etkilenmesine sebep olmuştur.



Şekil 3.8 Mo/CuInS₂/Ag-InS/ZnO/AZO/Ag/AZO/Ni/Al yapısında üretilmiş olan güneş pillerinin AM0 koşulları altında J-V grafikleri.

Aygıtlardan elde edilen bazı önemli fotovoltaik parametreleri Çizelge 3.2’de verilmiştir. Tavlanmamış örnekler üzerine elde edilen güneş pilleri kısa devre problem ile neticelenmiştir. Kısa devre oluşumu tavlanmamış CuInS₂ filmler üzerine In₂S₃ filmlerin kaplanması esnasında oluşan noktasal yüzey boşluklarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Tavlanmış örneklerde ise böyle bir durum ile karşılaşılmamıştır. Dolayısıyla tavlama işlemi ile CuInS₂ soğurucu tabakaların tutunmasını artırmış ve hetero eklem oluşumuna olanak sağlamıştır. Burada elde edilen düşük FF değerleri (maksimum % 37) büyük olasılıkla foton uyarılması ile serbest hale getirilen

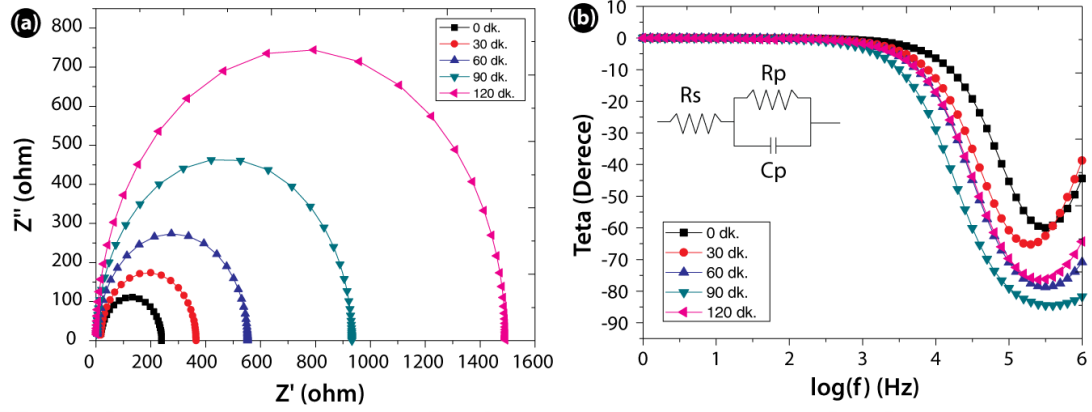
elektronların toplayıcı kontaklara ulaşmadan tane sınırlarında rekombinasyona uğraması ile ilintilidir. Rekombinasyonların derecesi de $R_{SH}=(dV/dI)_{V=0}$, eşitliğinden hesaplanan ve Çizelge 3.2’de verilen paralel dirençler ile ifade edilebilir. Daha önce Oh ve diğ. benzer FF değerlerini yine çözelti tabanlı bir yöntem olan sol-gel işlemi ile Upilex® folyolar üzerine Cu(In,Ga)S₂ güneş pilleri üreterek rapor etmişlerdir (Oh ve diğ., 2014). Çizelge 3.2’den görülebileceği üzere 90 dk. tavlama süresinde 30 dk. tavlama süresine göre R_{SH} değeri 10 kat artarken R_S değerinde 2 kata varan düşmeler sağlanmıştır. Ancak yine de rapor edilen R_S değerlerinin verimli fotovoltaik piller için 10 Ω değerinin altında olması gerektiği dikkate alındığında bu durumun nano kristal yapıdan kaynaklı tane sınırı büyüklüğünden kaynaklandığı düşünülebilir (Jackson ve diğ., 2015)

Çizelge 3.2 Farklı tavlama sıcaklıklarında tavllanmış CuInS₂ filmlerin ile elde edilen filmlerin bazı önemli fotovoltaik parametreleri.

Örnek	V _{oc} (V)	J _{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	R _s (Ω)	R _{SH} (Ω)	η (%)
Tavsız	-	-	-	-	-	-
30 dk.	0,46	3,88	32	209,02	1,00x10 ³	0,41
60 dk.	0,50	4,74	31	160,96	1,29x10 ³	0,55
90 dk.	0,52	10,0	37	93,58	1,11x10 ⁴	1,43
120 dk.	0,35	3,13	30	307,95	1,00x10 ³	0,24

Tavlama süresinin fotovoltaik parametreler üzerindeki etkilerinin daha net anlaşılabilmesi açısından oda sıcaklığında ve karanlık koşullarda elektrokimyasal empedans ölçümleri alınmıştır. Fotovoltaik aygıtlar üzerinden AC empedans ölçümleri 1Hz-100 kHz aralığında 25 mV AC ve 0 V DC potansiyel değerinde alınmıştır. Şekil 3.9.a. aygıtlardan elde edilen Nyquist grafiklerini göstermektedir. Rapor edilen veriler Z-View yazılımında fit edilmiştir. Tüm güneş pilleri tek yarım daire karakteristiği göstermektedir ki bu durum tek zaman sabitli bir aygıt yapısını göstermektedir. Tipik olarak bir hetero eklemin elektrokimyasal eşdeğer devresi üç devre elemanından oluşur. Bunlar seri direnç (R_s), paralel direnç (R_p) ve sabit kapasitans (C) ya da sabit faz elemanıdır (CPE) (Sugiyama ve diğ., 2013). Bizim durumumuzda eş değer devre Şekil 3.9.b.’de gösterildiği üzere bir R-C devresi şeklinde olduğu fit edilen model devrelerden elde edilen düşük hata değerleri ile teyit edilmiştir. Şekil 3.9.a.’da verilen Nyquist grafiğinin yüksek frekans değerinde X-eksenini kestiği nokta seri direnç değerini verirken değişik frekans bölgesinde ekseni kestiği nokta seri ve paralel direnç

değerlerinin toplamını vermektedir. Eş değer devre üzerinden fit edilerek elde edilen devre parametreleri Çizelge 3.3'te rapor edilmiştir.



Şekil 3.9 CuInS₂ güneş pillerinin (a) Nyquist ve (b) Bode faz grafikleri. Empedans ölçümleri karanlık koşullarda ve 0V besleme voltajı altında alınmıştır.

Çizelge 3.3'den görülebileceği üzere rapor edilen R_s değerleri birbirine oldukça yakın ve 12-18 Ω aralığındadır. Tavlanmamış örnek hariç tutulduğunda tavlama süresinin artışına paralel olarak R_p değeri artış trendi göstermektedir.

Çizelge 3.3 Farklı tavlama sürelerinde elde edilen CuInS₂ ince film güneş pillerinin empedans spektroskopisi analizinden elde edilen bazı önemli parametreler

Örnek	R_s (Ω)	R_p (Ω)	C (F)
Tavsız	$17,2 \pm \%2,8$	$222,3 \pm \%0,5$	$8,6 \times 10^{-9} \pm \%1,2$
30 dk.	$17,5 \pm \%3,7$	$347,8 \pm \%0,8$	$1,1 \times 10^{-8} \pm \%1,6$
60 dk.	$12,2 \pm \%7,1$	$545,8 \pm \%0,6$	$9,3 \times 10^{-9} \pm \%1,1$
90 dk.	$12,7 \pm \%9,1$	$934,1 \pm \%0,8$	$1,3 \times 10^{-10} \pm \%1,4$
120 dk.	$17,9 \pm \%9,4$	$1521 \pm \%1,1$	$1,7 \times 10^{-10} \pm \%1,6$

Sonuç olarak CuInS₂ soğurucu tabakalara sahip güneş pilleri sprey piroliz yöntemi ile bükülebilir alt taş olan Upilex[®] üzerinde başarı ile üretilmiştir. Atmosferik korona plazma işlemi molibden arka kontakların yüzeye tutunmasını ciddi oranda artırmış ve bu durum polimerler için yüksek sayılabilecek alt taş sıcaklıklarında kaplama işlemlerinin gerçekleştirilmesine olanak sağlamıştır. CuInS₂ filmlere sprey piroliz işlemi sonrasında uygulanan tavlama işlemi, fotovoltajik pillerde karşılaşılan kısa devre probleminin aşılmasını sağlamıştır. 90 dk. tavlama süresi için elde edilen % 1,43 verim değeri sprey piroliz yönteminin bükülebilir güneş pillerinin üretiminde ümit vaat edici

olduğunu göstermektedir. Ayrıca J_{sc} , V_{oc} ve FF değerleri diğer çözelti tabanlı yöntemlerle polimer alt taşlara üretilen fotovoltaiik hücrelerden elde edilen değerler ile karşılaştırılabilir durumdadır. Bu durum geniş alanlarda kaplama işlemlerine kolayca adapte edilebilen bir yöntem olan sprey piroliz yönteminin bükülebilir güneş pillerinin üretimi için de kullanılabilceğini ispatlamaktadır.

3.2 Paslanmaz Çelik Folyolar Üzerine Güneş Pillerinin Üretimi

3.2.1 Giriş

CuInGaSe₂ tabanlı kalkopirit ince film güneş pillerinin verimleri son yıllarda hızlı bir şekilde artarak hem cam alt taşlar hem de bükülebilir alt taşlar üzerinde laboratuvar ölçeklerinde %20'nin üzerinde çevrim verimi ile üretilebilmişlerdir (Chirilă ve diğ., 2013a; Jackson ve diğ., 2016). CuInGaSe₂ dörütlü bileşiklerin üretimi ve stokiyometri kontrolünün zor olmasından ayrıca selenyum içeren kimyasalların ve işlemlerin toksik etkilerinden dolayı CuInS₂ üçlü bileşikleri hem araştırma hem de ticari düzeyde avantajlar sağlaması nedeni ile öne çıkmıştır.

Kalkopirit yapılu güneş pillerinin verim konusunda iyileştirilmesi kapsamında yapılan çalışmaların yanında bu teknolojileri maliyet etkin yöntemlerle üreterek endüstriyellesmesini sağlayabilmek de önem taşımaktadır. Makaradan makaraya üretim endüstriyel boyutta ve hızda üretim sağlamasından dolayı tercih edilmektedir. Bu yönteme uygun olarak bükülebilir alt taş seçimi yapılmalıdır. Ayrıca bükülebilir alt taşlar, güneş pillerine mekanik dayanıklılık ve montaj esnekliği de sağlamaktadır. Paslanmaz çelik folyo (SS Folyo) bazı özellikleri sebebi ile diğer bükülebilir alt taşlardan öne çıkmaktadır (Kessler ve Rudmann, 2004). Bugün, SS folyolar üzerine verimleri % 17'leri aşan güneş pilleri laboratuvar ölçeğinde (Contreras ve diğ., 1999) ve % 15'leri aşan verimlerde modül düzeyinde vakum tabanlı üretim yöntemleri kullanılarak üretilebilmektedir (Chirilă ve diğ., 2013b). Ancak vakum tabanlı yöntemler maliyet ekseninde oldukça dezavantajlıdır. Bu sebepten dolayı tez çalışmasında CuInS₂ ince film güneş pillerinin çözelti tabanlı bir yöntem olan sprey piroliz yöntemi ile SS folyo üzerine üretimi konusunda çalışmalar odaklanmıştır. SS folyoların yüksek ısı dayanımlarından ötürü polimer alt taşlara kıyasla daha avantajlı olmaları beklenmektedir.

Paslanmaz çelik gibi metal folyoların en büyük dezavantajı ise üzerine üretilen güneş pillerinde alt taşta bulunan ve sıcaklık etkisi ile güneş pilinin soğurucu tabakasına difüz ederek fotovoltaik parametreleri olumsuz etkileyen demir (Fe) gibi safsızlık elementlerini içermesidir. Bu amaçla SS folyo ile kaplamalar arasında bir bariyer tabakanın kullanılması gerekmektedir (Moriwaki ve diğ., 2013). Alüminyum oksit (Al_2O_3) ve silisyum oksit (SiO_2) en yaygın kullanılan bariyer tabakalardır (Kessler ve Rudmann, 2004; Wuerz ve diğ., 2011). Titanyum, krom ya da oksit ve nitratlar gibi çeşitli alternatif bariyer tabakalar da farklı gruplar tarafından çalışılmıştır (Amouzou ve diğ., 2013; Blösch ve diğ., 2013; Thongkham ve diğ., 2013). Çizelge 3.4 literatürde bariyer tabaka olarak sıklıkla kullanılan bazı önemli malzemelerin, kullanılan alt taşların ve $CuInGaSe_2$ filmlerin özelliklerini özetlemektedir.

Çizelge 3.4 Güneş pillerinde kullanılan bazı tabakaların ve sık kullanılan bariyer tabakalarının fiziksel özellikleri (Kessler ve Rudmann, 2004).

Malzeme	Yığın Direnci ($\Omega.cm$) @25 °C	Dielektrik sabit @1MHz	Isıl İletkenlik (W/mK) @100 °C	Isıl Genleşme Katsayısı ($10^{-6} \text{ } ^\circ C^{-1}$) @100 °C
AISI 430	60×10^{-6}	-	26,1	10,5
Mo	$5,7 \times 10^{-6}$	-	138	4,8-5,9
Ti	39×10^{-6}	-	21,9	8,6
Cr	$12,6 \times 10^{-6}$	-	93,9	4,9
Al_2O_3	$>10^{14}$	9,8	30	8
SiO_2 (erimiş)	$>10^{10}$	3,82	1,38	0,55
$CuInGaSe_2$	10^3	-		8-11

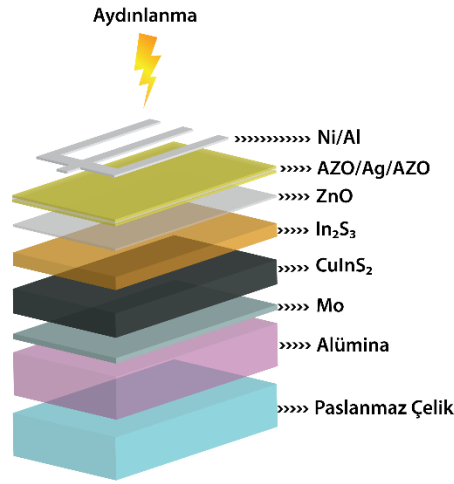
Al_2O_3 filmlerin yüksek dielektrik sabitine sahip olması, iyon hareketlerini engellemesi, farklı alt taş yüzeylerine iyi tutunma davranışı göstermesi, ısıl ve kimyasal durağanlığa sahip olması sebebi ile teknolojik olarak mikro elektronik uygulamaları için önemli bir malzeme türüdür (Groner ve diğ., 2002). SS folyolar üzerine üretilen Al_2O_3 filmler güneş pili uygulamalarında oldukça başarılı bir difüzyon tabakası olarak görev yapabilmektedir. Fotovoltaik aygıt üretiminde alt taşlar üzerine farklı tabakalar birçok işlemin aşamalı olarak yapılmasını gerektirmektedir. Al_2O_3 bariyer tabakalar SS folyolar ile uyuşan ısıl genleşme katsayısına sahiptir (Çizelge 3.4). Bu durum sıcak işlemler gerektiğinde folyo üzerinde oluşabilecek stres problemini ortadan kaldırmaktadır.

Al_2O_3 bariyer tabakalar literatürde RF saçtırma (Herz ve diğ., 2002), reaktif saçtırma (Cremer ve diğ., 1999), atomik katman biriktirme (ALD) (Bae ve diğ., 2013), sol-jel, anodizasyon (Moriwaki ve diğ., 2013), sprej piroliz (Gledhill ve diğ., 2011) gibi yöntemlerle üretilebilmektedir. RF saçtırma, ALD, sol-jel gibi teknikleri ile üretilen alümina filmler birçok uygulamada kullanılsa da fotovoltaiik aygıt üretiminde yeterli dielektrik özellikleri verecek kalınlıkta Al_2O_3 bariyer tabakalar üretmek uzun işlem süreleri gerektirmektedir. Sprej piroliz yöntemi ise toksik kimyasalların kullanımını gerektirmesi sebebi ile zor ve toksik etkileri bulunan bir işlemdir. Ayrıca sol-jel ve sprej piroliz gibi yöntemlerle demir difüzyonunu engelleyecek yeterli yoğunluğa erişmek oldukça güçtür. Yeterli dielektrik ve difüzyon bariyer özelliği gösteren Al_2O_3 bariyer tabakalar, reaktif saçtırma tekniği ile reaktif olmayan saçtırma yöntemine göre daha kısa işlem dilimlerinde üretilebilmektedir.

Çözelti tabanlı yöntemler arasında sprej piroliz tekniği son yıllarda gelişen püskürtücü başlık teknolojileri sayesinde endüstriyel boyutlarda üretim için potansiyel teşkil eder hale gelmiştir. Sprej piroliz tekniği ile cam alt taşlar üzerine kalkopirit soğurucu tabakaya sahip güneş pilleri birçok grup tarafından üretilmiştir (Cherian ve diğ., 2012c; Kärber ve diğ., 2013; Ortega-López ve Morales-Acevedo, 1998b). Ancak sprej piroliz ile SS folyolar üzerine ince film güneş pili üretimine literatürde rastlanamamıştır. Bu bağlamda yapılan çalışmaların literatürde ilk olduğunun burada belirtilmesi gerekir. Bu şekilde daha ekonomik aygıtlar üretebilme imkânı veren SS folyolara maliyet etkin bir yöntem ile fotovoltaiik aygıtlar üretilerek maliyetin minimize edildiği modüllerin üretimine ışık tutabilecek çalışmalar yapılmıştır. Ekibimiz tarafından daha önce SS folyo üzerine konvansiyonel saçtırma yöntemi ile kaplanan Al_2O_3 bariyer tabakaların üzerine sprej piroliz yöntemi üretilen aygıtlardan elde edilen verimler oldukça düşüktür (Ugur, 2014). Bu çalışmada, Al_2O_3 bariyer tabakasının reaktif saçtırma yöntemi ile iyileştirilmesi ve bu alt taşlar üzerine fotovoltaiik aygıtların üretilerek karakterize edilmesi hedeflenmiştir.

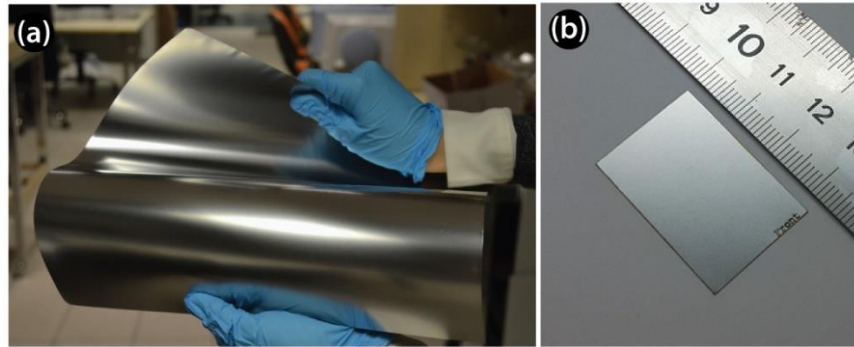
3.2.2 Deneysel yöntemler

Şekil 3.10.a'da da şematik yapısı verilen SS/ Al_2O_3 /Mo/CuInS₂/In₂S₃/i-ZnO/AZO-Ag-AZO aygıt yapısının üretimi planlanmıştır. Bu bağlamda, tarif edilen aygıt yapısını elde edebilmek için farklı üretim teknikleri kullanılmıştır. Aşağıda kullanılan bu yöntemler ve gereçler sırası ile açıklanmıştır.



Şekil 3.10 SS/ Al_2O_3 /Mo/CuInS₂/In₂S₃/i-ZnO/AZO-Ag-AZO konfigürasyonunda üretilen güneş pillerinin (a) şematik gösterimi ve (b) fotoğrafı.

Alt taş olarak farklı kalınlıklara ve özelliklere sahip SS folyolar üzerinde denemeler yapılmış olmasına rağmen, alt taş rijitliği, yüzey kalitesi ve elementel kompozisyonu sebebi ile 100 μm kalınlığında üretilmiş olan AISI 430 serisi SS folyolar alt taş olarak seçilmiştir. Şekil 3.11.a’da görüldüğü üzere bu folyolar makara halinde geniş alanlarda temin edilip işlemlerin yapıldığı standart boyut olan 22x32 mm^2 boyutlarına deformasyon olmadan lazer kesim ile küçültülmüştür (Şekil 3.11.b)



Şekil 3.11 AISI 430 folyoların (a) makara üzerindeki fotoğrafı, (b) 22x32 mm^2 boyutlarına lazer kesim ile küçültülmüş formu.

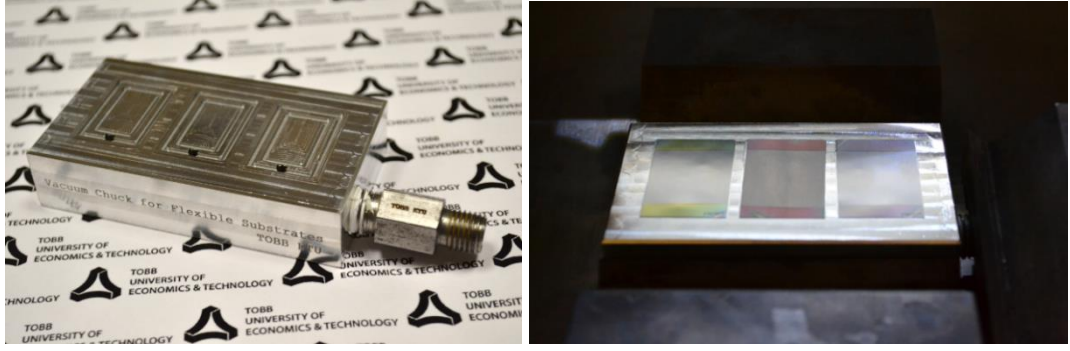
SS folyolar üzerine alümina bariyer tabakalar Vaksis Midas 2M2T vakum sistemi ile oksijen akış kontrol ünitesi yardımıyla gerçekleştirilmiştir. Kaplama için gerekli olan argon/oksijen gaz karışımı kütle akış ölçer ile yazılım kontrollü gerçekleştirilmiştir. Molibden arka kontak filmler ise 450 nm kalınlığında yine aynı sistemde argon plazma ile kaplanmıştır. Kaplama işlemi 125 W güçte 15'er dakikalık iki ayrı süreçte

gerçekleştirilmiştir. İki ayrı molibden kaplama işlemi arasında vakum sistemine bütünleştirilmiş mikrodalga güç kaynağı (2,45 GHz) 10 s süre ile 7×10^{-3} Torr basınç değerinde argon plazma ile yüzey iyileştirilmesi yapılmıştır. Belirtilen parametreler optimize edilmiş değerler olup, arka kontak direnci $5 \Omega/\square$ değerinden daha küçüktür. Ayrıca üretilen molibden filmler yüzeye çok iyi tutunma davranışı göstermiştir. Bu özellikler, üretilen molibden ince filmlerin arka kontak olarak kullanılması için oldukça yeterli olduğunu göstermektedir. Arka kontak üzerine sırasıyla p-n eklemi oluşturabilmek için Şekil 1.6'da gösterilen sprej piroliz sistemi ile atmosferik ortamda üretilmiştir. CuInS_2 ve In_2S_3 filmlerin üretilmesi için CuCl_2 (Sigma-Aldrich), InCl_3 (Acros Organics) ve NH_2CSNH_2 (Sigma-Aldrich) sırasıyla bakır, indiyum ve sülfür kaynağı olarak kullanılmıştır. CuInS_2 ince filmlerin üretimi için $\text{CuCl}_2/\text{InCl}_3/\text{NH}_2\text{CSNH}_2$ (mM) derişimleri sırasıyla 7,2, 5,5 ve 18,3 mM olarak, In_2S_3 filmlerin üretimi için ise InCl_3 ve NH_2CSNH_2 derişimleri sırasıyla 10 ve 80 mM olarak seçilmiştir. Çizelge 3.5 CuInS_2 ve In_2S_3 ince filmlerin sprej piroliz yöntemi ile üretimi için diğer önemli deneysel parametreleri özetlemektedir.

Çizelge 3.5 Standart CuInS_2 ve In_2S_3 ince filmleri kaplayabilmek için kullanılan parametreler.

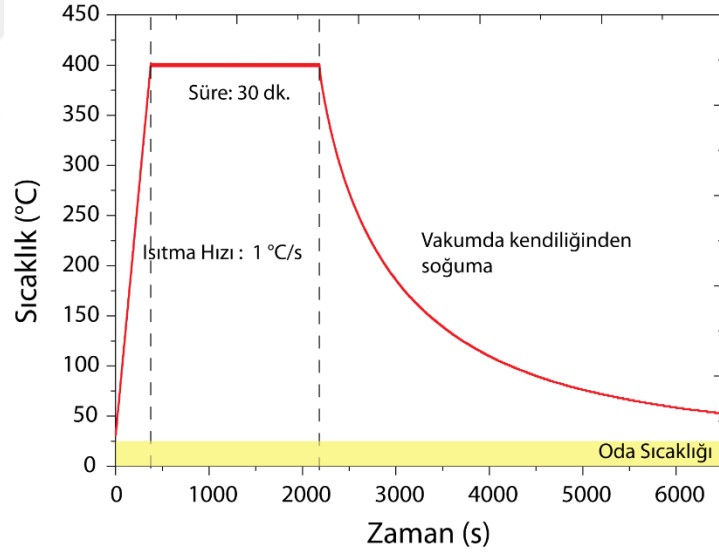
Kaplama Parametresi	CuInS_2	In_2S_3
Isıtıcı plaka sıcaklığı	250 °C	300 °C
Çözelti besleme debisi	2 ml/dk.	1 ml/dk.
Çözücü	Demineralize Su (DDW)	%50 Demineralize Su (DDW) + % 50 Metanol
Taşıyıcı gaz basıncı	4 MPa	4 MPa

Sprej piroliz yönteminde bükülebilir alt taşların işlem edilmesi cam gibi rijit alt taşlardan farklı olmaktadır. Isıtıcı ile alt taşın tam bir kontak halinde olması ve alt taş folyolarının sıcaklık etkisi ile çarpılıp şekil değiştirmesini engellemek için ihtiyaçlar doğrultusunda özel vakumlu tutucular tasarlanıp imal edilmiştir (Şekil 3.12.a). Bu vakum tutucu aynı anda 3 adet $22 \times 32 \text{ mm}^2$ boyutlarında ve 2 cm^2 aktif alana sahip (yani homojen sıcaklık dağılımının olduğu alanlar) SS folyo üzerine sprej piroliz yapılmasına olanak sağlamaktadır. Şekil 3.12.b.'de ise CuInS_2 sprej işleminden önce SS/Alümina/Mo yapısının tutucu üzerindeki görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 3.12 (a) Sprey piroliz işlemlerinde SS folyoların işleminde kullanılan vakum tutucu, (b) vakum tutucu üzerinde CuInS_2 ince film işlem edilmeye hazır alt taşların fotoğrafları.

Elde edilen filmlere Şekil 3.13’de gösterilen sıcaklık profilinde $400\text{ }^\circ\text{C}$ ’ye kadar $1\text{ }^\circ\text{C/s}$ ısıtma hızı ile 30 dk. konvansiyonel (uzun süreli) ve hızlı tavlama prosedürü uygulanmıştır. Tavlama işlemi için Vaksis CVD Handy Tube RTA fırını kullanılmıştır (Aydın ve diğ., 2014a). Sıcaklık kontrolü alt taşın yüzeyinden kontak termometre ile sağlanmış olup PID sistemi ile yazılım yardımıyla kontrol edilmiştir.



Şekil 3.13 SS folyo üzerinde tavlama işlemi için zamanla değişen sıcaklık profili.

Tavlama işleminden sonra elde edilen SS Folyo/ Al_2O_3 / Mo / CuInS_2 yapısının üzerine yine sprej piroliz yöntemi ile n-tipi In_2S_3 ince filmler kaplanmıştır. In_2S_3 ince filmlerin üretilmesi için kullanılan optimize edilmiş parametreler Çizelge 3.5’de verilmiştir. Daha önce yapılan çalışmalarımızda In_2S_3 filmlere gümüş katkılama yaparak foto hassasiyet değerlerinde (aydınlanma ile elektriksel iletkenlikte artış) ciddi bir artış

sağlanmıştır (Aydin ve diğ., 2014b; Sankır ve diğ., 2014). Bu bölümde yapılan çalışmalarda da buradan elde edilen en iyi sonuç olan % 1 gümüş katkı oranına sahip In_2S_3 ince filmler n-tipi tabaka olarak kullanılmıştır. Cam alt taşlarda olduğu gibi SS folyolar üzerine de alt taş konfigürasyonunda fotovoltaik aygıtların üretilmesi için üst kontak grubu Bölüm 2.4.2.1’de açıklandığı şekilde üretilmiştir. Elde edilen filmlerin yüzey morfoloji görüntülemeleri ve kalınlık ölçümleri FEI, Quanta 200 FEG SEM ile yapılmıştır. EDS mikro analiz yöntemi elementel kompozisyonların ortaya çıkarılmasında kullanılmıştır. Ölçümlerin doğruluğunu artırabilmek adına EDS ölçümleri 3 farklı noktadan $300 \times 300 \mu\text{m}^2$ ’lik alanlardan yapılmıştır. Filmlerin kristal yapı doğrulamaları Panalytical X’pert Pro MPD XRD ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) sistemi kullanılarak yapılmıştır. Elektriksel direnç ve Hall etkisi ölçümleri için Lake Shore Hall etkisi sistemi kullanılmıştır. Hall örnekleri $7 \times 7 \text{ mm}^2$ boyutlarında VdP geometrisinde hazırlanmıştır. Kontaklar gümüş saçtırma ile elde edilmiştir. Kontakların ohmik davranışları akım-potansiyel grafiklerinin lineer polarizasyonu ile doğrulanmıştır. Fotovoltaik aygıt performans analizleri dâhil olmak üzere tüm elektriksel ölçümler Bölüm 2.5.2.2’de açıklandığı şekilde yapılmıştır.

3.2.3 Bulgular, sonuçlar ve tartışmalar

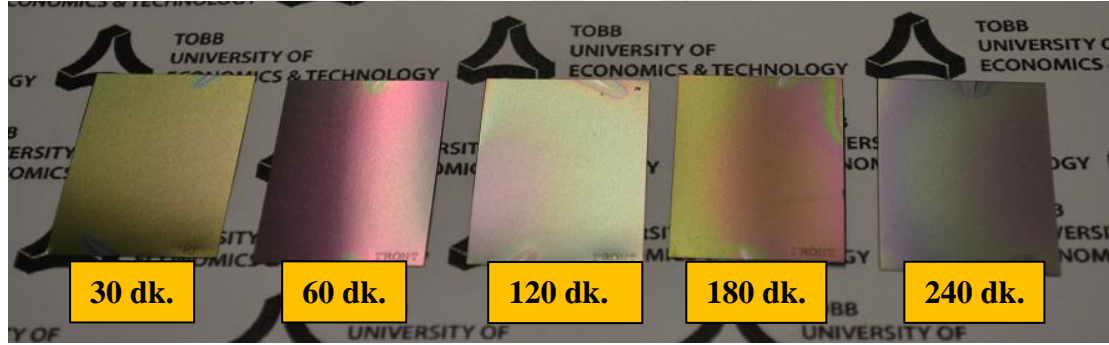
3.2.3.1 Alümina bariyer tabaka kalınlığının sistematik incelenmesi

SS folyolar üzerine üretilen güneş pilleri için kullanılacak bariyer tabakanın kalınlığı kritik öneme sahiptir. Alt taş yüzeyinde bulunan yüzey pürüzlülüklerinin kapatılması, istenmeyen atomların (demir, krom vb.) difüzyonunun kesebilecek yeteri kadar kalınlığa sahip bir kalınlığa ulaşılmış olması ve aynı zamanda eğilip bükülmelere dayanacak esneklikte olacak kadar ince olması bariyer tabakalardan istenen özelliklerden bazılarıdır. Bunların dışında üretilen bariyer tabakaların üzerine kaplanan metal arka kantağın SS folyo ile olan elektriksel iletkenliğini kesebilecek dielektrik özellikleri de barındırması gerekmektedir. Bu bağlamda ilk etapta oksijen akış oranı, argon akış oranının % 2’si olacak şekilde sabit tutulmuş ve değişen sürelerde (30, 60, 120, 180 ve 240 dk.) kaplamalar gerçekleştirilmiştir. Bu kaplamalar esnasında kullanılan deney parametreleri Çizelge 3.6’da özetlenmiştir.

Çizelge 3.6 Alümina bariyer tabaka kalınlığı optimizasyonu için kullanılan deney parametreleri.

Basınç Değeri (Torr)	RF Gücü (W)	Alt Taş Sıcaklığı (°C)	Argon Akış Hızı (sccm)	Oksijen Akış Hızı (sccm)	Kaplama Süresi (dk.)
7×10^{-6} Torr	120	20	50	1	30, 60, 120, 180 ve 240

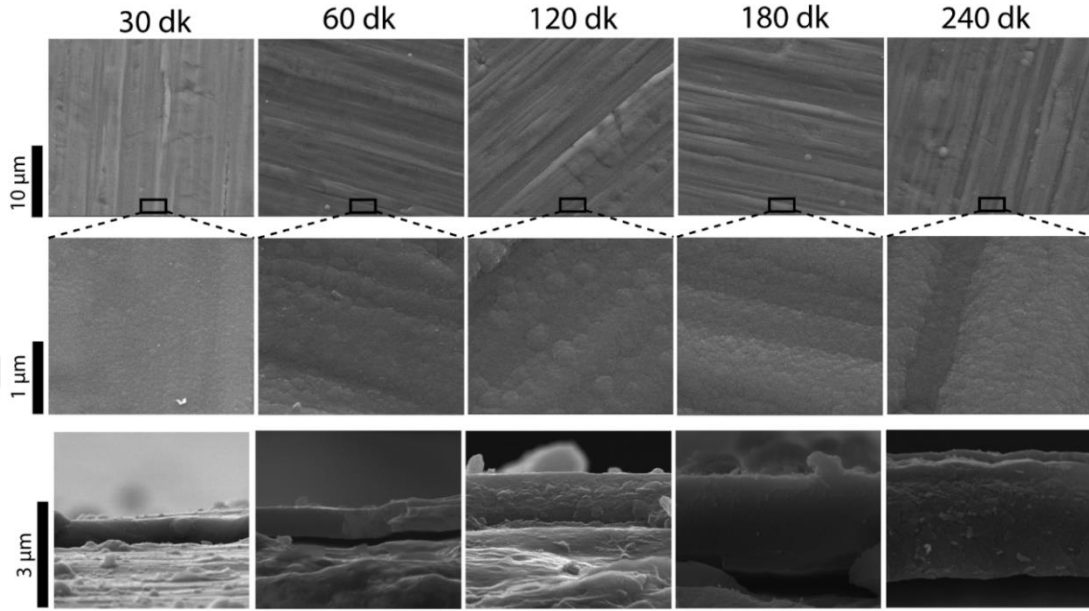
Alümina filmler yapısal ve optik analizlerin yapılabilmesi için hem cam hem de SS folyo alt taşların üzerine üretilmiştir. Şekil 3.14 SS alt taşlar üzerine farklı kaplama sürelerinde üretilen alümina ince filmlerin fotoğrafını göstermektedir. Beklendiği üzere kaplama sürelerine bağımlı olarak film kalınlıkları farklı kırılma indislerini doğurduğu için farklı dalga boylarında yansıma değerleri edilmiştir. Bu sebepten dolayı elde edilen filmler gün ışığında farklı renklerde görülmektedir. Kaplamalarda homojen kalınlık dağılımı sağlamak için alt taş kaplama esnasında döndürülmüştür.



Şekil 3.14 Farklı kaplama sürelerinde elde edilen alümina filmlerin SS folyo üzerinde fotoğrafları.

Üretilmiş olan filmlerin yüzey morfolojilerini kaplama kalitesini incelemek için yüzeyden farklı büyütme SEM görüntüleri alınmıştır (Şekil 3.15). SEM analizlerinden görülebileceği üzere yapılan üretimler kaplama süresinden bağımsız olarak SS folyonun yüzey morfolojisini taklit edecek şekilde kaplanmıştır. Bu kaplamaların konformal ve homojen olduğunu göstermektedir. Kaplamalarda geniş alanlarda yapılan taramalarda çatlak oluşumu gözlemlenmemiştir. Ancak sayıca az olsa da yüzeyde noktasal kusurlar bulunmaktadır. Üretilmiş olan ince filmlerin kalınlıkları da ara kesit SEM yöntemi ile saptanmıştır. Beklenildiği üzere film kalınlıkları kaplama süresi ile artış göstermiştir. 30, 60, 120, 180 ve 240 dakikalık kaplamalar için elde edilen ortalama kalınlık değerleri sırası ile 0,53, 0,85, 1,61, 2,74

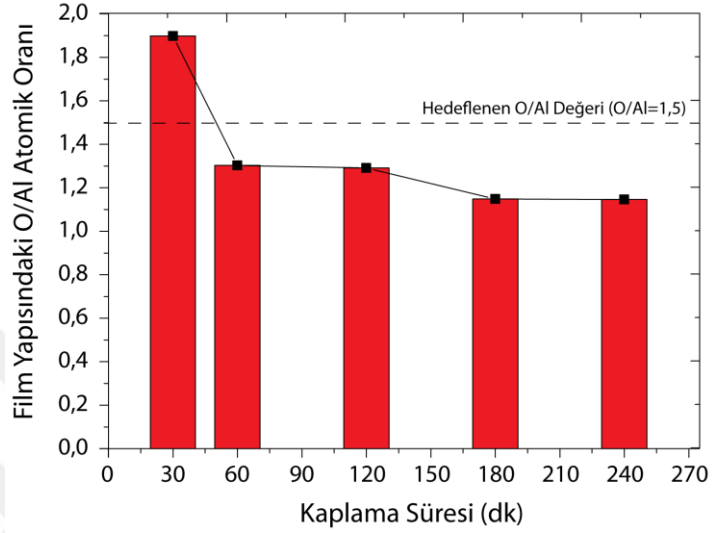
ve $3,72 \mu\text{m}$ 'dir. Ancak kaplama süresi ile kalınlık doğru orantılı olarak artmamıştır. Bu durum hedef plakanın üzerinde işlem süresinin artmasıyla oluşan oksit tabakası ile ilintili olabilir. Bu durum oksijen akış oranının kontrol edildiği bir sonraki bölümde daha detaylı ele alınacaktır.



Şekil 3.15. 30, 60, 120, 180 ve 240 dk. sürelerde reaktif saçtırma tekniği ile üretilen alümina filmlerin farklı büyütme (üstten ilk ve ikinci satır) yüzey morfoloji SEM görüntüleri. Alt satır ise örneklerin SS folyo üzerinde ara kesit SEM görüntülerini göstermektedir.

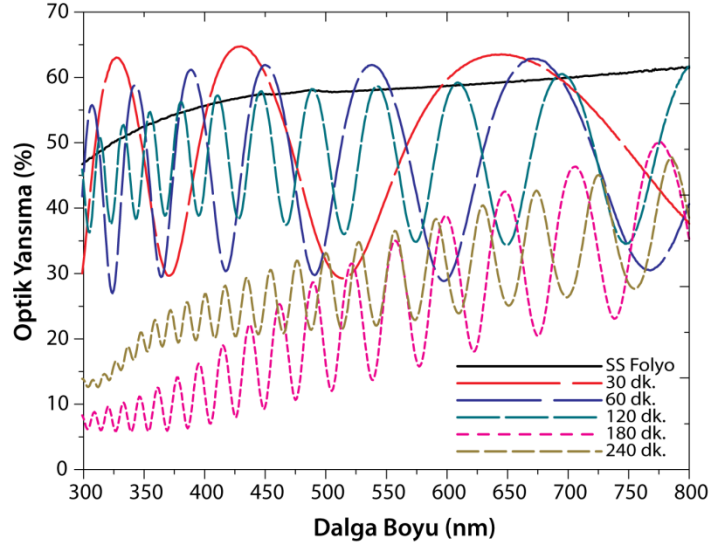
Üretilmiş olan filmlerin elementel analizi EDS yöntemi ile yapılmıştır. 3 farklı noktadan yapılan ölçümlerin ortalaması olarak elde edilen sonuçlar Şekil 3.16'da özetlenmiştir. İkili bileşik olan alüminanın yapısında hedeflenen oksijen/alüminyum elementel oranı $1,50$ 'dir. 30 dk. kaplama yapılan örneklerde bu oran $1,90$ olarak hesap edilmiştir ki bu yapıda fazlaca oksijen bulunduğunu ifade etmektedir. Esasında yapıda oksijen miktarının fazla olması dielektrik özellikler açısından bir avantajdır. Ancak elde edilen $0,53 \mu\text{m}$ 'lik film kalınlığı bariyer özellikleri açısından yeterli değildir. CuInS_2 ve In_2S_3 tabakaların sırasıyla 250 ve 300 °C de kaplandığını ve buna ek olarak CuInS_2 tabakalara ekstra olarak 400 °C'de ısıtım uygulandığı düşünüldüğünde demir ve krom gibi istenmeyen atomların difüzyon uzunluğunun artabileceği öngörülen bir durumdur. Bu bağlamda kaplama süresi artırılıp 1 saate ulaştığında film yapısındaki oksijen/alüminyum oranı $1,30$ 'a gerilemektedir. Bu durum ise yapıda fazlaca alüminyumun bulunduğunu ifade etmektedir. Kaplama süresinin 180 dk.'ya

çıkarılmasıyla oksijen/alüminyum oranı 1,15'e gerilemesine rağmen 30 dk.'lık örneklerle kıyaslandığında kaplama süresinin 60-240 dk. aralığında çok değişmediği sonucuna varılabilir. Ayrıca kaplama kalınlığının artması hem demir ve krom difüzyonunu engellemesi hem de yüzey kusurlarını örtme konusunda daha avantajlı olması sebeplerinden dolayı düşük sürelerle nazaran avantaj teşkil etmektedir.



Şekil 3.16 Kaplama süresi ile yapılan sistematik çalışmalarda film yapısındaki oksijen/alüminyum atomik oranlarının değişimi.

Reaktif saçırma tekniği ile üretilmiş olan alümina filmler farklı kırılma indislerden dolayı çelik folyolar üzerinde gözle farklı renklerde görünen yansımalar sağlamaktadır. Farklı kalınlıklara sahip alümina filmler farklı optik özelliklere sahip olduğundan yansıma ölçümlerinde saçaklar görülmüştür. Genel olarak film kalınlığı arttıkça yansıma miktarında düşüş görülmüştür. Filmlerin dalga enerjisine bağlı olarak SS folyo üzerinde optik yansıma analizleri ise UV-VIS spektrofotometresi ile gerçekleştirilmiştir. 250-800 nm dalga boyu aralığında yapılan yansıma ölçümlerinin sonuçları Şekil 3.17'de verilmiştir. Üretilen dielektrik tabakalar kaplama kalınlığından bağımsız olarak gün ışığında cam alt taş üzerinde amorf yapısını doğrular nitelikte tamamen şeffaf olarak gözlemlenmiştir. Görünür bölgede yapılan optik geçirgenlik analizlerinde filmlerin tamamının geçirgenliği (cam alt taş çıkarıldıktan sonra) % 95'in üzerindedir.



Şekil 3.17. Farklı kaplama sürelerinde elde edilen alümina filmlerin SS folyo üzerinde optik yansımaya verileri.

Difüzyon bariyer tabakası olarak farklı kaplama sürelerinde üretilen alümina filmlerin kullanıldığı alt taşlara deneysel yöntemler başlığında verilen standart koşullar ile fotovoltaiik aygıtlar üretilmiştir. Üretilen aygıtların 1 cm² toplam alanı bulunmaktadır. Aktif alan TCO tabakasının kaplanacağı alan maskelenerek kontrol edilmiştir. Tüm aygıtlardan yapılan ölçümler kısa devre problemlerine bağlı olarak akım-potansiyel grafiklerinin lineer polarizasyon gösterdiği görülmüştür ki bu durum kısa devre problemini işaret etmektedir. Bu durumun oluşmasında muhtemel sebepler ve çözüm önerileri bundan sonraki bölümlerde detaylı bir şekilde incelenecektir.

3.2.3.2 Oksijen akış hızının sistematik incelenmesi

Bölüm 3.2.3.1’te farklı kaplama süreleri ile üretilmiş olan alümina filmlerin kimyasal kompozisyonlarının kaplama süresi ile değiştiği gözlemlenmiştir. Film kompozisyonunun kontrol edilebilmesini sağlamak amacı ile oksijen akış oranları % 1, 1,6, 2,0 ve 2,2 olacak şekilde sistematik olarak çalışılmıştır. Sistemimize bütünleştirilmiş olan oksijen akış ölçeri 10 sccm (argon akış hızının % 20’si) değerine kadar oksijen akışı sağlama yetisine sahip olsa da % 2,2 değeri üzerinde alüminyum hedef plakanın zehirlenmesi sebebi ile kaplamalar yapılamamıştır. Hedef plakanın zehirlenmesi, ortamda bulunan oksijen miktarının kritik bir değerden sonra hedef plakadan koparılan atomları oksitlemenin yanı sıra kemisorbsiyon ile hedef plakanın kendisini de oksitlemesi sebebi ile saçtırma ile kaplama hızının düşmesine sebep

olmasıdır. Yani tüm hedef plaka üzerinde ince bir alümina tabakası oluşmaktadır. Alüminanın saçtırma hızı alüminyuma göre çok düşük olduğundan dolayı (1/4'ünden daha düşük) kaplama hızında çok ciddi değişim olmaktadır. Bu durum cihaz üzerindeki güç kaynaklarından alınan voltaj değerlerindeki değişimler ile rahatlıkla gözlemlenebilmektedir. Voltaj değerlerinde ani düşmeler saçtırma hızının da ciddi oranda düştüğünü ifade etmektedir. % 2,2 değerinden (1,1 sccm) daha fazla oksijen gazı verildiğinde hedef plaka zehirlenmesi durumu gözlemlendiğinden daha yüksek akış oranları çalışılmamıştır.

Reaktif saçtırma işlemlerinde hedef plaka zehirlenmesinde sıklıkla karşılaşılan bir durum da kullanılan alüminyum hedef plakanın zamanla işlem Şekil 3.18'da gösterilen nodül kümesinin oluşmasıdır. Alüminyum hedef plakada reaktif saçtırma işlemi esasında yüzeyde meydana gelen nodüllerin işlem devam ettikçe sayısı artar. Reaktif saçtırma işleminde ortama kontrollü oksijen salındığı için oluşan bu nodüllerin etrafında oksijen birikmesi sonucunda bu bölgelerin iletkenliği düşer. İletkenliğin düşüşüne paralel olarak da saçtırma veriminde düşüş yaşanır. Saçtırma işlemi tipik kalınlıkları elde etmek için sabit tutulduğunda üretilen alümina filmlerin kalınlığının düşmesine sebep olmaktadır. Hedef plakanın her kaplamadan nodül oluşması sebebi ile her yeni kaplamadan önce uzun süreli (>5 dk.) ön temizlik yapılarak bu problemin önüne geçilmeye çalışılmıştır. Ancak nodül sayısının zamanla artması ve ön temizleme ile bunların kaybolamaması aynı oksijen akış oranında daha kısa sürede hedef plaka zehirlenmesinin yolunu açmaktadır. Kaplama veriminin düşmesi de yine cihaz üzerinde magnetron güç kaynağında görüntülenen V_{bias} değerinin hedef plakanın ilk işleminde 196 V civarında iken 100 V civarında düşmesi ile de doğrulanabilir (% 2 oksijen akış oranında).



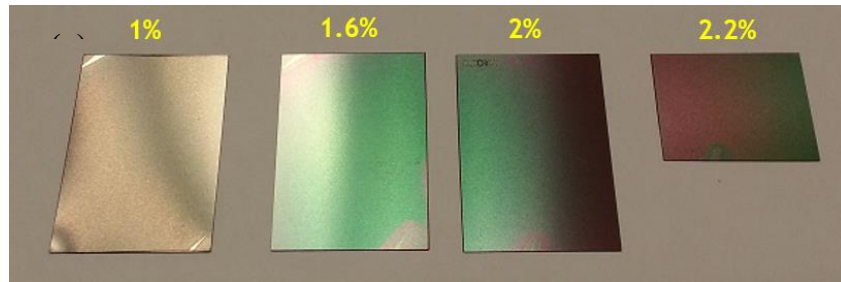
Şekil 3.18 Alüminyum hedef plakaların ilk kullanımdan önce ve son kullanımdan sonraki görüntüleri.

Aşağıdaki bölümler %1 ve %2,2 akış oranı aralığındaki farklı oksijen yüzdeleri için üretilen filmlerin özelliklerini ve davranışlarını açıklamaktadır. Kaplama süresi için bir önceki bölümde çalışılan parametrelerden 60 dk. seçilmiştir. Bunun sebebi bariyer tabaka kalınlığı arttıkça oksijen/alüminyum oranının azalma eğiliminde olmasıdır. Çizelge 3.7 'da bu bölümde kullanılan kritik işlem parametreleri özetlenmiştir.

Çizelge 3.7 Oksijen akış hızının sistematik incelenmesi için kullanılan deney parametreleri.

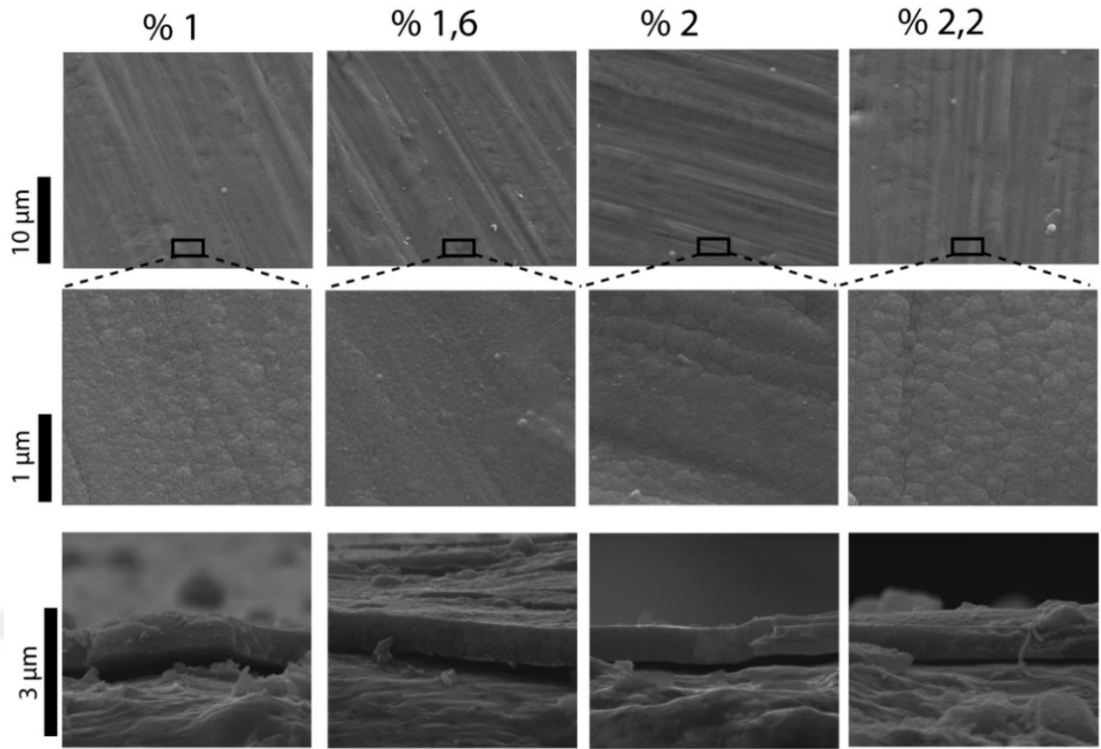
Basınç Değeri (Torr)	RF Gücü (W)	Alt Taş Sıcaklığı (°C)	Argon Akış Hızı (sccm)	Oksijen Akış Hızı (sccm)	Kaplama Süresi (dk.)
7×10^{-6}	120	20	50	0,5, 0,8, 1, 1,2	60

Bir önceki bölümde olduğu üzere alümina filmler farklı oksijen akış hızlarında aynı işlemde hem cam hem de SS alt taşlar üzerine üretilmiştir. Şekil 3.19'de üretilen bu filmlerin SS folyo üzerinde gün ışığındaki fotoğrafları görülmektedir. Buna göre, % 1 akış oranı (0,5 sccm oksijen akış hızı) ile kaplanan alümina filmler cam üzerinde ve folyo üzerinde koyu gri bir renge sahip olduğu gözlemlenmiştir. Bu durum oksijen akış hızının alüminyum atomlarını oksitleme hızını dengeleyememesinden kaynaklanmıştır. Yani bu akış hızında üretilen filmlerin yapısında alüminyum elementel olarak fazladır. $<100 \Omega$ olarak ölçülen elektriksel iletkenlik ölçümleri de bu düşünceyi doğrulamıştır.



Şekil 3.19. Farklı akış oranlarında üretilen alümina filmlerin SS folyo alt taşlar üzerindeki görüntüleri.

Farklı oksijen akış oranları ile 60 dk. kaplama süresince üretilen alümina filmlerin SEM yüzey morfolojisi görüntüleri Şekil 3.20'de gösterilmiştir.

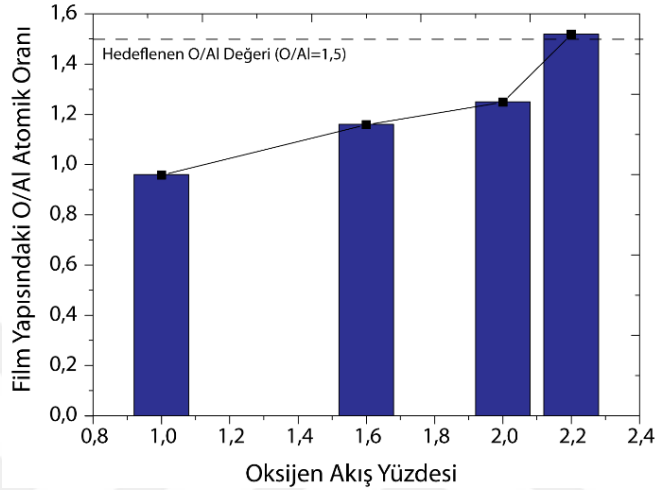


Şekil 3.20. % 1, 1,6, 2 ve 2,2 oksijen akış oranlarında reaktif saçırma tekniği ile üretilen alümina filmlerin farklı büyütmelerde (üstten ilk ve ikinci satır) yüzey morfoloji SEM görüntüleri. Alt satır ise örneklerin SS folyo üzerinde ara kesit SEM görüntülerini göstermektedir.

Buna göre verilen aralıkta oksijen akış hızının değişmesi filmlerin yüzey morfolojisinde ciddi bir değişime sebep olduğu söylenemez. Aynı zamanda kaplamalar yine yüzey morfolojisini taklit edecek şekilde kaplanmıştır. Yani çukurların ve noktasal kusurların kapanması yerine yüzeydeki yükselti ve alçaltıları çepeçevre kaplayan bir görüntü oluşmuştur. Esasında kaplamalar oda sıcaklığında yapıldığı için bu beklenen bir durumdur. Sıcaklık artışı olması durumunda yüzey difüzyonu mekanizması ile bu boşlukların kapatılması mümkün olabilir. Ancak, dielektrik özellikler dikkate alındığında alümina filmlerin amorf yapıda olması daha akılcı bir yöntem olarak literatürde de tekrar edilmektedir (Momida ve diğ., 2006). Bunlara ek olarak oksijen akış oranının film kalınlığı üzerinde olan muhtemel etkisini incelemek üzere ara kesit SEM analizleri yapılmıştır. Buna göre, elde edilen film kalınlıkları % 1, 1,6, 2 ve 2,2 için sırasıyla 0,86, 0,94, 0,89 ve 0,76 μm olarak ölçülmüştür. Görüldüğü üzere oksijen akış oranının film kalınlığı üzerinde kritik bir rolü bulunmamaktadır. % 2,2 akış oranı ile kaplanan filmlerin kalınlığının ortalamannın

altında olmasının sebebi ise yine hedef plakanın kaplamanın sonlarına doğru zehirlenmesidir.

İşlem esnasında oksijen akış oranındaki değişimlerin bariyer tabakaların elementel kompozisyonu üzerinde oluşturacağı değişimler EDS analizi ile çalışılmıştır. Üç farklı bölgeden alınan ölçümlerin ortalaması Şekil 3.21’de gösterilmiştir.



Şekil 3.21 Oksijen akış hızının optimize edildiği çalışmalarda film yapısındaki oksijen/alüminyum oranlarının değişimi.

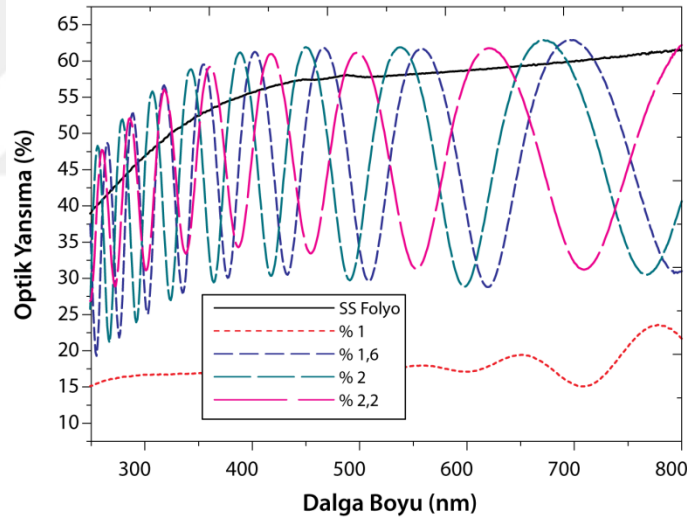
Beklenildiği üzere kaplama esnasında verilen oksijen akış oranı artışına paralel olarak film yapısındaki oksijen miktarının da arttığı söylenebilir. Oksijen akış oranı % 1 olduğunda film yapısında oksijen/alüminyum oranı 0,96 olarak gerçekleşmiştir. Oksijen akış hızının % 1,6’ya çıkması ile bu oran 1,16’ya, % 2’ye ulaştığında ise 1,25’e çıkmıştır. Akış oranı % 2,2 ye ulaştığında ise bu oran 1,45’e ulaşmıştır ki bu elde edilen sonuçlar arasında hedeflenen 1,50 değerine en yakın olan değerdir.

Film yapısındaki safsızlıklar dikkate alındığında ise Cr ve Fe oranlarında ciddi bir değişim görülmemiştir. Karbon, krom ve demir atomlarının keşfedilmesi büyük olasılıkla seçilen 15 kV demet enerjinin alt taştan da veri toplamasında kaynaklıdır (Çizelge 3.8). Bu da 1 µm kalınlıkta alümina tabakasının demir difüzyonunu engellemede yeterli olmadığı ve uzun süreli işlemlere ihtiyaç duyulduğu sonucunu vermektedir. Ayrıca film yapısındaki safsızlıkların tespiti için X-ışını foto elektron spektroskopisi (XPS) ya da Auger elektron spektroskopisi (AES) gibi daha hassas ve derinlik profilinde elementel analiz yapılabilen teknikler kullanılabilir.

Çizelge 3.8 Farklı oksijen akış hızları ile film yapısındaki elementel oranların yüzdesel olarak değişimi.

Örnek Adı	C	O	Al	Cr	Fe	O/Al Oranı
Kaplamasız SS	14,9	-	-	14,9	71,5	-
% 1	6,83	38,67	43,24	2,21	8,05	0,89
% 1,6	-	48,83	42,22	1,88	7,00	1,16
% 2	-	49,99	39,99	2,09	7,88	1,25
% 2,2	6,69	49,08	33,77	2,37	8,11	1,45

Şekil 3.22 SS folyo alt taş üzerine farklı oksijen akış oranlarında üretilmiş olan alümina filmlerin 250-800 nm dalga boyu aralığında optik yansımaya değerlerinin yüzdesel olarak değişimini göstermektedir. Cam üzerine alınan ölçümlerde de beklenildiği üzere % 1 oksijen akış oranı ile kaplanan filmlerin optik geçirgenlikleri verilen aralıkta % 20'nin altında kalmıştır. Cam alt taş üzerinde % 1,6, 2,0 ve 2,2 oksijen akış oraları ile kaplanan filmlerin optik geçirgenlikleri % 90'ın üzerindedir.



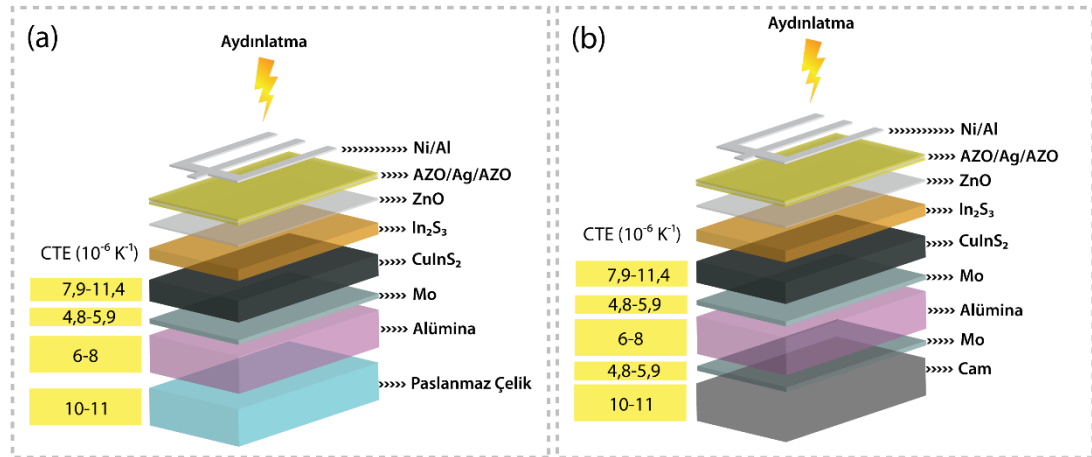
Şekil 3.22 Farklı oksijen akış hızlarında üretilen alümina filmlerin SS folyo üzerinde optik yansımaya verileri.

Deneysel bölümde tanımlanmış olan standart fotovoltaiik üretim parametreleri ile farklı oksijen akış oranları ile üretilmiş olan alümina bariyer tabakların kullanıldığı fotovoltaiik piller üretilmiştir. Ancak kalınlık kontrolü çalışmasına benzer şekilde aygıtlarda kısa devre problemleri ile karşılaşmıştır. Bu durumun muhtemel sebeplerini araştırmak üzere bundan sonraki bölümlerde sistematik çalışmalar yapılmıştır.

Sonuç olarak seçilmiş olan parametreler dikkate alındığında %1,6 oksijen akış hızına sahip olan alümina bariyer tabakaların 60 dk. kaplama sonucunda elementel olarak hedeflenen oksijen/alüminyum oranı olan 1,50'a en yakın olarak tespit edilmiştir.

3.2.3.3 Cam ve paslanmaz çelik folyolar üzerine üretilen güneş pillerinin karşılaştırılması

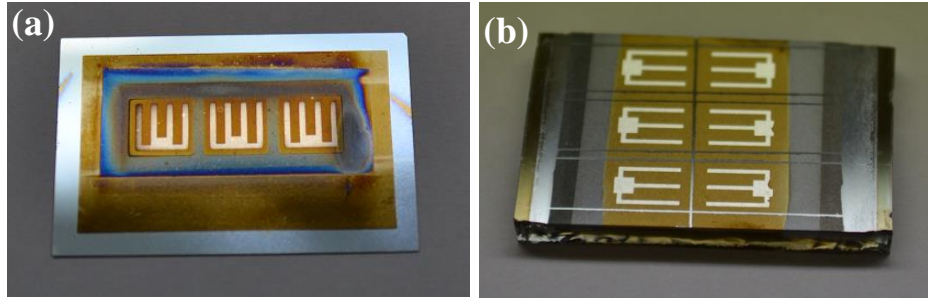
SS folyo üzerine dielektrik tabaka olarak kaplanan alümina filmlerin işlemlerinde yapılan optimizasyon süreçleri molibden/SS folyo arasında kısa devre problemini tamamen çözememiştir. Mevcut problemin alt taşın türüne bağlılığını görebilmek adına ilgili işlemler cam üzerine ve SS folyo üzerine tüm parametreler sabit tutulacak şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu aşamada değerlendirme ölçütü olarak fotovoltaik aygıtların performansı üzerinden ilerlenmiştir. SS folyo üzerine yapılan bütün ince film üretim basamaklarında bir önceki bölümde açıklandığı gibi kademeli olarak kenarlardan içeriye doğru maskelenerek yapılmıştır. Cam üzerinde üretilen aygıtlar ise SS folyo üzerinde üretilen aygıtlardaki davranışları taklit edebilmek adına molibden kaplı cam alt taş üzerine alümina üretilmiş ve tekrar molibden arka kontak üretimi yapılmıştır. Diğer tabakalar ise Şekil 3.23 gösterilen fotovoltaik aygıt yapıları dikkate alınarak üretilmiştir.



Şekil 3.23. (a) SS folyo ve (b) cam alt taşlar üzerine üretilen güneş pillerinin şematik yapıları ve ısıl genleşme katsayıları.

Burada kullanılan alümina filmler 240 dk. süreyle % 2 akış oranı ile üretilmiştir. Diğer tüm kaplamalar deneysel parametreler başlığında verilen koşullar altında yapılmıştır. Üretilen fotovoltaik aygıtların fotoğrafı Şekil 3.24'de gösterilmiştir. SS folyolar

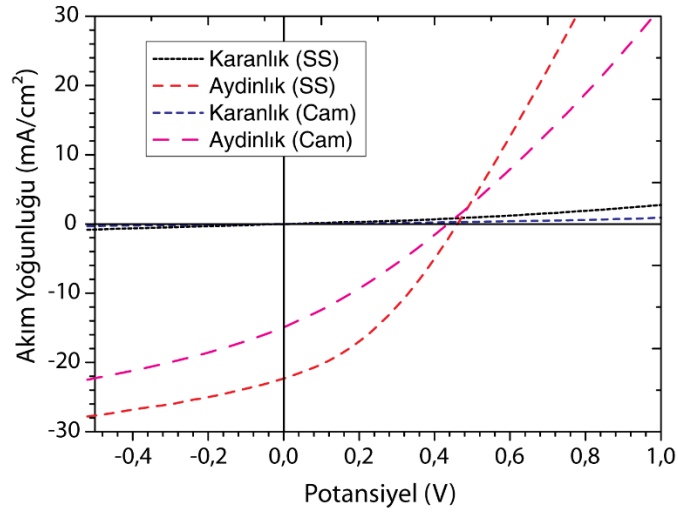
vakum tutucular sayesinde yapılan sprej piroliz ve ısıt tavlama işlemleri sonucunda bir çarpılma (eğilme vs.) olmadan üretilebilmiştir.



Şekil 3.24. (a) SS folyo ve (b) cam üzerine 250 °C alt taş sıcaklığında üretilen güneş pillerinin fotoğrafı.

Fotovoltaik aygıtlar üretilirken CuInS_2 filmlerin işlem edilmesi için 250 °C'ye, aynı filmlerin tavlama için 400 °C'ye çıkılması ve In_2S_3 filmlerin işlem edilmesi için 300 °C'ye çıkılması kullanılan alt taşlar ve ara tabaka CTE değerleri arasında bir uyum olmasını gerektirmektedir (Şekil 3.23). CTE değerleri birbirinden çok farklı olan tabakalar arasında bir tabakanın diğerinden daha az ya da daha fazla genişmesi sebebi ile çatlaklar ya da stres oluşması sonucunda film bütünlüğünün kaybolması tehlikesi bulunmaktadır. Oluşabilecek bu muhtemel kusurlar üretilen aygıtlarda kısa devre problemleri ya da bölgesel kusurlar sebebi ile verim değerlerinde düşüme sebep olabilmektedir. Burada cam ve SS folyo arasında yapılan karşılaştırmalarda CTE değerleri arasında çok büyük fark olmaması sebebi ile kısa devre problemlerinin CTE değerlerinin uyumsuzluğundan olmadığı açıkça görülebilir (Kessler ve Rudmann, 2004). Hatırlanacağı gibi cam üzerinde üretilen aygıtlardaki tüm kontaklarda verim değeri okunabilirken SS folyo örneklerinde kısa devre problemleri ile karşılaşılıyordu.

Üretilen fotovoltaik aygıtların J-V grafikleri Şekil 3.25'de gösterilmiştir. Buna göre, SS folyo üzerine üretilen güneş pillerinden bir tanesinde kısa devre durumu gözlemlenmemiştir. Bu pil için fotovoltaik parametreler V_{oc} , J_{sc} , FF ve η için sırasıyla 0,46 V, 22,34 mA/cm², 0,35 ve % 2,71'dir.



Şekil 3.25 SS folyo ve cam üzerine 250 °C alt taş sıcaklığında üretilen güneş pillerinin J-V grafikleri.

Cam üzerinde üretilen güneş pillerinde ise hiçbir kontakta kısa devre durumu gözlemlenmemiştir (Çizelge 3.9). En yüksek verim değeri ise Eşitlik Ek.1.7 yardımıyla % 1,41 olarak hesaplanmıştır. Bu pile ait fotovoltaik parametreler V_{oc} , J_{sc} , FF ve η için sırasıyla 0,41 V, 14,92 mA/cm², 0,31 ve % 1,41'dir. Verim değerlerinin düşük olması ve meydana gelen farklılıklar büyük olasılıkla kontak dirençlerinden kaynaklanmaktadır. 120 W güçte 30 dk. kaplanan molibden filmlerin aygıt tamamlandıktan sonra 4 noktadan ölçüm tekniği ile okunan direnç değerleri 56 Ω 'dur. Bu değer ticari molibden filmler için aynı koşullarda kontrol edildiğinde 14 Ω olarak ölçülmüştür. Molibden filmlerin işlemlerden sonraki yüksek direnci V_{oc} değerlerinde ve dolayısıyla fotovoltaik hücre verimlerinde kayıplara sebep olmaktadır.

Çizelge 3.9 Cam ve SS folyolar üzerine üretilen güneş pillerinin verim değerleri.

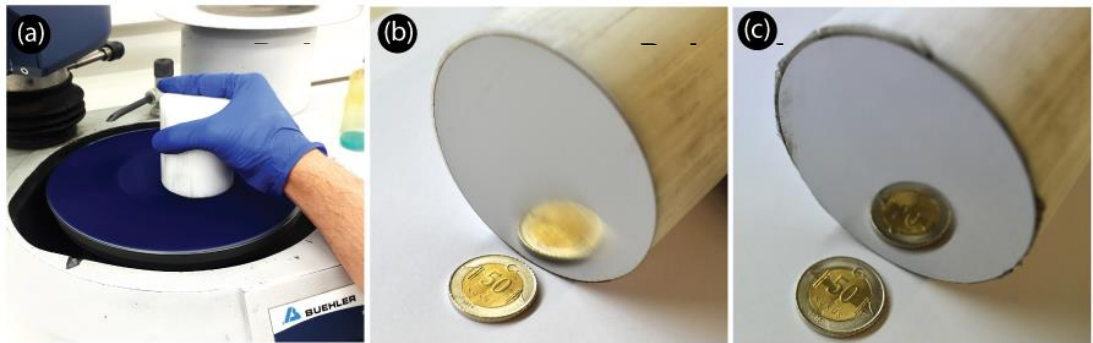
Örnek Adı	Göze 1 (%)	Göze 2 (%)	Göze 3 (%)	Göze 4 (%)	Göze 5 (%)	Göze 6 (%)
Cam	0,95	1,04	1,41	0,86	0,33	0,67
SS Folyo	2,71	Kısa Devre	Kısa Devre	Kısa Devre	Kısa Devre	Kısa Devre

Kısa devre sorunun cam alt taşlarda görülmemesi ayrıca SS folyo için bir pilde yüksek verim okunması SS folyoların geniş alanlarda homojen olmaması sorununu işaret etmektedir. Bu durumu anlayabilmek için geniş alanlı SEM taramaları yapılmıştır ve bazı örneklerde rastgele olarak ciddi yüzey kusurları saptanmıştır. SEM analizlerinde

film üzerinde büyüklükleri 4-5 μm civarında olan topaklar ve yüzey çıkıntılar bulunabilmektedir. Bu çıkıntılara odaklanılarak yapılan EDS analizlerinde C atomik yüzdesinin % 8'den % 12'ye çıktığı gözlemlenmiştir. Oksijen ve alüminyum yüzdeleri ise düz olan bölgelerle benzer olarak ölçülmüştür. Tespit edilen bu yüzey kusurlarının katmanların biriktirilmesi süresinde tabakalar arasında nüfuz ederek kısa devre problemlerine yol açabileceği düşünülmektedir. Bu sebepten dolayı çalışmamızın bundan sonraki bölümünde SS folyoların yüzey modifikasyonlarına geçilmiştir.

3.2.3.4 Paslanmaz çelik folyoların parlatılması

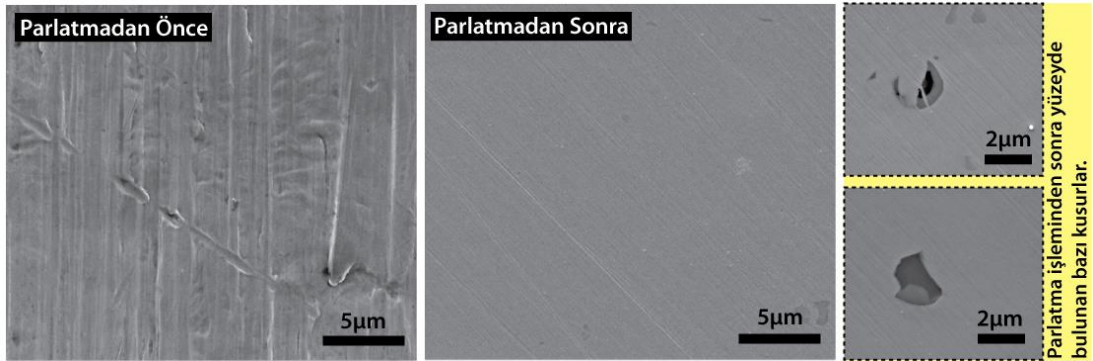
Önceki bölümlerde SS folyolar üzerine yapılan alümina filmlerin işlemlerinde yapılan üretim parametrelerinin optimizasyonu aygıtlardaki kısa devre problemlerini çözememiştir. Molibden arka kontakların ile cam arasında alümina filmlerin bulunduğu cam alt taşlar üzerinde yapılan aygıtlarda ise hiçbir kontakta kısa devre probleminin bulunmaması iki muhtemel problemin varlığına işaret etmektedir. Bunlardan ilki iki alt taş arasındaki en temel farklılık olan yüzey pürüzlülüğüdür. SS folyoların yüzey pürüzlülük değerleri 28,67 nm olarak ölçülmüştür (Şekil 3.28). Bu değer cam alt taşlarda $< 1 \text{ nm}$ 'dir. Bu bağlamda aradaki bu ciddi yüzey pürüzlülüğü farkı, SS folyoların üretiminden kaynaklı yüzeyinde bulunan izler, çukurlar ve kaviteleler sürekli film oluşumunu engellediği için ya da üretilen filmlerde kusurlara sebep olduğu için mevcut kısa devre problemlerinin sebebi olabilir. Bu durumu elemine edebilmek için SS folyolar üzerine yüzey özelliklerinin iyileştirilebilmesi için konvansiyonel olarak birçok alanda kullanılan mekanik parlatma işlemi yapılmıştır. Bu işlemde mikron ölçeğinde elmas parçacıklar içeren çözeltiler kullanılarak dönen keçeler üzerine sürtülerek parlatma işlemi yapılmıştır (Şekil 3.26).



Şekil 3.26 (a) Mekanik parlatma işlemi, parlatma işleminden (b) önce ve (c) sonra SS folyoların fotoğrafları.

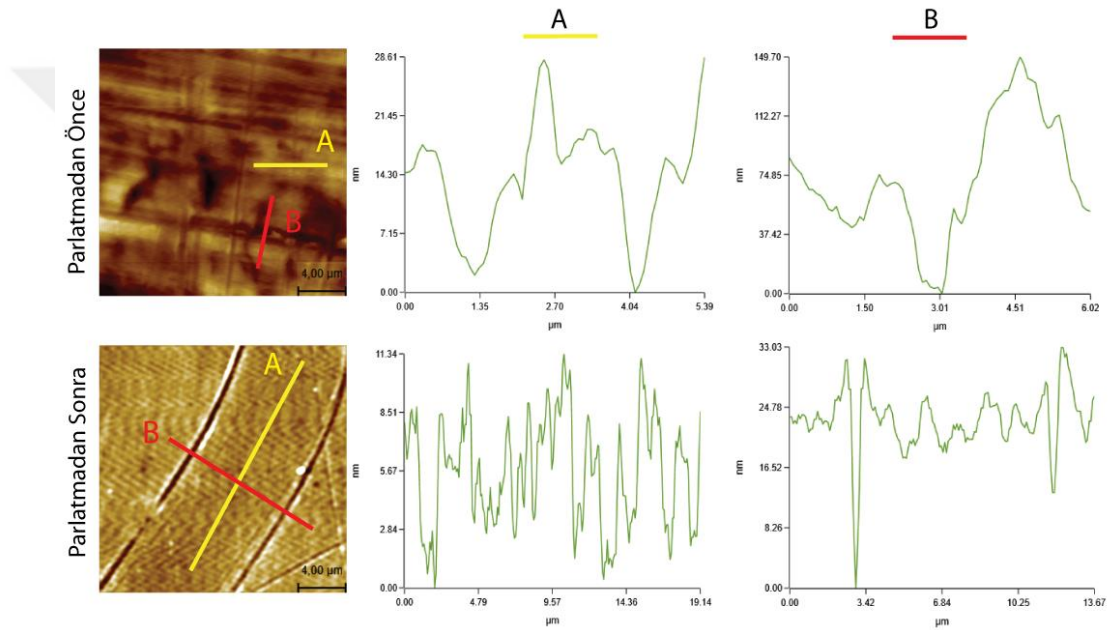
İlk etapta SS folyolar 70 mm çapında dairesel olarak kesilmiş ve teflon blok silindir üzerine (yapıştırılan yüzeyi çuha yüzeyine paralel olması için tornada düzeltilmiş) çift taraflı bant ile yapıştırılmıştır. Daha sonra bu folyolara Şekil 3.26.a.'da gösterilen Buechler marka parlatma cihazında sırasıyla 6 ve 1 µm elmas süspansiyonları kullanılarak çuhalar üzerinde sırasıyla parlatma işlemi yapılmıştır. Parlatma işlemi 6 µm için 2 saat süreyle, 1 µm için ise 30 dk. süreyle yapılmıştır. Parlatma işleminden sonra örnekler izopropil alkol ile temizlenmiş ve sıcak hava ile kurutulmuştur. Bu işlemden sonra örneklerin fotoğrafları Şekil 3.26'de verilmiştir. Örnek fotoğraflardan da görülebileceği üzere yüzey pürüzlülüğünün azaltılması sonucu yansıtma özelliklerinde gözle görülür bir artış sağlanmıştır. Daha sonra bu örnekler üzerine fotovoltaiik aygıtların üretilmesini sağlayabilmek amacıyla standart boyut olarak seçilen 22x32 mm² boyutlarında lazer kesme sistemi yardımıyla dikdörtgensel parçalar kesilmiştir. Kesilen bu parçalara Bölüm 3.2.2'de açıklanan standart temizleme işlemi uygulanmıştır.

Mekanik parlatma işleminden önce ve sonra yüzey topografyasındaki değişimleri gözlemleyebilmek adına SEM analizleri yapılmıştır. Şekil 3.27 bu örneklerden alınan yüzey morfoloji görüntülerini göstermektedir. Örneklerde parlatma işleminden sonra kimyasal ya da elektrokimyasal bir işlem yapılmadığı için sadece mekanik yüzey parlatma sonrası sadece yüzey kusurları görünmektedir. Parlatma işleminden sonra yüzey kusurlarının gözle görülür oranda azaldığı söylenebilir. Ancak yüzeyde daha yakın analizler yapıldığında parlatma işleminden sonra dahi 2-3 µm çaplarında delikler bulunduğu dikkat çekmektedir (Şekil 3.27). Bahsi geçen bu yüzey kusurları uzun süreli parlatma işlemlerinden sonra da varlığını devam ettirmektedir.



Şekil 3.27 Parlatma işleminden önce ve sonra kaplamasız AISI 430 SS folyoların SEM yüzey morfoloji görüntüleri.

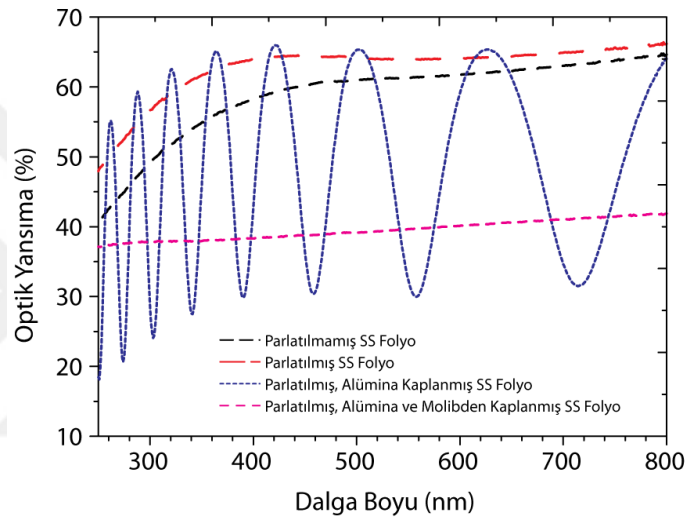
Parlatma işleminden sonra yüzey pürüzlülüğündeki değişimi sayısal olarak ifade edebilmek adına kontak olmayan modda AFM ölçümleri alınmıştır (Nanomagnetics ezAFM). AFM analizleri SEM analizlerinden elde edilen yüzey morfolojisi görüntülerini doğrular niteliktedir. Parlatma işleminden önce derinliği 150 nm değerine varan çukur kanallar görülebilirken parlatma işleminden sonra bu değerler 30 nm'ye kadar düşmüş olsa da tamamen yok edilememiştir (Şekil 3.28). Buna bağlı olarak parlatmadan önce 28,7 nm olarak ölçülen ortalama yüzey pürüzlülüğü değeri (R_a), parlatma işleminden sonra 3,2 nm değerine düşmüştür. Ölçümlerin doğruluğunu artırabilmek adına $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ gibi geniş bir alanda yüzey taramaları yapılmıştır.



Şekil 3.28 Parlatma işleminden önce ve sonra kaplamasız AISI 430 SS folyoların AFM yüzey morfolojisi analizleri ve yüzey pürüzlülük profilleri.

SS folyolara parlatma işleminden sonra yüzey pürüzlülüğünün azalması ile optik yansımaya değerlerinde ciddi değişim beklenmektedir. Parlatılmış çelik dışında alümina/molibden kaplamalarının yüzey kalitesine etkisi de yine optik yansımaya analizleri ile açıklanabilmektedir. Bu sebeple örneklerin 250-800 nm aralığında optik yansımaya analizleri yapılmıştır (Şekil 3.29). Buna göre, parlatma işleminin SS folyo üzerindeki işlemden kaynaklı pürüzlülük değerlerini azaltması sebebi ile yansımaya değerlerinin % 5 kadar artış sağladığı görülmektedir. Alümina/Molibden kaplamadan sonra ise optik yansıtma değerleri % 37,5 değerine kadar düşmüştür. Bu durum esasında alümina filmlerin amorf yapısından kaynaklanmaktadır. Parlatılmış çelik

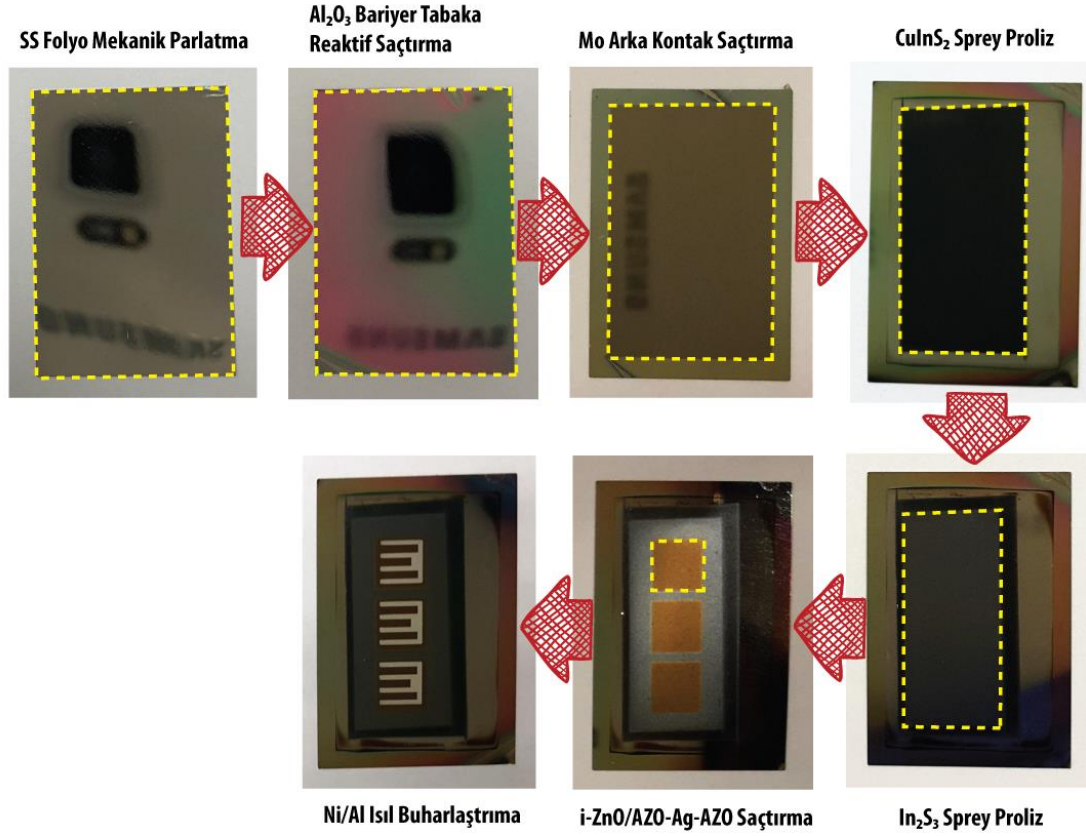
üzerine kaplanan alümina filmler 250-800 nm aralığında saçak formu oluşturmuştur. Esasında bu durum dielektrik ince filmlerde beklenen bir durumdur. Oluşan bu saçak formunun sebebi elde edilen kaplamanın kırılma indisinden kaynaklanmaktadır. SS Folyo/alümina yapısına gönderilen ışığın bir kısmı alümina yüzeyinden yansır. Bir kısmı ise alümina içerisinden geçerek alt taş yüzeyinden yansır. Bu iki farklı yansıma değeri yapıcı ve yıkıcı girişimler oluşturarak optik geçirgenlik grafiğinde saçakların oluşmasına sebep olur. Parlatılmış SS folyonun yüzeyinden elde edilen yansıma değeri SS folyo/alümina yüzeyinden elde edilen yansıma değerinin maksimum değerleri ile uyum göstermektedir.



Şekil 3.29 Parlatılmamış, parlatılmış, parlatılmış ve üzerine alümina ve alümina/molibden kaplanmış SS folyolardan alınan optik yansıma değerlerinin dalga boyu ile değişimi.

SS folyoların mekanik parlatma işleminden sonra yüzey analizleri yapılmış ve yüzey kalitesinde ciddi oranda artış sağlandıktan sonra bu alt taşlar üzerine fotovoltaik aygıtların üretimi çalışılmıştır. Bunun için ilk etapta Al_2O_3 bariyer tabakalar alüminyum hedef plakalar kullanılarak reaktif saçtırma yöntemi ile parlatılmış ve $22 \times 32 \text{ mm}^2$ boyutlarında kesilmiş SS folyolar üzerine üretilmiştir. Yapılan işlemde % 2 oksijen (1 sccm) ve % 98 argon (50 sccm) gaz karışım oranları ile 120 W güçte 4 saat kaplama işlemi yapılmıştır. Molibden arka kontak filmler ise bu bölümde deneysel parametreler bölümünde tanımlanan koşullar ile üretilmiştir. $CuInS_2$ ince filmlerin üretimi için $CuCl_2$, $InCl_3$, ve NH_2CSNH_2 için derişim değerleri sırasıyla 9,4, 5,5 ve 16,0 mM olarak seçilmiş ve Bölüm 3.2.2'de tanımlanan tavlama prosedürü

uygulanmıştır. In_2S_3 tampon tabaklar, TCO tabakaları ve metal kontaklar da yine bu bölümde deneysel parametreler bölümünde tanımlanan standart koşullar ile üretilmiştir. Fotovoltaik aygıtların üretim şeması ve her bir üretim basamağından sonra örnek fotoğrafları Şekil 3.30’de detaylı bir şekilde gösterilmiştir.

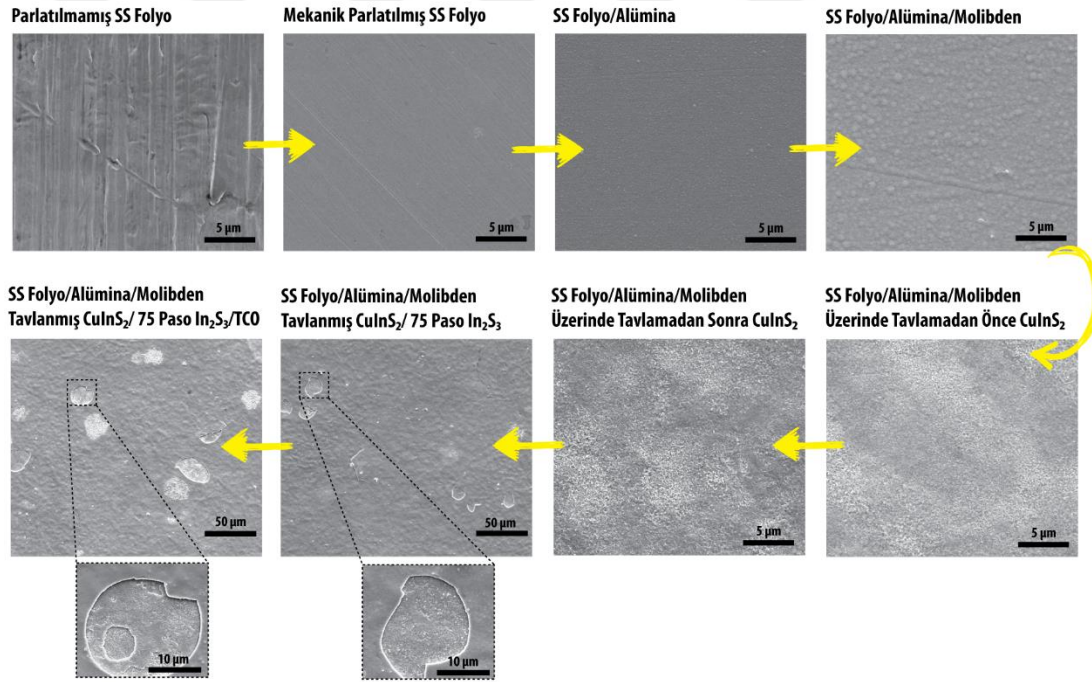


Şekil 3.30 SS folyolar üzerine fotovoltaik aygıtların üretim basamaklarının örnekler üzerinde gösterimi.

Üretilen güneş pillerinin fotovoltaik karakteristikleri AM0 koşulları altında J-V ölçümleri ile belirlenmiştir. Ancak tüm örneklerde kısa devre davranışı tespit edilmiştir. Ölçümlerin doğruluğunu artırmak adına aynı işlem iki farklı örnek üzerine tekrar edilmiştir. Ancak diğer örnekte de benzer sonuçlara ulaşılmıştır.

Mekanik parlatma işlemi yapılan SS folyo alt taşlar üzerine üretilen aygıtların tüm kontaklarında kısa devre davranışları gözlenmesi problemin aygıt üretilirken çoklu eklem oluşturacak şekilde kaplanan tabakalardan kaynaklanabileceği fikrini uyandırmıştır. Kısa devre koşulunun oluşabilmesi, yani aygıtta uygulanan potansiyel değişimi ile akım değerinin lineer bir fonksiyon olarak değişmesi üretilmiş pn eklemde problem olduğunu işaret etmektedir. Bahsi geçen yapıda pn eklemi CuInS_2

soğurucu tabakalar üzerine In_2S_3 tampon tabakaların üretimi ile sağlanmıştır. Bu eksende, mevcut problem CuInS_2 filmlerin üretimi, tavlama, In_2S_3 filmlerin ve TCO tabakalarının bu tabakalar üzerine kaplanması esnasında meydana gelmiş olması muhtemel durumlardır. Bu ihtimallerin analiz edilebilmesi için bütün üretim basamakları sıra ile gerçekleştirilerek SEM görüntülemeleri yapılmıştır (Şekil 3.31). SEM analizleri geniş alanlarda taramalar yapılarak muhtemel yüzey kusurlarının varlığı ve varsa yoğunluğu tespit edilmeye çalışılmıştır. SEM analiz sonuçları göstermiştir ki kısa devre problemlerinin temel sebebi CuInS_2 soğurucu tabakalar üzerine kaplanan In_2S_3 tabakaların üretimi esnasında meydana gelen ve çapları 20-30 μm aralığında değişen yüzey boşluklarıdır. Bu yüzey boşluklarının sıcak işlemler esnasında oluşan stresten kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Bu durum cam alt taşlar üzerine yapılan işlemlerde gözlemlenmemiştir.

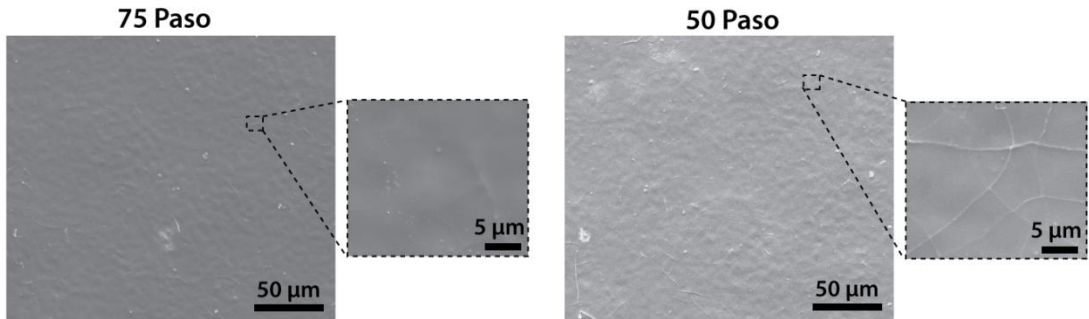


Şekil 3.31 SS folyo üzerine üretilen fotovoltaik aygıtların üretim basamaklarından alınan SEM yüzey morfoloji görüntüleri.

Aygıt üretiminde ısıl işlemler gerektiren işlemler CuInS_2 ve In_2S_3 tabakaların spreysel piroliz yöntemi ile kaplanmasıdır. Burada bahsedilmesi gereken önemli bir konu CuInS_2 tabakaların cam alt taşlar üzerine $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de kaplanabilirken SS folyo üzerinde bu sıcaklıkta film oluşumunun elde edilemiyor olmasından dolayı $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de gerçekleştiriliyor olmasıdır. Bu durumun temel sebebi alt taşların ısıl iletkenliğidir. SS

folyoların üretiminde kullanılan alüminyumdan imal edilmiş vakum tutucunun ısı iletkenliği oldukça yüksek olup 205 W/m.K'dir. Bu durum vakum tutucunun bir ısı bariyer yapmadığının göstermektedir. SS folyoların ısı iletkenliği ise ürünlerin temin edildiği "Hamilton Precision Metals" firmasının katalog bilgilerine göre 26,1 W/m.K'dir (@ 100 °C). Cam alt taşların ısı iletkenliği ise 0,9-1,3 W/m.K'dir. Bu durumda cam alt taş üzerinde yapılan bir kaplamanın SS folyo üzerinde daha düşük bir sıcaklıkta yapılması beklenen bir durumdur. Yüksek sıcaklıklarda işlem yapıldığında Şekil 1.2'de tanımlanan spreylendirme aşamalarında damlacık yüzeye ulaşmadan buharlaşacağı için film oluşumu gözlenmemektedir.

Burada In_2S_3 tabakalar SS folyo üzerine 300 °C'de üretilmiştir. Bu durum mevcut stres probleminin alt taş sıcaklığından kaynaklanabileceğini göstermektedir. Bu durumu doğrulayabilmek adına In_2S_3 tabakalar diğer koşullar sabit tutulmak üzere 250 °C alt taş sıcaklığında kaplanmıştır. Bu yapılar için SEM yüzey analizi görüntüleri de Şekil 3.32'de verilmiştir. Görüntülerde film yüzeyinde çatlakların oluştuğu görülmektedir. Bu durum tabakaların üst üste binmesi şeklinde bir mekanizmanın çalıştığını göstermektedir.



Şekil 3.32 250 °C alt taş sıcaklığında SS folyo/Alümina/Mo/CuInS₂ yapısı üzerine spreylendirme yöntemi ile kaplanan In_2S_3 tabakaların SEM yüzey morfolojisi görüntüleri.

In_2S_3 tabakaların üretiminde alt taş sıcaklığının düşürülmesi yüzey boşluklarının oluşumunu gidermiş ancak çatlakların varlığını yok edememiştir. Bu bağlamda film kalınlığını azaltmak ise stresin önüne geçmenin bir diğer yolu olabilir. Bilindiği üzere stres oluşumunu tetikleyebilecek birçok mekanizma bulunmaktadır. Bunlardan birisi aygıt üretimi için kaplanan tabakalar arasında ısı genleşme katsayılarının farklı olması diğeri ise film kalınlığının kritik bir değerin üzerine çıkması sebebi ile meydana gelen

iç gerilmelerdir. Bunu doğrulayabilmek için filmler 50 paso kaplama ile daha ince üretilmiştir.

Stres oluşumunu tetikleyen muhtemel bir diğer mekanizma ise üst üste kaplanan filmlerde kafes sabitlerinin uyumsuzluğundan kaynaklanmaktadır. Ancak bu durum daha çok epitaksiyel büyütme işlemlerinde görülebilmektedir. CuInS_2 tabakalar üzerine üretilmiş olan In_2S_3 tabakaların üzerindeki stresin tayin edilebilmesi için ince film tabakalar için daha hassas bir yöntem olan küçük açılı XRD (GIXRD) ile ölçümler alınabilir. Ancak stres tayini gibi konular tez çalışmalarının kapsamı dışında olduğu için bu ölçümlere burada yer verilmemiştir.

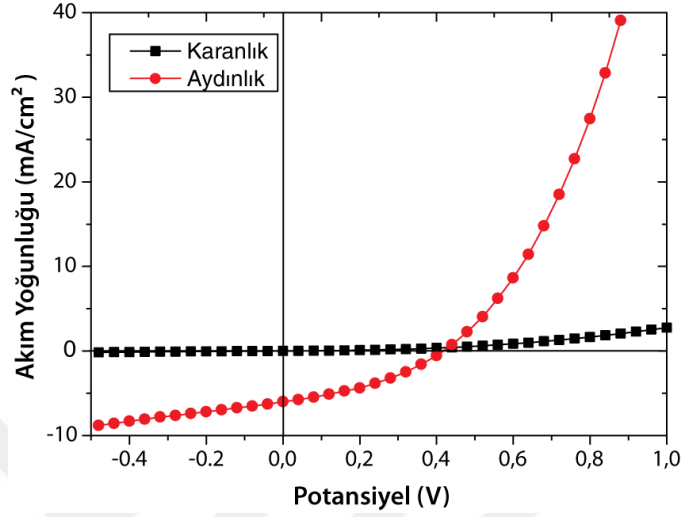
Bu bölümde yapılan detaylı analizler sonucunda SS folyo üzerine üretilen fotovoltaik aygıtlarda meydana gelen meydana gelen kısa devre probleminin In_2S_3 filmlerin cam üzerine standardize edilmiş olan 300 °C alt taş sıcaklığında kaplandığında, film yüzeyinde çatlaklar ve yüzey boşluklarına sebep olduğu görülmüştür. Bu duruma sebep olan temel mekanizmanın ise alt taşlar ve tabakalar arasındaki ısıl genleşme katsayıları arasındaki fark olduğu düşünülmektedir. 250 °C alt taş sıcaklığında üretilen In_2S_3 tampon tabakaların aygıtları diyot özellikleri üzerinde oluşturacağı farkı gözlemlemek adına Şekil 3.30'de tarif edilen aygıt üretim basamakları uygulanarak fotovoltaik aygıtlar üretilmiştir. Üretilen bu fotovoltaik aygıtlardan alınan J-V ölçümlerinin tamamında aygıtların diyot karakteristiği gösterdiği ortaya çıkarılmıştır (Şekil 3.33). Üretilen kontrol aygıtında da yine diyot karakteristiği gözlemlenmiş olup tüm aygıtlardan elde edilen fotovoltaik verim değerleri Çizelge 3.10'da verilmiştir.

Çizelge 3.10 Cam ve SS folyolar üzerine üretilen güneş pillerinin verim değerleri.

Örnek Adı	Göze 1 (%)	Göze 2 (%)	Göze 3 (%)
Aygıt 1	0,30	0,68	0,33
Aygıt 2	0,53	0,67	0,60

Bu fotovoltaik aygıtlardan en yüksek verim değeri olan % 0,68'in ölçüldüğü göze için J-V grafiği Şekil 3.33'de verilmiştir. Buna göre elde edilen göze için J_{sc} , V_{oc} ve FF değerleri sırasıyla 6,0 mA/cm², 420 mV ve % 36'dır. Burada dikkat çeken durum düşük J_{sc} değeri ile birlikte yüksek R_s değeridir. Yüksek R_s değerinin fotovoltaik aygıtlarda V_{oc} ve FF değerlerini ve dolayısıyla fotovoltaik verimleri düşürdüğü bilinen bir durumdur. Bu durumun In_2S_3 filmlerin 250 °C'de üretilmesi sebebi ile yüksek

dirence sahip olmasından kaynaklanması muhtemel durumlar arasındadır. Daha yüksek fotovoltaiik verim değerlerinin elde edilebilmesi için düşük sıcaklıklarda yüksek iletkenlik ve mobilite değerlerinin elde edilebileceği kimyasal banyo biriktirme gibi yontemlerin çalışılabilir.



Şekil 3.33 SS folyo zerine 250 °C’de üretilen In₂S₃ tampon tabakaların kullanıldığı fotovoltaiik aygıtların J-V grafikleri.

4. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Tez çalışmaları kapsamında fotovoltaik uygulamalar için CuInS_2 ve CuInGaS_2 soğurucu tabakalar cam, polimer ve metal folyolar üzerine spreylendirilerek piroliz tekniği ile başarılı bir şekilde üretilmiştir. Üretilen kalkopirit soğurucu tabakaların özellikleri spreylendirme işlemi sonrasında vakum tavlama ile optimize edilerek toksik adımlar içeren sülfürizasyon ve selenizasyon gibi reaktif tavlama süreçleri ve tavlama sonrası KCN dağlama gibi işlemler dışarıda bırakılmıştır. Vakumda yapılan hızlı tavlama işlemlerinin filmlerdeki oksitli fazların oluşumunu tetiklediği, konvansiyonel uzun süreli tavlama proseslerinin ise bakır ve galyumun yüzeye difüzyonunu ile sonuçlandığı gözlemlenmiştir. pn eklemleri oluşturabilmek adına literatürde kalkopirit güneş pillerinde genellikle tercih edilen ancak toksik bileşenleri bulunan CdS yerine In_2S_3 tampon tabakalar yine spreylendirilme yöntemi ile üretilmiştir. In_2S_3 filmlerin CdS filmlerin kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle kaplandığı 60-80 °C sıcaklık aralığının üzerinde 300 °C'de kaplandığı için bakır elementinin In_2S_3 filmlerin yapısına difüz olmasına sebep olmuştur. Bu sebeple In_2S_3 filmler tipik olarak 50-60 nm kalınlığında kaplanan CdS filmlerden farklı olarak ~1 µm kalınlığında kaplandığı durumda en iyi fotovoltaik davranışlar elde edilmiştir. In_2S_3 tampon tabakalara yapılan gümüş katkılama ile bu tabakaların foto hassasiyetleri 20 kata kadar artırılmış ve fotovoltaik verim değerlerinde artışlar görülmüştür.

$\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ hetero eklemler aygıt yapısına dönüştürülürken TCO tabakaları literatür ile benzer RF güç yoğunluğu değerlerinde saçırma yöntemi ile kaplandığında aygıtlarda kısa devre problemleri teşkil etmiştir. Bu durumu aşmak için tez çalışmaları kapsamında literatürde ilk kez daha düşük güç yoğunluğu değerlerinde AZO/Ag/AZO yapısında sandviç tabakalar inorganik güneş pilleri için uygulanmıştır. Spreylendirilme yöntemi ile cam üzerine üretilen $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ hetero eklemlerinden alt taş konfigürasyonunda % 4,30 fotovoltaik verim elde edilmiştir. Ters çevrilmiş konfigürasyonda ise yine cam alt taşlar üzerinde % 3,09 verim değeri görülmüştür. Burada yüksek verim değerlerine ulaşılmasının önündeki başlıca engelin rekombinasyonlar olduğu görülmüştür. Soğurucu tabakaların nano ölçekteki kristalit

boyutları tane sınırlarını artırarak daha fazla rekombinasyon bölgesinin oluşmasını tetiklemiştir. Bir diğer durum ise $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ eklemine bakır elementinin In_2S_3 yapısına difüz olması sebebi ile ara yüzde oluşan ve spinel yapıda olan CuIn_5S_8 bileşiğinin bir rekombinasyon merkezi olarak davranmasıdır. Bu durumun aşılabilmesi için In_2S_3 ya da diğer alternatif tampon tabakaların daha düşük sıcaklıkta çalışılabilen bir yöntem ile üretilmelidir.

Poliimid alt taşlar üzerinde fotovoltaiklerin üretilmesi poliimid folyo ile molibden filmler ısıl genleşme katsayıları arasındaki büyük farktan dolayı molibden filmlerin tutunma dayanımlarının artırılmasını mecburi kılmıştır. Bu doğrultuda atmosferik korona plazma işlemi yapılan örneklerden % 1,43 verim değeri elde edilmiştir. Burada tavlama işleminin optimizasyonu ile filmlerin arka kontaklara olan tutunması artırılmıştır. SS folyo üzerine yapılan proseslerde ise alt taşta bulunan demir, krom gibi safsızlıkların aygıt yapısına nüfuz olmasını engellemek için alümina bariyer tabaklar reaktif saçtırma tekniği ile üretilmiştir. 1 μm bariyer tabaka kalınlığının hem dielektrik özellikler açısından hem de bariyer davranışı açısından yeterli olduğu görülmüştür. Bunlara ek olarak reaktif saçtırma ile alümina filmlerin kaplama hızını 15 kata kadar artırılmıştır. Bu durum SS folyoların geniş alanlarda üretilmesi istenildiğinde büyük bir avantaj olarak ortaya çıkacaktır. SS folyo üzerinde ise en yüksek verim değeri % 2,7 olarak ölçülmüştür. Burada poliimid ve SS folyo gibi bükülebilir alt taşlar üzerine spreylendirme yöntemi ile üretilen fotovoltaiklerin literatürde ilk olduğunun altının çizilmesi gerekir.

Yapılan tez çalışmasında ultrasonik darbe etkili püskürtücü başlıklar sayesinde malzeme tüketimi literatüre göre 40 kata kadar düşürülmüştür. Bu durum indiyum gibi yeryüzünde nadir bulunan elementlerin tüketimini ciddi oranda düşürmüş olup, çözelti tabanlı bir yöntem olan ultrasonik spreylendirme yönteminin geniş alanlarda fotovoltaiklerin üretiminde kullanılması durumunda büyük avantaj teşkil ettiği ortaya çıkarılmıştır. En iyi fotovoltaik özelliklerin elde edildiği güneş pilleri dikkate alındığında film oluşumu ve özellikleri açısından cam ve poliimid alt taşlar için 300 °C, paslanmaz çelik alt taşlar için ise 250 °C'nin en iyi spreylendirme sıcaklıkları olduğu görülmüştür. Yüksek sıcaklık ile üretim gerektirmeyen spreylendirme yönteminin enerji geri dönüşüm süresini kısaltması sebebi ile de çevreye duyarlı bir yöntem olduğu söylenebilir.

Tez çalışmalarının odak noktası çevreye duyarlı işlem basamakları içeren yöntemler ile kalkopirit fotovoltaiğin üretimi olması sebebi ile selenizasyon ve sülfürizasyon gibi toksik tavlama işlemleri çalışılmamıştır. Ancak projeksiyon sunması açısından selenizasyon prosesi % 4,30 verim değerinin ulaşıldığı aygıt için uygulandığında % 4,51 verim değerine ulaşıldığı görülmüştür. Bu durum spreylendirme ve vakum tavlama işlemleri sonucunda nano boyutta olan kristalitlerin mikron ölçeğine çıkmasına sebep olmuş ve tüm kontaklardan homojen dağılmış verim değerlerinin okunmasını sağlamıştır. Gelecek çalışmalar açısından selenyum miktarının azaltılması ve KCN dağıtma işlemlerinin uygulanması verim değerlerinde artışı sağlayabilir.





KAYNAKLAR

- Ajili, M., Castagné, M., Kamoun Turki, N.,** (2014). Characteristics of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ thin films synthesized by chemical spray pyrolysis. *J. Lumin.*, 150, 1–7.
- Alvarez-García, J., Pérez-Rodríguez, A., Romano-Rodríguez, A., Jawhari, T., Morante, J., Scheer, R., Calvet, W.,** (2001). Raman scattering structural evaluation of CuInS_2 thin films. *Thin Solid Films*, 387, 216–218.
- Amouzou, D., Dumont, J., Fourdrinier, L., Richir, J.-B., Maseri, F., Sporken, R.,** (2013). Adhesion, resistivity and structural, optical properties of molybdenum on steel sheet coated with barrier layer done by sol–gel for CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 531, 535–540.
- Asenjo, B., Chaparro, A.M., Gutierrez, M.T., Herrero, J., Klaer, J.,** (2005). Influence of In_2S_3 film properties on the behavior of $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3/\text{ZnO}$ type solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 87, 647–656.
- Aydin, E.,** (2012). Güneş Pili Uygulamaları İçin Bakır İndiyum Sülfür Absorblayıcı Filmlerin Ultrasonik Sprey Isıl Ergime Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu. *TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, (Yüksek Lisans Tezi).*
- Aydin, E., Sankir, M., Sankir, N.D.,** (2014a). Conventional and rapid thermal annealing of spray pyrolyzed copper indium gallium sulfide thin films. *J. Alloy. Compunds*, 615, 461–468.
- Aydin, E., Sankir, M., Sankir, N.D.,** (2014b). Influence of silver incorporation on the structural, optical and electrical properties of spray pyrolyzed indium sulfide thin films. *J. Alloys Compd.*, 603, 119–124.
- Aydin, E., Sankir, N.D.,** (2012). Ultrasonic Spray Deposition of CuInS_2 Absorber Thin Films : Effect of Nozzle Frequency. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, 15, 14–21.
- Bae, D., Kwon, S., Oh, J., Kim, W.K., Park, H.,** (2013). Investigation of Al_2O_3 diffusion barrier layer fabricated by atomic layer deposition for flexible $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Renew. Energy*, 55, 62–68.
- Barreau, N., Mokrani, A., Couzinié-Devy, F., Kessler, J.,** (2009). Bandgap properties of the indium sulfide thin-films grown by co-evaporation. *Thin Solid Films*, 517, 2316–2319.
- Blösch, P., Nishiwaki, S., Chirilă, A., Kranz, L., Fella, C., Pianezzi, F., Adelhelm, C., Franzke, E., Buecheler, S., Tiwari, A.N.,** (2013). Sodium-doped molybdenum back contacts for flexible $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Thin Solid Films*, 535, 214–219.
- Boix, P., Ajuria, J., Etxebarria, I., Pacios, R., Garcia-Belmonte, G., Bisquert, J.,**

- (2000). Role of ZnO Electron-Selective Layers in Regular and Inverted Bulk Heterojunction Solar Cells. *J. Phys. Chem. Lett.*, 0, 407–411.
- Brammertz, G., Ren, Y., Buffière, M., Mertens, S., Hendrickx, J., Marko, H., Zaghi, A.E., Lenaers, N., Köble, C., Vleugels, J., Meuris, M., Poortmans, J.,** (2013). Electrical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ solar cells from selenization of sputtered metal layers. *Thin Solid Films*, 535, 348–352.
- Brittman, S., Adhyaksa, G.W.P., Garnett, E.C.,** (2015). The expanding world of hybrid perovskites: materials properties and emerging applications. *MRS Commun.*, 5, 7–26.
- Buecheler, S., Corica, D., Guettler, D., Chirila, A., Verma, R., Müller, U., Niesen, T.P., Palm, J.,** (2009). Ultrasonically sprayed indium sulfide buffer layers for $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ thin-film solar cells. *Thin Solid Films* 517, 2312–2315.
- Cai, Y., Ho, J.C.W., Batabyal, S.K., Liu, W., Sun, Y., Mhaisalkar, S.G., Wong, L.H.,** (2013). Nanoparticle-induced grain growth of carbon-free solution-processed $\text{CuIn}(\text{S,Se})_2$ solar cell with 6 % efficiency. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 5, 1533–7.
- Calixto-Rodriguez, M., Tiburcio-Silver, A., Ortiz, A., Sanchez-Juarez, A.,** (2005). Optoelectronic properties of indium sulfide thin films prepared by spray pyrolysis for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 480, 133–137.
- Cha, J.-H., Jung, D.-Y.,** (2014). CuGaS_2 hollow spheres from Ga–CuS core–shell nanoparticles. *Ultrason. Sonochem.*, 21, 1194–1199.
- Chamberlin, R.R., Skarman, J.S.,** (1966). Chemical Spray Deposition Process for *Inorganic Films*. *J. Electrochem. Soc.*, 113, 86.
- Chen, C., Li, Y., Sun, X., Xie, F., Wei, M.,** (2014). Efficiency enhanced dye-sensitized Zn_2SnO_4 solar cells using a facile chemical-bath deposition method. *New J. Chem.*, 38, 4465.
- Chen, Y., He, X., Zhao, X., Song, M., Gu, X.,** (2007). Preparation and characterization of copper indium disulfide films by facile chemical method. *Mater. Sci. Eng. B*, 139, 88–94.
- Cherian, A.S., Abe, T., Kashiwaba, Y., Sudha Kartha, C., Vijayakumar, K.P.,** (2012a). $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ cells using a cost-effective technique: Significance of precursor ratios on cell parameters. *Energy Procedia*, 15, 283–290.
- Cherian, A.S., Jinesh, K.B., Kashiwaba, Y., Abe, T., Balamurugan, A.K., Dash, S., Tyagi, A.K., Sudha Kartha, C., Vijayakumar, K.P.,** (2012b). Double layer CuInS_2 absorber using spray pyrolysis: A better candidate for $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ thin film solar cells. *Sol. Energy*, 86, 1872–1879.
- Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A.R., Fella, C., Kranz, L., Keller, D., Gretener, C., Hagendorfer, H., Jaeger, D., Erni, R., Nishiwaki, S., Buecheler, S., Tiwari, A.N.,** (2013a). Potassium-induced surface modification of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films for high-efficiency solar cells. *Nat. Mater.*, 12, 1107–11.

- Contreras, M.A., Egaas, B., Ramanathan, K., Hiltner, J., Swartzlander, A., Hasoon, F., Noufi, R.,** (1999). Progress toward 20 % efficiency in Cu(In,Ga)Se₂ polycrystalline thin-film solar cells. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 7, 311–316.
- Coughlan, C., Singh, A., Ryan, K.M.,** (2013). Systematic Study into the Synthesis and Shape Development in Colloidal CuIn_xGa_{1-x}S₂ Nanocrystals. *Chem. Mater.* 25, 653–661.
- Cremer, R., Witthaut, M., Neuschütz, D., Erkens, G., Leyendecker, T., Feldhege, M.,** (1999). Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering. *Surf. Coatings Technol.* 120-121, 213–218.
- D. Sankir, N., Claus, R.O.,** (2008). An alternative method for selective metal deposition onto flexible materials. *J. Mater. Process. Technol.*, 196, 155–159.
- Dalmoro, A., Barba, A.A., Lamberti, G., d'Amore, M.,** (2012). Intensifying the microencapsulation process: Ultrasonic atomization as an innovative approach. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* 80, 471–477.
- Das, K., Panda, S.K., Gorai, S., Mishra, P., Chaudhuri, S.,** (2008). Effect of Cu/In molar ratio on the microstructural and optical properties of microcrystalline CuInS₂ prepared by solvothermal route. *Mater. Res. Bull.*, 43, 2742–2750.
- Delsol, T., Samantilleke, A., Chaure, N., Gardiner, P., Simmonds, M., Dharmadasa, I.,** (2004). Experimental study of graded bandgap Cu(InGa)(SeS)₂ thin films grown on glass/molybdenum substrates by selenization and sulphidation. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 82, 587–599.
- Deshmukh, L.P., Suryawanshi, R.V., Masumdar, E.U., Sharon, M.,** (2012). Cu_{1-x}In_xSe₂ thin films: Deposition by spray pyrolysis and characteristics. *Sol. Energy*, 86, 1910–1919.
- Dhere, N.G.,** (2007). Toward GW/year of CIGS production within the next decade. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 91, 1376–1382.
- Dzionk, C., Metzner, H., Hessler, S., Mahnke, H.-E.,** (1997). Phase formation during the reactive annealing of Cu–In films in H₂S atmosphere. *Thin Solid Films*, 299, 38–44.
- Eom, J.S., Kim, S.H.,** (2008). Plasma surface treatment of polyimide for adhesive Cu/80Ni20Cr/PI flexible copper clad laminate. *Thin Solid Films*, 516, 4530–4534.
- First Solar Press Release, Efficiency Table April** (2016).
- Fu, X., Wang, X., Chen, Z., Zhang, Z., Li, Z., Leung, D.Y.C., Wu, L., Fu, X.,** (2010). Photocatalytic performance of tetragonal and cubic β-In₂S₃ for the water splitting under visible light irradiation. *Appl. Catal. B Environ.*, 95, 393–399.
- Gan, Z.H., Yu, G.Q., Tay, B.K., Tan, C.M., Zhao, Z.W., Fu, Y.Q.,** (2004). Preparation and characterization of copper oxide thin films deposited by filtered cathodic vacuum arc. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 37, 81–85.

- Gasany, N.M., Özkan, H., Aydinli, A., Yilmaz, İ.,** 1999. Temperature dependence of the Raman-active phonon frequencies in indium sulfide. *Solid State Commun.*, 110, 231–236.
- Girija, K., Thirumalairajan, S., Avadhani, G.S., Mangalaraj, D., Ponpandian, N., Viswanathan, C.,** (2013). Synthesis, morphology, optical and photocatalytic performance of nanostructured β -Ga₂O₃. *Mater. Res. Bull.*, 48, 2296–2303.
- Gledhill, S., Zykov, A., Allsop, N., Rissom, T., Schniebs, J., Kaufmann, C.A., Lux-Steiner, M., Fischer, C.-H.,** (2011). Spray pyrolysis of barrier layers for flexible thin film solar cells on steel. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 95, 504–509.
- Goodman, C.H.L., Douglas, R.W.,** (1954). New semiconducting compounds of diamond type structure. *Physica*, 20, 1107–1109.
- Green, M.A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E.D.,** (2015). Solar cell efficiency tables (Version 45). *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 23, 1–9.
- Groner, M.D., Elam, J.W., Fabreguette, F.H., George, S.M.,** (2002). Electrical characterization of thin Al₂O₃ films grown by atomic layer deposition on silicon and various metal substrates. *Thin Solid Films*, 413, 186–197.
- Guillén, C., Herrero, J.,** (2011). TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics. *Thin Solid Films*, 520, 1–17.
- Haacke, G.,** (1976). New figure of merit for transparent conductors. *J. Appl. Phys.*, 47, 4086.
- Hahn, V.H., Frank, G., Klingler, W., Dorothee, A., Störger, G.,** (1953). Studies on some ternary chalcogenides. *Z. Anorg. Chem.*, 271, 153–170.
- Hanson, M.P., Plane, R.A.,** (1969). Raman spectroscopic study of stepwise bromide and chloride complexes of indium(III) in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 8, 746–750.
- Hegedus, S.,** (2006). Thin film solar modules: the low cost, high throughput and versatile alternative to Si wafers. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 14, 393–411.
- Herz, K., Kessler, F., Wächter, R., Powalla, M., Schneider, J., Schulz, A., Schumacher, U.,** (2002). Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules. *Thin Solid Films* 403-404, 384–389.
- Hibberd, C.J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D.B., Lincot, D., Tiwari, A.N.,** (2010). Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin film photovoltaic absorbers. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 18, 434–452.
- Ho, J.C.W., Zhang, T., Lee, K.K., Batabyal, S.K., Tok, A.I.Y., Wong, L.H.,** (2014). Spray Pyrolysis of CuIn(S,Se)₂ Solar Cells with 5.9% Efficiency: A Method to Prevent Mo Oxidation in Ambient Atmosphere. *Appl. Mater. Interfaces*, 6, 6638–6643.
- Hsieh, T.-M., Lue, S.J., Ao, J., Sun, Y., Feng, W.-S., Chang, L.-B.,** (2014). Characterizations of chemical bath-deposited zinc oxysulfide films and

the effects of their annealing on copper–indium–gallium–selenide solar cell efficiency. *J. Power Sources*, 246, 443–448.

- Ikeda, S., Nonogaki, M., Septina, W., Gunawan, G., Harada, T., Matsumura, M.,** (2013). Fabrication of CuInS₂ and Cu(In,Ga)S₂ thin films by a facile spray pyrolysis and their photovoltaic and photoelectrochemical properties. *Catal. Sci. Technol.*, 3, 1849–1854.
- Izquierdo-Roca, V., Pérez-Rodríguez, a., Morante, J.R., Álvarez-García, J., Calvo-Barrio, L., Bermudez, V., Grand, P.P., Parissi, L., Broussillon, C., Kerrec, O.,** (2008). Analysis of S-rich CuIn(S,Se)₂ layers for photovoltaic applications: Influence of the sulfurization temperature on the crystalline properties of electrodeposited and sulfurized CuInSe₂ precursors. *J. Appl. Phys.*, 103, 1–7.
- Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Kiowski, O., Bauer, A., Friedlmeier, T.M., Powalla, M.,** (2015). Properties of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Phys. status solidi – Rapid Res. Lett.*, 9, 28–31.
- Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M.,** (2016). Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys. status solidi-Rapid Res. Lett.*
- Janotti, A., Van de Walle, C.G.,** (2009). Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports Prog. Phys.*, 72, 126501.
- Jean, J., Brown, P.R., Jaffe, R.L., Buonassisi, T., Bulović, V.,** (2015). Pathways for solar photovoltaics. *Energy Environ. Sci.*, 8, 1200–1219.
- Jeong, W.-J., Park, G.-C.,** (2001). Electrical and optical properties of ZnO thin film as a function of deposition parameters. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 65, 37–45.
- John M Mochel,** (1951). Electrically conducting coatings on glass and other ceramic bodies. US2564707 A.
- John, T.T., Kartha, C.S., Vijayakumar, K.P., Abe, T., Kashiwaba, Y.,** (2005). Preparation of indium sulfide thin films by spray pyrolysis using a new precursor indium nitrate. *Appl. Surf. Sci.*, 252, 1360–1367.
- John, T.T., Mathew, M., Kartha, C.S., Vijayakumar, K., Abe, T., Kashiwaba, Y.,** (2005). CuInS/InS thin film solar cell using spray pyrolysis technique having 9.5% efficiency. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 89, 27–36.
- Kaelin, M., Rudmann, D., Tiwari, A.N.,** (2004). Low cost processing of CIGS thin film solar cells. *Sol. Energy*, 77, 749–756.
- Kärber, E., Abass, A., Khelifi, S., Burgelman, M., Katerski, A., Krunks, M.,** (2013). Electrical characterization of all-layers-sprayed solar cell based on ZnO nanorods and extremely thin CIS absorber. *Sol. Energy*, 91, 48–58.
- Kärber, E., Otto, K., Katerski, A., Mere, A., Krunks, M.,** (2014). Raman spectroscopic study of In₂S₃ films prepared by spray pyrolysis. *Mater. Sci. Semicond. Process.*, 25, 137–142.

- Katerski, A., Mere, A., Kazlauskienė, V., Miskinis, J., Saar, A., Matisen, L., Kikas, A., Krunks, M.,** (2008). Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films. *Thin Solid Films*, 516, 7110–7115.
- Kessler, F., Rudmann, D.,** (2004). Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Sol. Energy*, 77, 685–695.
- Kim, J., Choi, H., Nahm, C., Moon, J., Kim, C., Nam, S., Jung, D.-R., Park, B.,** (2011). The effect of a blocking layer on the photovoltaic performance in CdS quantum-dot-sensitized solar cells. *J. Power Sources*, 196, 10526–10531.
- Kim, S.Y., Kim, J.,** (2012a). Fabrication of CIGS thin films by using spray pyrolysis and post-selenization. *J. Korean Phys. Soc.*, 60, 2018–2024.
- King, G.S.D.,** (1962). The space group of β -In₂S₃. *Acta Crystallogr.*, 15, 512–512.
- Klaer, J., Bruns, J., Henninger, R., Siemer, K., Klenk, R., Ellmer, K., Bräunig, D.,** (1999). Efficient thin-film solar cells prepared by a sequential process. *Semicond. Sci. Technol.*, 13, 1456–1458.
- Koschel, W.H., Bettini, M.,** (1975). Zone-centered phonons in AIBIIS₂ chalcopyrites. *Phys. status solidi* 72, 729–737.
- Krunks, M., Bijakina, O., Mikli, V., Rebane, H., Varema, T., Altosaar, M., Mellikov, E.,** (2001). Sprayed CuInS₂ thin films for solar cells: The effect of solution composition and post-deposition treatments. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 69, 93–98.
- Krunks, M., Kijatkina, O., Mere, A., Varema, T., Oja, I., Mikli, V.,** (2005). Sprayed CuInS₂ films grown under Cu-rich conditions as absorbers for solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 87, 207–214.
- Krunks, M., Kijatkina, O., Rebane, H., Oja, I., Mikli, V., Mere, A.,** (2002). Composition of CuInS₂ thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 403, 71–75.
- Krunks, M., Mere, A., Katerski, A., Mikli, V., Krustok, J.,** (2006). Characterization of sprayed CuInS₂ films annealed in hydrogen sulfide atmosphere. *Thin Solid Films*, 511, 434–438.
- Krunks, M., Mikli, V., Bijakina, O., Rebane, H., Mere, A., Varema, T., Mellikov, E.,** (2000). Composition and structure of CuInS₂ films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 361-362, 61–64.
- Lang, R.J.,** (1962). Ultrasonic Atomization of Liquids. *J. Acoust. Soc. Am.*, 34, 6.
- Laurencic, C., Arzel, L., F.Couzinié-Devy, Barreau, N.,** (2011). Investigation of Cu(In,Ga)Se₂/In₂S₃ diffuse interface by Raman scattering. *Thin Solid Films*, 519, 7553–7555.
- Lee, D., Yong, K.,** (2014). ZnO-Based Nanostructuring Strategy Using an Optimized Solution Process in CuInS₂ Superstrate Photovoltaics. *J. Phys. Chem. C*, 118, 7788–7800.
- Lee, D.-Y., Kim, J.,** (2010). Characterization of sprayed CuInS₂ films by XRD and Raman spectroscopy measurements. *Thin Solid Films* 518, 6537–6541.
- Lee, J.C., Kang, K.H., Kim, S.K., Yoon, K.H., Park, I.J., Song, J.,** (2000). RF

sputter deposition of the high-quality intrinsic and n-type ZnO window layers for Cu(In,Ga)Se₂-based solar cell applications. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 64, 185–195.

- Lee, S.H., Shin, S.W., Han, J.H., Lee, J.Y., Kang, M.G., Agawane, G.L., Yun, J.H., Moon, J.H., Kim, J.H.,** (2012). Effects of Cu/In compositional ratio on the characteristics of CuInS₂ absorber layers prepared by sulfurization of metallic precursors. *Electron. Mater. Lett.*, 8, 191–197.
- Liehr, M.,** (2007). Challenges for vacuum systems manufacturers in the PV industry, in: Workshop Proceedings of the Third International Workshop, *Thin Films in the Photovoltaic Industry*, Ispra.
- Lin, L.-H., Wu, C.-C., Lee, T.-C.,** (2007). Growth of Crystalline AgIn₅S₈ Thin Films on Glass Substrates from Aqueous Solutions. *Cryst. Growth Des.*, 7, 2725–2732.
- Liu, C.P., Chuang, C.L.,** (2012). Fabrication of copper–indium–gallium–diselenide absorber layer by quaternary-alloy nanoparticles for solar cell applications. *Sol. Energy*, 86, 2795–2801.
- Lorenz, R., Voorhes, P.W.,** Growth and Coarsening Ostwald Ripening in Material Processing. Springer New York (2002).
- Lugo, S., Peña, Y., Calixto-Rodriguez, M., López-Mata, C., Ramón, M.L., Gómez, I., Acosta, A.,** (2012). Chemically deposited In₂S₃–Ag₂S layers to obtain AgInS₂ thin films by thermal annealing. *Appl. Surf. Sci.*, 263, 440–444.
- Madelung, O.,** Semiconductors: Data Handbook. New York, Springer. (2004)
- Marsillac, S., Zouaghi, M., Bernède, J., Ben Nasrallah, T., Belgacem, S.,** (2003). Evolution of the properties of spray-deposited CuInS₂ thin films with post-annealing treatment. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 76, 125–134.
- Martina, I., Wiesinger, R., Schreiner, M.,** (2013). Micro-Raman investigations of early stage silver corrosion products occurring in sulfur containing atmospheres. *J. Raman Spectrosc.*, 44, 770–775.
- Martínez, M.A., Guillén, C.,** (1998). Effect of r.f.-sputtered Mo substrate on the microstructure of electrodeposited CuInSe₂ thin films. *Surf. Coatings Technol.*, 110, 62–67.
- Mathew, M., Gopinath, M., Kartha, C.S., P.Vijayakumar, K., Kashiwaba, Y., Abe, T.,** (2010). Tin doping in spray pyrolysed indium sulfide thin films for solar cell applications. *Sol. Energy*, 84, 888–897.
- Mathew, M., Jayakrishnan, R., Ratheesh Kumar, P.M., Sudha Kartha, C., Vijayakumar, K.P., Kashiwaba, Y., Abe, T.,** (2006). Anomalous behavior of silver doped indium sulfide thin films. *J. Appl. Phys.*, 100, 033504.
- Mathew, S., Yella, A., Gao, P., Humphry-Baker, R., Curchod, B.F.E., Ashari-Astani, N., Tavernelli, I., Rothlisberger, U., Nazeeruddin, M.K., Grätzel, M.,** (2014). Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. *Nat. Chem.*, 6, 242–247.

- Merchant, H., Wang, J., Giannuzzi, L., Liu, Y.,** (2000). Metallurgy and performance of electrodeposited copper for flexible circuits. *Circuit World*, 26, 7-14.
- Meyer, B.,** (1976). Elemental sulfur. *Chem. Rev.*, 76 (3), 367–388.
- Minceva-Sukarova, B., Najdoski, M., Grozdanov, I., Chunnillal, C.J.,** (1997). Raman spectra of thin solid films of some metal sulfides. *J. Mol. Struct.*, 410-411, 267–270.
- Momida, H., Hamada, T., Takagi, Y., Yamamoto, T., Uda, T., Ohno, T.,** (2006). Theoretical study on dielectric response of amorphous alumina. *Phys. Rev. B*, 73, 054108.
- Mönig, H., Kaufmann, C.A., Fischer, C.-H., Grimm, A., Caballero, R., Johnson, B., Eicke, A., Lux-Steiner, M.C., Lauermann, I.,** (2011). Gallium gradients in chalcopyrite thin films: Depth profile analyses of films grown at different temperatures. *J. Appl. Phys.*, 110, 093509.
- Moriwaki, K., Nomoto, M., Yuuya, S., Murakami, N., Ohgoh, T., Yamane, K., Ishizuka, S., Niki, S.,** (2013). Monolithically integrated flexible Cu(In,Ga)Se₂ solar cells and submodules using newly developed structure metal foil substrate with a dielectric layer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 112, 106–111.
- Movchan, B., Demichishin, A.,** (1969). Study of the Structure and Properties of Thick Vacuum Condensates of Ni, Ti, W, Al₂O₃ and ZrO₂. *Phys Met Met.*, 83–90.
- Müller, J., Nowoczin, J., Schmitt, H.,** (2006). Composition, structure and optical properties of sputtered thin films of CuInSe₂. *Thin Solid Films*, 496, 364–370.
- N. F. Mott,** (1939). The Theory of Crystal Rectifier. *Proc. R. Soc. Lond. A. Math. Phys. Sci.*, 171, 27–38.
- Nguyen, D.C., Mikami, Y., Tsujimoto, K., Ryo, T., Ito, S.,** (2012). Spray-Pyrolyzed Three-Dimensional CuInS₂ Solar Cells on Nanocrystalline-Titania Electrodes with Chemical-Bath-Deposited In_x(OH)_yS_z Buffer Layers. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 51, 1–4.
- Nomura, R., Konishi, K., Matsuda, H.,** (1991). Single-source organometallic chemical vapour deposition process for sulphide thin films: Introduction of a new organometallic precursor BunIn(SPri)₂ and preparation of In₂S₃ thin films. *Thin Solid Films*, 198, 339–345.
- Ogawa, T., Baba, S., Fujii, Y.,** (2006). Improvement of bond strength of BPDA-PDA-type polyimide film by corona discharge treatment. *J. Appl. Polym. Sci.*, 100, 3403–3408.
- Oh, Y., Woo, K., Lee, D., Lee, H., Kim, K., Kim, I., Zhong, Z., Jeong, S., Moon, J.,** (2014). Role of anions in aqueous sol-gel process enabling flexible Cu(In,Ga)S₂ thin-film solar cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 6, 17740–7.
- Olejníček, J., Kamler, C.A., Mirasano, A., Martinez-Skinner, A.L., Ingersoll, M.A., Exstrom, C.L., Darveau, S.A., Huguenin-Love, J.L., Diaz, M., Ianno, N.J., Soukup, R.J.,** (2010). A non-vacuum process for preparing nanocrystalline CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ materials involving an open-

- air solvothermal reaction. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 8–11.
- Ortega-López, M., Morales-Acevedo, A.**, (1998). Characterization of CuInS₂ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 330, 96–101.
- Otto, K., Katerski, A., Mere, A., Volobujeva, O., Krunks, M.**, (2011). Spray pyrolysis deposition of indium sulphide thin films. *Thin Solid Films*, 519, 3055–3060.
- Pan, G.-T., Lai, M.-H., Juang, R.-C., Chung, T.-W., Yang, T.C.-K.**, (2010). The preparation and characterization of Ga-doped CuInS₂ films with chemical bath deposition. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 94, 1790–1796.
- Patil, L.A., Bari, A.R., Shinde, M.D., Deo, V.**, (2010). Ultrasonically prepared nanocrystalline ZnO thin films for highly sensitive LPG sensing. *Sensors Actuators B Chem.*, 149, 79–86.
- Patil, L.A., Shinde, M.D., Bari, A.R., Deo, V.V.**, (2009). Highly sensitive and quickly responding ultrasonically sprayed nanostructured SnO₂ thin films for hydrogen gas sensing. *Sensors Actuators B Chem.*, 143, 270–277.
- Patterson, A.**, (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.*; 56, 978–982.
- Peza-Tapia, J.M., Morales-Acevedo, A., Ortega-López, M.**, (2009). Electrical characterization of Al, Ag and In contacts on CuInS₂ thin films deposited by spray pyrolysis. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 93, 544–548.
- Polman, A., Knight, M., Garnett, E.C., Ehrler, B., Sinke, W.C.**, (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352, 307-317.
- Ranucci, E., Sandgren, Asa, Andronova, N., Albertsson, A.-C.**, (2001). Improved polyimide/metal adhesion by chemical modification approaches. *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 1971–1985.
- Rehwald, W., Hweke, G.**, (1965). On The Conduction Mechanism Sulfide In&P-Indium. *J. Phys. Chem. Solids*, 26, 1309–1324.
- Repins, I., Contreras, M.A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To, B., Noufi, R.**, (2008). 19,9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81,2% fill factor. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 16, 235–239.
- Repins, I.L., Stanbery, B.J., Young, D.L., Li, S.S., Metzger, W.K., Perkins, C.L., Shafarman, W.N., Beck, M.E., Chen, L., Kapur, V.K., Tarrant, D., Gonzalez, M.D., Jensen, D.G., Anderson, T.J., Wang, X., Kerr, L.L., Keyes, B., Asher, S., Delahoy, a., Von Reedern, B.**, (2006). Comparison of device performance and measured transport parameters in widely-varying Cu(In,Ga) (Se,S) solar cells. *Prog. Photovoltaics Res.*, Appl. 14, 25–43.
- Revathi, N., Prathap, P., Subbaiah, Y.P. V., Ramakrishna Reddy, K.T.**, (2008). Substrate temperature dependent physical properties of In₂S₃ films. *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 41, 155404.

- Rooymans, C.J.M.**, (1959). A new type of cation-vacancy ordering in the spinel lattice of In_2S_3 . *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 11, 78–79.
- Sahal, M., Marí, B., Mollar, M.**, (2009). CuInS_2 thin films obtained by spray pyrolysis for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*, 517, 2202–2204.
- Sankir, N.D., Aydin, E., Sankir, M.**, (2014). Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Silver Incorporated Indium Sulfide Thin Films. *Int. J. Electrochem. Sci.* 9, 3864–3875.
- Sankir, N.D., Aydin, E., Ugur, E., Sankir, M.**, (2015a). Spray Pyrolysis of Nano-structured Optical and Electronic Materials, in: Tiwari, A., Uzun, L. (Eds.), *Advanced Functional Materials*. WILEY-Scrivener Publishing, USA, pp. 127–181.
- Sankir, N.D., Aydin, E., Ugur, E., Sankir, M.**, (2015b). Non-toxic and environmentally friendly route for preparation of copper indium sulfide based thin film solar cells. *J. Alloys Compd.*, 640, 468–474.
- Sankir, N.D., Aydin, E., Unver, H., Uuer, E., Parlak, M.**, (2013). Preparation and characterization of cost effective spray pyrolyzed absorber layer for thin film solar cells. *Sol. Energy*, 95, 21–29.
- Santhosh, M. V, Deepu, D.R., Kartha, C.S., Kumar, K.R., Vijayakumar, K.P.**, (2014). All sprayed ITO-free $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$ solar cells. *Sol. Energy*, 108, 508–514.
- Scheer, R., Klenk, R., Klaer, J., Luck, I.**, (2004). CuInS_2 based thin film photovoltaics. *Sol. Energy*, 77, 777–784.
- Sebastian, T., Gopinath, M., Sudha Kartha, C., Vijayakumar, K.P., Abe, T., Kashiwaba, Y.**, (2009). Role of substrate temperature in controlling properties of sprayed CuInS_2 absorbers. *Sol. Energy*, 83, 1683–1688.
- Septina, W., Kurihara, M., Ikeda, S., Nakajima, Y., Hirano, T., Kawasaki, Y., Harada, T., Matsumura, M.**, (2015). $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})$ Thin Film Solar Cell with 10.7 % Conversion Efficiency Obtained by Selenization of the Na-doped Spray-Pyrolyzed Sulfide Precursor Film. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 6472–6479.
- Siefert, W.**, (1984). Properties of thin In_2O_3 and SnO_2 films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin Solid Films*, 120, 275–282.
- Sobotta, H., Neumann, H., Kühn, G., Riede, V.**, (1990). Infrared lattice vibrations of In_2O_3 . *Cryst. Res. Technol.*; 25, 61–64.
- Spiering, S., Hariskos, D., Powalla, M., Naghavi, N., Lincot, D.**, (2003). Cd-free $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar modules with In_2S_3 buffer layer by ALCVD. *Thin Solid Films*, 431, 359–363.
- Sugiyama, M., Hayashi, M., Yamazaki, C., Hamidon, N.B., Hirose, Y., Itagaki, M.**, (2013). Application of impedance spectroscopy to investigate the electrical properties around the pn interface of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells. *Thin Solid Films*, 535, 287–290.
- Sun, C., Gardner, J.S., Long, G., Bajracharya, C., Thurber, A., Punnoose, A.**,

- Rodriguez, R.G., Pak, J.J.**, (2010). Controlled Stoichiometry for Quaternary $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}_2$ Chalcopyrite Nanoparticles from Single-Source Precursors via Microwave Irradiation. *Chem. Mater.*, 22, 2699–2701.
- Tauc J.**, (1974). Amorphous and Liquid Semiconductors. *Plenum*.
- Thongkham, W., Pankiew, A., Yoodee, K., Chatraphorn, S.**, (2013). Enhancing efficiency of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells on flexible stainless steel foils using NaF co-evaporation. *Sol. Energy*, 92, 189–195.
- Todorov, T.K., Gunawan, O., Gokmen, T., Mitzi, D.B.**, (2013). Solution-processed Cu(In,Ga)(S,Se)_2 absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 21, 82–87.
- Ugur, E.**, (2014). Bükülebilir Kalkopirit İnce Film Güneş Pilleri için Kontak Dizaynı ve Optimizasyonu. *Tobb Ekon. ve Teknol. Üniversitesi*.
- Uhl, A.R., Fella, C., Chirilă, A., Kaelin, M.R., Karvonen, L., Weidenkaff, A., Borca, C.N., Grolimund, D., Romanyuk, Y.E., Tiwari, A.N.**, (2012). Non-vacuum deposition of Cu(In,Ga)Se_2 absorber layers from binder free, alcohol solutions. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 20, 526–533.
- Viguié, J.C., Spitz, J.**, (1975). Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures. *J. Electrochem. Soc.*, 122, 585.
- Wu, H.-W., Chu, C.-H.**, (2013). Structural and optoelectronic properties of AZO/Mo/AZO thin films prepared by rf magnetron sputtering. *Materials Letters*, 105, 65-67.
- Wuerz, R., Eicke, A., Kessler, F., Rogin, P., Yazdani-Assl, O.**, (2011). Alternative sodium sources for Cu(In,Ga)Se_2 thin-film solar cells on flexible substrates. *Thin Solid Films*, 519, 7268–7271.
- Zhou, J., Xu, N.-S., Deng, S.-Z., Chen, J., She, J.-C., Wang, Z.-L.**, (2003). Large-Area Nanowire Arrays of Molybdenum and Molybdenum Oxides: Synthesis and Field Emission Properties. *Adv. Mater.*, 15, 1835–1840.
- Url-1** **Panasonic** **Press** **Release,** **URL**
 <<http://news.panasonic.com/global/press/data/2014/04/en140410-4/en140410-4.html>> (alındığı tarih 21.07.16).
- Url-2 Jonathon Gifford**, Inside TSMC’s 16.5% CIGS module world record, <http://www.pv-magazine.com/news/details/beitrag/inside-tsmcs-165-cigs-module-world-record_100019430/#axzz4EMxf6koK> (alındığı tarih 14.07.16).

EKLER

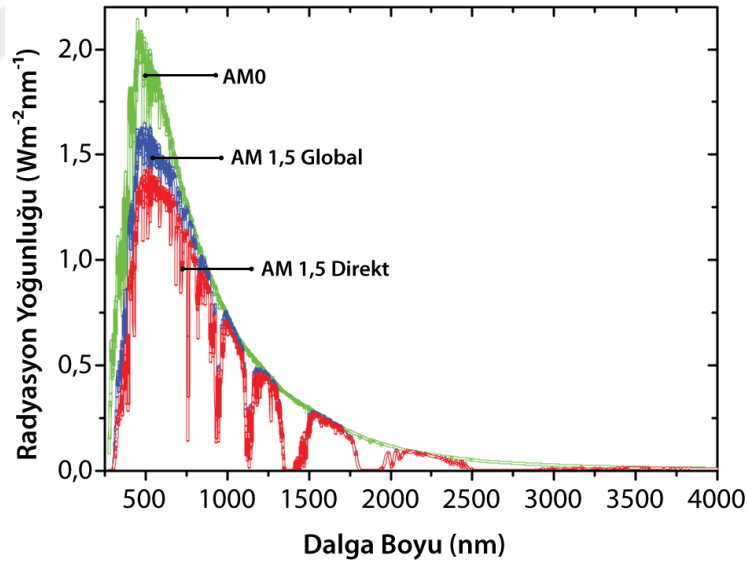
EK 1: Fotovoltaik Aygıtların Temelleri



EK1. Fotovoltaik Aygıtların Temelleri

EK.1.1. Güneş Spektrumu

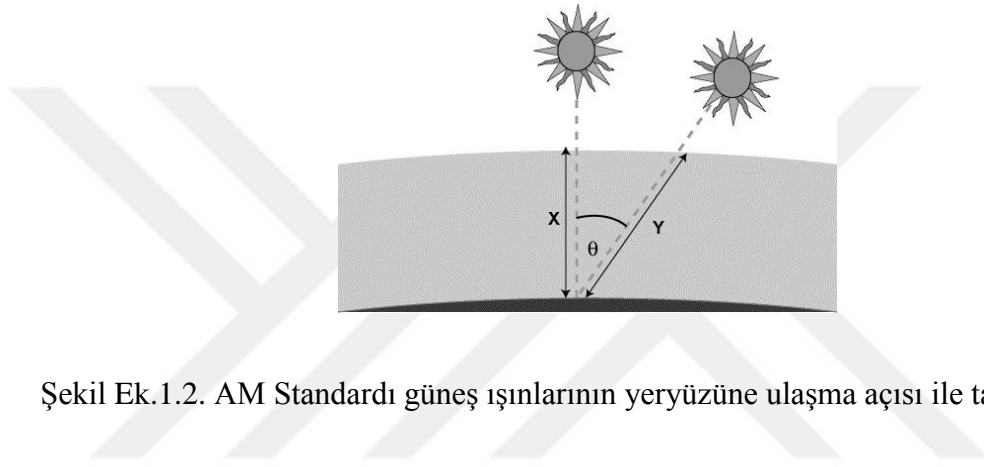
Tüm yarıiletkenler ve yalıtkanlar elektronik yapılarında elektronları valans banttandır iletim bantına aktarılabilirdiği bir bant aralığına sahiptir. Ancak yalnızca belli elementlerin ve bileşiklerin bant aralıkları güneş ışığı etkisi ile bu aktivasyonu sağlayabilecek yapıdadır. Enerji dönüşümü için bu bant aralığında aktivasyonu gerçekleştirecek enerji güneşten fotonlar şeklinde yeryüzüne ulaşır. Gelen bu enerji, farklı dalga boylarında güneşin pozisyonuna, günün hangi saatinde olduğuna ve atmosferik koşullara bağlı olarak değişir. Nihayetinde aygıta gelen bu fotonlar güneş pillerinde çevrimi sağlayacak akım ve gerilim oluşumunu sağlarlar. Güneş pillerini kendi içinde sınıflandırabilmek ve performanslarını mukayese edebilmek amacıyla bazı standartlar oluşturulmuştur. Şekil Ek.1.1 yeryüzüne belirli koşullarda gelen güneş enerjisine ($W/m^2/nm$) karşılık dalga boyunun (λ) gösterildiği bir grafikdir.



Şekil Ek 1.1. Standart güneş aydınlanma spektrumu.

AM standardı güneş ışınlarının dünya yüzeyine geliş açısı ile tanımlanır. Standardın numaralandırılması $1/\cos\theta$ ifadesi ile tanımlanır. Örneğin AM1,5 standardına göre güneş ışınları Zenit açısına göre $48,2^\circ$ lik bir açı ile gelir. Şekil Ek.1.2'de gösterildiği üzere, güneş ışınları atmosferde farklı açılarda farklı uzunlukta mesafeler kat ederler. Bu süreçte güneş ışınları havada bulunan toz ve nem gibi parçacıklardan dolayı

enerjilerinin bir kısmını kaybederler. AM0 standardında güneş ışınlarının atmosfere girmediği için en yüksek aydınlatma gücü burada tanımlanmıştır. AM0 standardı için 1353 W/m^2 'lik bir aydınlatma gücü tanımlanmış olup, AM0 spektrumu ASTM E490 standartlarına göre uzay uygulamaları için kullanılmaktadır. AM1,5G spektrumu ASTM G173 standardına göre tanımlanmaktadır ve direkt ve difüz olarak gelen ışınların yeryüzü uygulamaları için kullanılmaktadır. Burada standart gelen güç 1000 W/m^2 olarak tanımlanmıştır. AM1,5D spektrumu direkt olarak gelen ışınlar için tanımlanmış bir standart olup metrekare başına 888 W 'lık bir aydınlanmayı ifade etmektedir.



Şekil Ek.1.2. AM Standardı güneş ışınlarının yeryüzüne ulaşma açısı ile tanımlanır

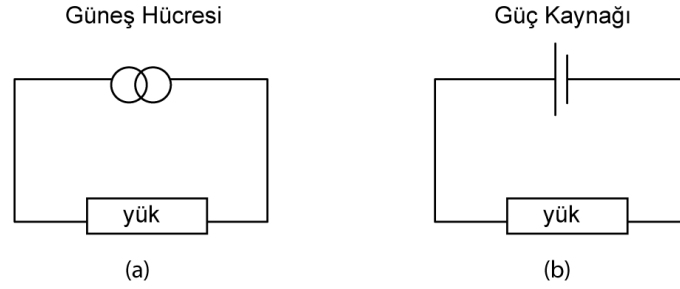
EK.1.2. Güneş Pili Parametreleri

n ve p-tipi yarıiletken malzemeler birbirleri ile kontak oluşturacak şekilde bir araya getirildiklerinde Fermi enerji seviyelerindeki farklılıktan dolayı bir iç elektrik alanı oluştururlar. Aydınlanma etkisi ile elektronlar yasak bölge bant aralığını aşarken yapıda boşluklar üretilir ve oluşturulmuş olan bu iç elektrik alan elektronların ve boşlukların eklem noktasında ayrılmasına yardımcı olur. Bu noktada malzeme kalitesi öne çıkmaktadır. Çünkü yarıiletken içerisinde üretilen elektron ve boşlukların eklemeye yeterince yakın bir yere difüz olmaları gerekmekte ve ayrıca bu ara yüzün kendisinin bir rekombinasyon merkezi olarak davranmaması gerekmektedir.

Güneş pilleri için kritik olan bazı karakteristikler; ışık soğurma profili, p-n eklemine taşıyıcıların difüzyonu ve taşıyıcıların elektrotlar tarafından toplanmasıdır. Alt taş üzerindeki arka kontak tabaka ve yarıiletkenler üzerine kaplanan üst elektrotlar alt ve üst yarıiletkenler ile ohmik kontak oluşturacak şekilde seçilirler. Arada bulunan p ve n tipi yarıiletkenler homojen bir ara yüz oluşturacak şekilde kaplanırlar. Bu tabakaları oluşturmak için seçilen yöntemler oldukça önemlidir. Çünkü birçok durumda güneş

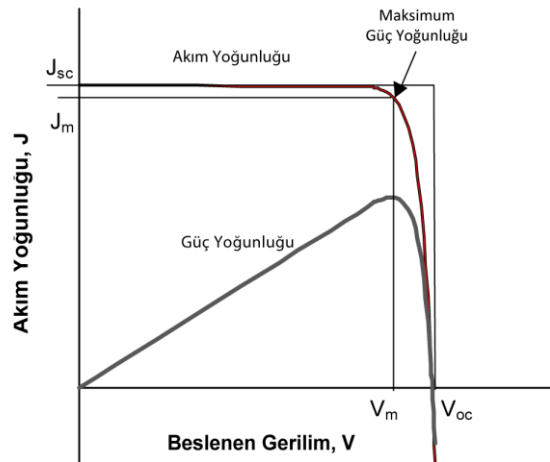
pili aygıt performansını etkileyen en önemli parametre bu ara yüz olmaktadır. En son olarak da daha fazla ışığı aygıt bünyesine alabilmek için yansıtmayı önleyici tabakalar kaplanmaktadır.

Güneş pilini basit bir elektrik devresi üzerine yerleştirmek istediğimizde bir doğru gerilim güç kaynağı olarak düşünebiliriz (Şekil Ek.1.3). Ancak tek fark güneş pilleri aydınlanma etkisi ile gerilim üretir ve e.m.k indükler.



Şekil Ek.1.3. Güneş pili basit bir elektrik devresinde güç kaynağı ile yer değiştirebilir

Devre üzerinden hiç akım geçmiyor iken ($I=0$) üretilen *gerilim açık devre gerilimidir* (V_{oc}). Açık devre gerilimi bir güneş pilinin üretebileceği maksimum gerilimdir. Elektrotlar birbirine bağlandığı zaman potansiyelin sıfır olduğu andaki akım *kısa devre akımıdır* (I_{sc}). Herhangi bir güneş pili ışığa maruz kaldığında bir R_L yük direnci altında 0 ile V_{oc} değerleri arasında bir gerilim üretir ve bu devreden elde edilen akım $V=J.R_L$ eşitliğine göre her güneş pili için karakteristik olan ($J-V$) grafiğinden bulunur (Şekil Ek.1.4).



Şekil Ek.1.4. Aydınlanma durumunda bir güneş pillerinin ($J-V$) karakteristiği

Güneş pili bir yük altında iken elektrotlar arasında bir potansiyel fark oluşturur. Bu potansiyel fotoakıma ters yönde etkiyecek şekilde bir akım oluşturur ve bu akım bir güneş pilinden elde edilebilecek maksimum akım değeri olan kısa devre akımının değerini düşürür. Bu ters akım genellikle karanlık ortamda güneş pili üzerine uygulanan gerilim ile elde edilen akımdır ve *karanlık devre akımı* ($I_{karanlık}$) olarak adlandırılır. Karanlık ve aydınlık koşullarda bir ideal diyotun akım-gerilim karakteristiği Şekil 1.8’de gösterilmiştir. Güneş pilleri karanlık koşullar altında diyot olarak davranırlar. Yani, ileri yönlü uygulanan gerilimlerde ($V>0$) geri yönlü uygulanan gerilimlerden daha fazla akım üretirler. Bir ideal diyot için karanlık devre akım yoğunluğu $J_{karanlık}(V)$ Eşitlik Ek.1.1 ile tanımlanır.

$$J_{karanlık}(V) = J_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (\text{Ek.1.1})$$

Burada; J_0 sabit, k_B Boltzman sabiti, T ise Kelvin cinsinden sıcaklığı ifade etmektedir.

Işık etkisi altında bir güneş pilinin üreteceği akım;

$$J(V) = J_{sc} - J_{karanlık}(V) \quad (\text{Ek.1.2})$$

İdeal diyot için bu denklem;

$$J(V) = J_{sc} - J_0(e^{\frac{qV}{k_B T}} - 1) \quad (\text{Ek.1.3})$$

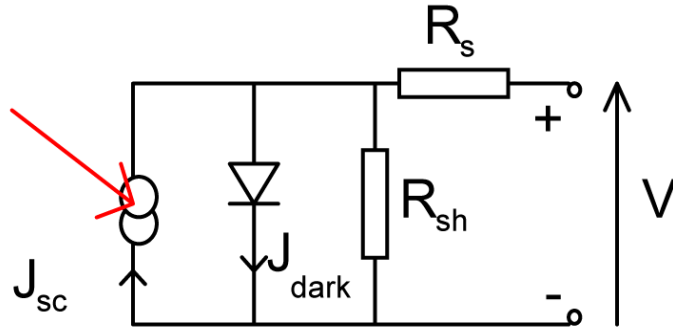
şeklinde olmaktadır. Kontaklar izole edildiğinde potansiyel fark maksimum değeri olan açık devre gerilimine ulaşır. Bu durumda kısa devre geriliminin iptal olduğu düşünülebilir. İdeal bir diyot için;

$$V_{oc} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_{sc}}{J_0} + 1 \right) \quad (\text{Ek.1.4})$$

eşitliğinde; V_{oc} ışık etkisi ile logaritmik olarak artmaktadır. Burada dikkat edilmesi gereken önemli bir nokta ileri yönlü bir gerilim ($V>0$) uygulandığında foto voltaj meydana gelmesidir. Şekil 1.8’de gösterildiği gibi akım-gerilim grafiği pozitif yönlü ise bu aygıtın 0 ile V_{oc} arasındaki gerilimlerde güç ürettiği yorumu yapılabilir ki bu durum güneş pillerinin karakteristik davranışıdır. Eğer geri yönlü bir gerilim besleniyorsa bu durumda aygıt ışık etkisi ile güç tüketiyor demektir ki bu durum da

foto dedektörlerin karakteristik davranışıdır. Eğer $V > V_{oc}$ ise aygıt yine güç tüketiyor demektir. Bu durum da ışık yayan diyotların bir karakteristiğidir.

Bir güneş pilinin yapısı yaklaşık olarak bir elektrik şeması üzerinde gösterilebilir (Şekil Ek.1.5). Eşdeğer devre adı verilen bu şema akım üretici, diyot ve iki adet dirençten oluşmaktadır. Güneş pilleri elektriksel olarak diyot gibi asimetrik ve lineer olmayan dirençli bir devre elemanına eşdeğerdir. İdeal bir güneş pili aydınlanma etkisi altında uygulanan ışığın şiddeti ile doğru orantılı olarak bir fotoakım üretirler. Üretilen bu fotoakım diyot ve yük arasında yükün direncine uygulanan aydınlatmanın düzeyine göre paylaşılır. Yüksek direnç değerlerinde fotoakımın büyük bir çoğunluğu diyota giderken kontaklar arasında yüksek bir gerilim değerinin yanında yük üzerinde çok düşük bir akım değeri okunur ki bu durumda foto voltaj üretilmiş olunur. Devrede diyotun olmadığını varsaydığımız bir durumda ise fotoakımı yüke yönlendirecek bir devre elemanı olmadığından yük üzerinden akım elde edilemez.



Şekil Ek.1.5. Bir güneş pilinin eş değer elektrik şeması.

Güneş pillerinin yük altında iken çalışma gerilimi 0 ile V_{oc} arasında değerler almaktadır. Bir güneş pilinin güç yoğunluğu;

$$P=J.V \quad (\text{Ek.1.5})$$

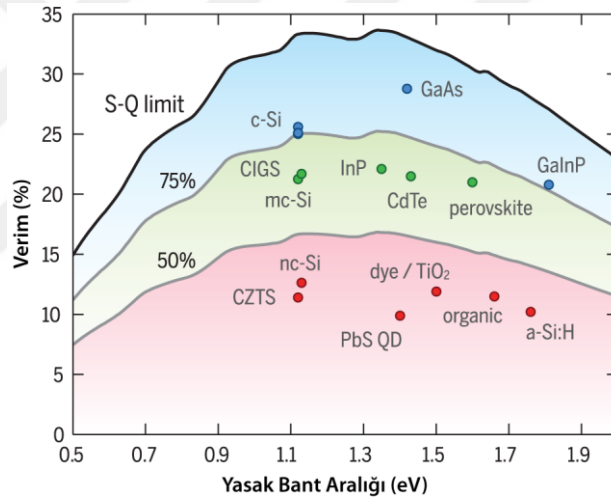
ile tanımlanmaktadır. Burada; P güneş pili yük altında iken ulaştığı maksimum güç noktasını ifade etmektedir. Bu durum akım gerilim grafiği incelendiğinde V_m ve J_m değerlerinde gerçekleşir. Maksimum güç noktası için akım-gerilim grafiklerinin “kareliği” olarak da adlandırılan doluluk faktörü (FF);

$$FF = \frac{J_m \cdot V_m}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (\text{Ek.1.6})$$

şeklinde tanımlanır. Bir güneş pilinin verimi, optimum çalışma noktasında elde edilen güç yoğunluğunun gelen ışığın şiddetinin güç yoğunluğuna (P_{in}) oranıdır.

$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_{in}} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_{in}} \quad (\text{Ek.1.7})$$

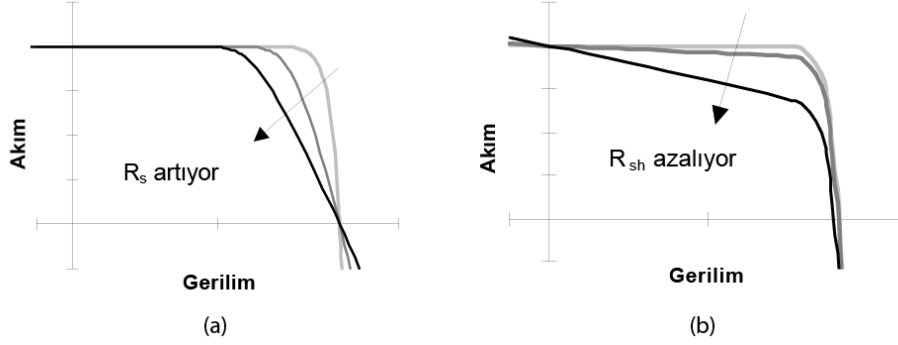
J_{sc} , V_{oc} , FF ve η güneş pilleri için en önemli karakteristik dört parametredir. Yüksek J_{sc} üreten güneş pilleri genelde düşük V_{oc} üretmeye eğilimlidirler. Örneğin kristal silisyum güneş pilleri $42,2 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir kısa devre akım yoğunluğu üretirken $0,706 \text{ V}$ 'luk bir gerilim üretir. $28,2 \text{ mA}$ gibi daha düşük kısa devre akımı üreten GaAs güneş pilleri ise $1,022 \text{ V}$ gerilim üretir. Bu durum direkt olarak kullanılan malzeme ve özellikle de yarıiletkenlerin yasak bölge bant aralıkları ile ilgilidir. Şekil Ek.1.6 farklı soğurucu tabakalara sahip olan güneş pillerinin maksimum verimlerini ifade etmektedir.



Şekil Ek.1.6. Güneş pillerinin maksimum verimleri ve teorik limitler (Polman ve diğ., 2016)

Aygıt formunda üretilmiş güneş pillerinden üretilen güçten kontaklardaki dirençlerden ve aygıt içerisindeki akım kayıplarından kaynaklı kayıplar yaşanmaktadır (Şekil Ek.1.7). Güneş pillerinin verimlerini etkileyen en önemli parametrelerden ikisi eş değer devre üzerinde gösterilen ve devreye seri bağlı olarak gösterilen parazitik dirençler ve devreye paralel olarak bağlanmış olan seri dirençlerdir. Seri dirençler genellikle aygıt yapısında kullanılan tabakalardan akımın karşılaştığı dirençlerden, özellikle de ön kontaklardan kaynaklanan dirençlerden kaynaklanmaktadır. Seri dirençler yüksek akım yoğunluğunun gerektiği durumlarda ciddi akım kayıplarına

sebeptir. Paralel dirençler ise aygıt tabakalarının uç kısımlarında ve farklı polarizasyonlara sahip kontakların birleştirilmesi ile oluşur. Paralel dirençler genellikle optimize edilmemiş güneş pillerinde problem teşkil etmektedir.



Şekil Ek.1.7. Seri dirençlerin artırılması ve paralel bağlı dirençlerin azaltılması ile akım-gerilim grafiği üzerindeki değişimler.

Verimli güneş pilleri elde etmek için R_s mümkün olduğu kadar küçültülmeli R_{SH} ise mümkün olduğu kadar yükseltilmelidir. Devre üzerindeki parazitik dirençler de dikkate alındığında diyot bağıntısı aşağıdaki şeklini alır.

$$J(V) = J_{SC} - J_0 \left(e^{\frac{q(V+JAR_s)}{kT}} - 1 \right) - \frac{V+JAR_s}{R_{sh}} \quad (\text{Ek.1.8})$$



ÖZGEÇMİŞ

Ad-Soyad : Erkan Aydın
Uyruğu : T.C.
Doğum Tarihi ve Yeri : 19.07.1987, Ankara
E-posta : solarerkan@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Selçuk Üniversitesi, Mühendislik Mimarlık Fakültesi, Makine Mühendisliği Bölümü
- **Yüksek Lisans** : 2012, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi, Mikro ve Nanoteknoloji, Yüksek Lisans Programı

ÖDÜLLER:

Yıl	Yer	Görev
2010	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	TÜBİTAK BİDEB 2210 Bursu
2012	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	TÜBİTAK BİDEB 2211 Bursu
2015	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Üstün Başarı Bursu

MESLEKİ DENEYİM

2008-200	Selçuk Üniversitesi, Makine Mühendisliği Bölümü	Öğrenci Asistan
2010-2016	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Üstün Başarı Burslu Doktora Öğrencisi

YABANCI DİL: İngilizce

TEZDEN TÜRETİLEN YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Aydin, E.,** Sankir, N.D., 2012. Ultrasonic Spray Deposition of CuInS₂ Absorber Thin Films: Effect of Nozzle Frequency, *SolarTR-2: Solar Electricity Conference and Exhibition*, Antalya, Turkey, November 7-9.
- Aydin, E.,** Sankir, N.D., 2012. Influence of Solvent on the Film Properties of Ultrasonically Sprayed Copper Indium Sulfide Thin Film Absorbers, *Chemical Physics Congress X*, Ankara, Turkey; October 20-22.
- Aydin, E.,** Sankir, N.D., 2012. Effect of Solution Stoichiometry on the Film Properties of CuInS₂ Absorber Layers Deposited by Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique, *SolarTR-2: Solar Electricity Conference and Exhibition*, Antalya, Turkey, November 7-9.
- Aydin, E.,** Sankir, N. D., Unver, H., Uluer, E., 2012. Effect of Thickness on the Film Properties of Spray Deposited Copper Indium Sulfide Thin Films by Ultrasonic Impact Nozzle, *International Journal of Renewable Energy Research*, Vol.2, No.3.
- Aydin, E.,** Sankir, N. D., Ultrasonic spray deposition of CuInS₂ absorber thin films: effect of nozzle frequency, 2013. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 15 (1-2) 14 - 21.
- Sankir, N. D., **Aydin, E.,** Unver, H., Uluer, E., Parlak, M., 2013. Preparation and characterization of cost effective spray pyrolyzed absorber layer for thin film solar cells, *Solar Energy*, 95, 21–29.
- Ugur, E., **Aydin, E.,** Sankir, N.D., 2013. Atmospheric Air Plasma Modification and Thin Film Deposition on Polyimide Substrates for Flexible Thin Film Solar Cell Applications, *International Conference on Solar Energy for World Peace*, Istanbul, Turkey, August 17-19.
- Aydin, E.,** Ugur, E., Sankir, N.D., 2013. Environmentally Friendly and Cost Effective Way to Produce Thin Film Solar Cells: Ultrasonic Spray Pyrolysis of CIGS/InS Heterojunctions, *International Conference on Solar Energy for World Peace*, Istanbul, Turkey, August 17-19.
- Aydin, E.,** Sankir, N.D., 2013. Cadmium Free Window Layer for Thin Film Solar Cell Applications: Material Properties and In-situ Doping, *Advanced Materials World Congress (AMWC 2013)*, İzmir, Turkey, September 16-19.
- Sankir, N.D., **Aydin, E.,** Ugur, E., Bilikmen, S., Akbar, D., 2013. Effects of microwave and RF plasma treatment on the surface properties of polyimide. *10th International Conference Advances in Plastics Technology APT'13*, Sosnowiec, Poland, October 8-10.
- Sankir, N.D., **Aydin, E.,** Ugur, E., 2013. Spray pyrolyzed copper indium gallium sulfide absorber layers for thin film solar cells. *International Conference on Renewable Energy Research and Applications (ICRERA)*, Madrid, Spain, October 20-23.
- Aydin, E.,** Sankir, M., Sankir, N.D., 2014. Conventional and rapid thermal annealing of spray pyrolyzed copper indium gallium sulfide thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 615, 461–468.

- Sankir, N.D., **Aydin, E.**, Sankir, M., 2014. Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Silver Incorporated Indium Sulfide Thin Films, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, 3864-3875.
- Aydin, E.**, Sankir, M., Sankir, N.D., 2014. Influence of silver incorporation on the structural, optical and electrical properties of spray pyrolyzed indium sulfide thin films, *Journal of Alloys and Compounds*, 603,119–124.
- Sankir, N.D., **Aydin, E.**, Sankir, M., Bozbey, A., 2014. Influence of Excitation Frequency on the Structural and Electrical Properties of Spray Pyrolyzed CuInS₂ Thin Films, *Journal of Materials Processing Technology*, 214, 1879–1885.
- Aydin, E.**, Ugur, E., Sankir, M., Sankir, N.D., 2014. Spray Pyrolyzed CIS Thin Film Solar Cells Using Sandwich Structured TCO Layer. *29th PVSEC - European Photovoltaic Energy Conference and Exhibition*, Amsterdam, Netherlands, September 22-26.
- Sankir, N.D., **Aydin, E.**, Ugur, E., 2014. Influence of the Device Configuration on Photovoltaic Performances of Spray Pyrolyzed Copper Indium Sulfide Based Solar Cells, *Turkish - German Conference on Energy Technologies*, Ankara, Turkey, April 27-29.
- Ugur, E., **Aydin, E.**, Sankir, N.D., 2014. Fabrication of Copper Indium Sulfide Thin Film Solar Cells on Flexible Stainless Steel Foil: Effect of Aluminum Oxide Barrier Layer Thickness, *Turkish - German Conference on Energy Technologies*, Ankara, Turkey, April 27-29.
- Aydin, E.**, Ugur, E., Sankir, N.D., 2014. Solar Cell Performance of Spray Pyrolyzed Copper Indium Sulfide Thin Film Absorbers: Effects of Gallium Incorporation, *Turkish - German Conference on Energy Technologies*, Ankara, Turkey, April 27-29.
- Sankir, N.D., **Aydin, E.**, Ugur, E., Sankir, M., 2015. Non-toxic and environmentally friendly route for preparation of copper indium sulfide based thin film solar cells, *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 468–474.
- Sankir, N. D., **Aydin, E.**, Ugur, E., Sankir M., 2015. Spray Pyrolysis of Nano-structured Optical and Electronic Materials, *Advanced Materials Series-Optical and Electronic Materials*, WILEY-Scrivener Publishing, USA. (ISBN: 978-1-118-99827-4).
- Aydin, E.**, Ugur, E., Sankir, M., Sankir, N.D., 2015. Spray Deposition of Copper Indium Sulfide Based Thin Film Solar Cells on Flexible Steel Foil, *Advanced Materials World Congress 2015 (AMWC 2015)*, Stockholm, Sweden, August 23-26.

DİĞER YAYINLAR, SUNUMLAR VE PATENTLER:

- Can, E.K., **Aydin, E.**, Semiz, E., Sankir, N.D., Sankir, M. 2014. Stack Design of a Photoelectrochemical Solar Cell, *Türk Patent Ofisi*, PT 2014/16033 (Başvuru Aşamasında).

- Can, E.K., **Aydin, E.**, Semiz, E., Sankir, N.D., Sankir, M., 2014. Hollow Fiber Structured Photoelectrochemical Solar Cell, *Türk Patent Ofisi*, PT 2015/00066 (Başvuru Aşamasında).
- Can, E.K., **Aydin, E.**, Semiz, E., Sankir, N.D., Sankir, M., 2014. A Gas Collection Tank, *Türk Patent Ofisi*, 2015/01077 (Başvuru Aşamasında).
- Komurcu, P., Can, E.K., **Aydin, E.**, Sankir, M., Sankir, N.D., 2015. Cost-Effective Fabrication of Nanostructured Zinc Oxide Based Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting, *EMRS-SPRING 15*, Lille, France, May 11-15.
- Komurcu, P., Can, E.K., **Aydin, E.**, Semiz, L., Gurol, A.E., Alkan, F.M., Sankir, M., Sankir, N.D., 2015. Indium Sulfide Sensitized Zinc Oxide Nanowires for Solar Water Splitting. *3rd Turkish Solar Electricity Conference and Exhibition*, Ankara, Turkey, April 27-29.
- Komurcu, P., Can, E.K., **Aydin, E.**, Semiz, L., Gurol, A.E., Alkan, F.M., Sankir, M., Sankir, N.D., 2015. Indium Sulfide Sensitized Zinc Oxide Nanowires for Solar Water Splitting. *Physica Status Solidi C*, 9-11, 1251-1255.
- Can, E.K., **Aydin, E.**, Semiz, L., Sankir, M., Sankir, N.D., 2015. Photoelectrochemical Properties of Pyrolytically Grown Indium Sulfide Thin Films, *Advanced Materials World Congress 2015 (AMWC 2015)*, Stockholm, Sweden, August 23-26.
- Komurcu, P., Can, E.K., **Aydin, E.**, Sankir, M., Sankir, N.D., 2016. Cost-Effective Fabrication of Nanostructured Zinc Oxide Based Electrodes for Photoelectrochemical Water Splitting, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 42, 159-164.
- Aydin, E.**, Semiz, L., Komurcu, P., Sankir, M., Sankir, N.D., 2016. Copper Indium Sulfide Sensitized Zinc Oxide Nanowire Arrays for Solar Fuel Generation, *2016 MRS Spring Meeting & Exhibit*, Phoenix, USA, March 28-April 1.
- Yolacan, D., Semiz, L., **Aydin, E.**, Sankir, M., Sankir, N.D., 2016. Nanostructured Counter Electrode Design for Photoelectrochemical Solar Cells, *2016 MRS Spring Meeting & Exhibit*, Phoenix, USA, March 28-April 1.
- Kara, K., Semiz, L., Akay, T.E., **Aydin, E.**, Sankir, N.D., Sankir, M., 2016. Influence of Fluorine Incorporation of Directly Disulfonated Copolymer Membranes on the Vanadium Redox Flow Battery (VRFB) Performance, *2016 MRS Spring Meeting & Exhibit*, Phoenix, USA, March 28-April 1.
- Semiz, L., **Aydin, E.**, Sankir, N.D., Sankir, M., 2016. Catalyst Free Hydrogen Generation For Fuel Cells, *2016 MRS Spring Meeting & Exhibit*, Phoenix, USA, March 28-April 1.
- Sankir, N.D., Yarali, E., Han, A.S., **Aydin, E.**, Sankir, M., 2016. Copper Indium Sulfide Electrode Design for Solar Water Splitting, *Pacific Rim Meeting on*

*Electrochemical and Solid-State Science (PRIME 2016/230th ECS Meeting),
Honolulu, USA, Oct. 2-7.*

