

**BÜKÜLEBİLİR KALKOPİRİT İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN KONTAK  
DİZAYNI VE OPTİMİZASYONU**

**ESMA UĞUR**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
MİKRO VE NANO TEKNOLOJİ**

**TOBB EKONOMİ VE TEKNOLOJİ ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**KASIM 2014**

**ANKARA**

Fen Bilimleri Enstitü onayı

---

Prof. Dr. Osman EROĞUL

Müdür

Bu tezin Yüksek Lisans derecesinin tüm gereksinimlerini sağladığımı onaylarım.

---

Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ

Anabilim Dalı Başkanı

Esma UĞUR tarafından hazırlanan KALKOPİRİT İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN KONTAK DİZAYNI VE OPTİMİZASYONU adlı bu tezin Yüksek Lisans tezi olarak uygun olduğunu onaylarım.

---

Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Tez Danışmanı

Tez Jüri Üyeleri

Başkan: Prof. Dr. Turgut BAŞTUĞ

Üye: Doç. Dr. Nurdan DEMİRCİ SANKIR

Üye: Prof. Dr. Mehmet PARLAK

## **TEZ BİLDİRİMİ**

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu ve tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada orijinal olmayan her türlü kaynağa eksiksiz atıf yapıldığını bildiririm.

Esmâ UĞUR

**Üniversitesi** : TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi  
**Enstitüsü** : Fen Bilimleri  
**Anabilim Dalı** : Mikro ve Nano Teknoloji  
**Tez Danışmanı** : Doç. Dr. Nurdan Demirci SANKIR  
**Tez Türü ve Tarihi** : Yüksek Lisans – Kasım 2014

**Esmâ UĞUR**

## **BÜKÜLEBİLİR KALKOPİRİT İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN KONTAK DİZAYNI VE OPTİMİZASYONU**

### **ÖZET**

Yüksek verimli bükülebilir ince film güneş pilleri düşük maliyetli ve uzun vadede istikrarlı olmaları ile fotovoltaik uygulamalarda öne çıkmaktadır. Sprey piroliz yöntemi ile Cu-tabanlı ince film güneş gözeleri cam alttaşlar üzerine üretilmektedir. Böylece atmosferik ortamda düşük maliyetli kaplama olanağı sağlanabilir. Bu tez kapsamında üretilen güneş gözelerinde  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklemleri sprej piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Upilex® ve paslanmaz çelik folyolar bükülebilir alttaşlar olarak seçilmiş ve arka kontak optimizasyonu yapılmıştır. Mo arka kontaklar mikrodalga ve atmosferik plazma yöntemleriyle yüzeyleri modifiye edilen Upilex® alttaşlara kaplanmıştır. Monolitik entegre güneş pillerinde akım kayıplarını azaltmak için P1, P2 ve P3 kazıma işlemleri uygulanmaktadır. Bu doğrultuda cam ve poliimit alttaşlar kullanılarak P1 kazıma işlemleri ns ve fs atımlı fiber lazerlerle çalışılmıştır. Paslanmaz çelik folyolar kullanıldığında proses veya tavlama/iyileştirme işlemleri sırasında alttaşlardan soğurucu tabakaya Fe ve/veya safsızlık atomlarının difüzyonunun olduğu bilinmektedir. Fe difüzyonunu engellemek/azaltmak için arka kontak ile çelik folyo arasına bariyer tabaka kaplanmalıdır. Seçilen alümina filmler  $10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$  civarındaki dirençleri ve amorf yapılarıyla Fe difüzyonunu azaltmakla birlikte monolitik entegrasyonda gerekli olan P1 kazıma işlemi için yalıtkanlığı da sağlamış olmaktadır. Belirlenen alümina filmler için farklı tavlama işlemleri çalışılmıştır. Ayrıca geçirgen iletken oksitlerin sülfürizasyon/selenizasyon olmadan sprej piroliz yöntemiyle üretilen güneş gözeleri optimize edilmiştir. Düşük RF saçırma güçleri ile üretilen AZO/metal/AZO yapılar farklı metal ara tabakalar ile birlikte çalışılmış ve yaklaşık 110nm kalınlığa sahip AZO/Ag/AZO yapılar yüksek performans göstermiştir. Sonuç olarak bükülebilir güneş gözeleri için arka kontaklar ve geçirgen elektrotlar bu çalışma kapsamında optimize edilmiştir.

**Anahtar Kelimeler:** Bükülebilir güneş pilleri, bariyer tabaka, Mo arka kontak, P1 kazıma işlemi, AZO/metal/AZO

**University** : TOBB University of Economics and Technology  
**Institute** : Institute of Natural and Applied Sciences  
**Science Program** : Micro and Nanotechnology Graduate Program  
**Supervisor** : Assoc. Prof. Dr. Nurdan Demirci SANKIR  
**Degree Awarded and Date** : M.Sc. – November 2014

**Esma UĞUR**

**BACK CONTACT AND TRANSPARENT ELECTRODE OPTIMIZATION FOR  
FLEXIBLE CHALCOPYRITE THIN FILM SOLAR CELLS**

**ABSTRACT**

High conversion efficiency, long term stability, low production costs are among the critical issues in the photovoltaic technology. Spray pyrolyzed flexible Cu-based photovoltaics have great opportunities for fulfilling these requirements. In this thesis, CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunction thin film solar cells have been fabricated on flexible substrates -Upilex® and stainless steel foil substrates- by spray pyrolysis technique. MW and atmospheric plasma treatments have been studied systematically before deposition of Mo back contacts. In order to derive large area solar cells without heavy efficiency losses, critical P1, P2 and P3 scribing processes are essential for structuring the photovoltaic cells. With this motivation, P1 scribing processes have been studied systematically using ns and fs fiber lasers. In the case of stainless steel foils, the deposition of barrier layers is required in order to prevent diffusion of iron and other undesired metal atoms. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is preferred as a barrier layer due to its unique properties among others. Effects of the barrier layer thickness and thermal annealing processes on the performance of solar devices have been studied. Moreover a novel structure very thin TCO layers -AZO/metal/AZO structure- has been designed for spray pyrolyzed CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heterojunctions. Various types of metals have been studied in AZO/metal/AZO structure to investigate the effect of material selection on TCO quality and device performance. As a result, design and optimization of back contacts and transparent electrodes was performed and effect of processing conditions on both rigid on flexible substrates analyzed deeply.

**Keywords:** Flexible solar cells, barrier layer, Mo back contact, laser scribing, AZO/metal/AZO

## TEŞEKKÜR

Tez alıŐmalarım boyunca gerek sağladığı laboratuvar imkânlarından gerekse akademik yardımlarından dolayı tez danıŐmanım Do. Dr. Nurdan Demirci SANKIR'a teŐekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim süresince ve aynı zamanda çalıŐmış olduğum 01072.STZ.2011-2 no'lu proje ile çalıŐmalarıma maddi destek sağlayan TC. Bilim, Sanayi ve Teknoloji Bakanlığı'na teşekkür ederim.

Öncelikle N. SANKIR Araştırma Grubu mesai arkadaŐım Erkan AYDIN'a ve birlikte mesai harcadığım tüm Enerji Araştırmaları Laboratuvarı (ENARLAB) arkadaşlarıma burada bulunduğum süre içinde yardımlarını esirgemedikleri ve güzel geçen her mesai saati için teŐekkürü bir borç bilirim. Ayrıca ENERLAB'da sağladığı olanaklar için hocam Doç. Dr. Mehmet SANKIR'a ve tez süresince yapmış olduğum optik ve yapısal karakterizasyonlarda ODTÜ Fizik Bölümü araştırma laboratuvarları imkânlarını paylaŐan sayın Prof. Dr. Mehmet PARLAK'a ve grubuna teşekkür ederim.

Ve tabiî ki ailem. Her zaman olduğu gibi bana inanan, güvenen ve maddi manevi hiçbir desteklerini esirgemeyen ailem. Ayrı Őehirlerde olsak da her an yanımdaymış gibi hissettirdiğiniz için ve bu desteğin asla tükenmeyeceğini her an bana hissettirdiğiniz için ve arada nefes aldığım limanım olduğunuz için sizlere minnettarım. İyi ki evladınızım.

## İÇİNDEKİLER

TEZ BİLDİRİMİ.....	iii
ÖZET.....	iv
ABSTRACT .....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER .....	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ .....	xiv
KISALTMALAR .....	xxiii
SEMBOL LİSTESİ.....	xxv
1. GİRİŞ .....	1
1.1. Motivasyon .....	6
1.2. Deneysel Yöntemler .....	7
1.2.1. RF Magnetron Saçtırma Tekniği.....	7
1.2.2. Yapısal Karakterizasyonlar .....	10
1.2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....	10
1.2.2.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDAX).....	11
1.2.2.3. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi (XRD).....	11
1.2.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) .....	12
1.2.2.5. Temas Açısı Ölçümleri.....	13
1.2.3. Optik Karakterizasyonlar .....	13
1.2.4. Elektriksel Karakterizasyonlar .....	14
1.2.4.1. Yüzey Direnci.....	14
1.2.4.2. Yığın Özdirenci .....	15
1.2.4.3. I-V Ölçümleri .....	15
1.2.4.4. Alternatif Akım Ölçümleri .....	17

2. MOLİBDEN İNCE FİLM ARKA KONTAKLARIN POLİİMİT ALTTAŞLARA KAPLANMASI VE CIS-CIGS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN OPTİMİZASYONU .....	19
2.1.1. Molibden İnce Film Kaplama .....	22
2.1.2. Mikrodalga Plazma Yüzey Modifikasyonu .....	22
2.1.3. Atmosferik Plazma Yüzey Modifikasyonu .....	23
2.2. Deneysel Sonuçlar .....	25
2.2.1. Mikrodalga Plazma Yüzey Modifikasyonu .....	26
2.2.2. Atmosferik Plazma Yüzey Modifikasyonu .....	32
3. BAKIR TABANLI KALKOPİRİT İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİNDE ALT KONTAK MOLİBDEN FİMLERİN P1 LAZER KAZIMA İŞLEMİ .....	43
3.1. Lazer Kaynağı .....	44
3.2. Deneysel Yöntemler .....	46
3.2.1. Optik mikroskopi .....	48
3.2.2. Ohm-metre Direnç Kontrolü .....	49
3.3. Deneysel Sonuçlar .....	49
3.3.1. Cam Alttaşlar .....	50
3.3.1.1. ns Atımlı Lazer Kazıma İşlemi .....	50
3.3.1.2. fs Atımlı Lazer Kazıma İşlemi .....	54
3.3.1.3. Mo Kazıma Eşik Değeri Tayini .....	58
3.3.2. Poliimit Alttaşlar .....	61
3.3.2.1. ns Atımlı Lazer Kazıma İşlemi .....	61
3.3.2.2. fs Atımlı Lazer Kazıma İşlemi .....	63
3.4. Tartışma .....	66
4. PASLANMAZ ÇELİK FOLYO ALTTAŞLAR İÇİN BARIYER TABAKA ÜRETİMİ VE CIS-CIGS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN FARKLI ARKA KONTAK DİZAYNLARI .....	69
4.1. Deneysel Yöntemler .....	71
4.1.1. Farklı Difüzyon Bariyer Tabakalar ve Güneş Gözesi Üretimi .....	72
4.1.2. Alümina Difüzyon Bariyer Tabakalar .....	74



4.1.3. CuInS <sub>2</sub> Soğurucu Tabakaya Uygulanan Farklı Tavlama İşlemlerinin Difüzyon Bariyer Tabakanın Rolüne ve Güneş Gözesi Performansına Etkisi .....	75
4.2. Deneysel Sonuçlar .....	77
4.2.1. Farklı Difüzyon Bariyer Tabakalar ve Güneş Gözesi Üretimi.....	77
4.2.2. Alümina Difüzyon Bariyer Tabakalar.....	84
4.2.3. CuInS <sub>2</sub> Soğurucu Tabakaya Uygulanan Farklı Tavlama İşlemlerinin Difüzyon Bariyer Tabakanın Rolüne ve Güneş Gözesi Performansına Etkisi .....	88
5. CIS-CIGS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN GEÇİRGEN İLETKEN OKSİT TABAKALARIN BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİMİZASYONU .....	99
5.1. Deneysel Yöntemler .....	102
5.1.1. Çinko Oksit (ZnO) Tabaka.....	102
5.1.2. Geleneksel Geçirgen İletken Oksit Tabakalar.....	103
5.1.3. AZO/metal/AZO Sandviç Yapılar ve Güneş Gözesi Üretimi.....	104
5.2. Deneysel Sonuçlar .....	106
5.2.1. Çinko Oksit (ZnO) Tabaka.....	107
5.2.2. Geleneksel Geçirgen İletken Oksit Tabakalar.....	112
5.2.3. AZO/metal/AZO Sandviç Yapılar .....	116
6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA .....	128
EK-A .....	132
KAYNAKLAR .....	134
ÖZGEÇMİŞ .....	150

## ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge		Sayfa
Çizelge 1.1.	Bükülebilir folyolar üzerine üretilen $\text{CuInS}_2\text{-CuInGaS}_2$ güneş gözelerinin bazı enstitü ve şirketlerce raporlanan verim değerleri.....	2
Çizelge 1.2.	Altaş olarak kullanılan bazı malzemelerin, aktif güneş pili katmanlarının ve bariyer tabakaların termal genleşme katsayıları.....	5
Çizelge 1.3.	RF saçtırma yöntemi ile altaşlarda oluşan etkiler.....	9
Çizelge 2.1.	Upilex® ve ticari poliimitlerin genel özellikleri.....	19
Çizelge 2.2.	MW plazma iyileştirme işlemi ve Mo filmlerin kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.).....	23
Çizelge 2.3.	Atmosferik plazma işlemi ve Mo ince filmlerin RF saçtırma yöntemiyle kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.).....	24
Çizelge 2.4.	Upilex® üzerine mikrodalga plazma uygulanan örneklerin temas açıları.....	27
Çizelge 2.5.	RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanan Mo ince filmlerin yüzey ve yığın dirençleri.....	28
Çizelge 2.6.	RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanan Mo ince filmlerin tavlama işlemleri sonrası yüzey direnç değerleri.....	30
Çizelge 2.7.	Upilex® üzerine atmosferik plazma uygulanan örneklerin	

	temas açıları.....	33
Çizelge 2.8.	RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanan Mo ince filmlerin tavlama işlemleri sonrası yüzey direnç değerleri.....	35
Çizelge 2.9.	Referans ve 10 s atmosferik plazma uygulanan örneklerin kristalit boyutu, mikro gerinim ve dislokasyon yoğunlukları.....	38
Çizelge 3.1.	Deneylerde kullanılan Yb-katkılı fiber lazerlerin özellikleri (FiberLAST).....	46
Çizelge 3.2.	Kazıma eşik enerji akısı tayini için kullanılan parametreler.....	60
Çizelge 4.1.	Farklı çelik folyoların termal genişleme katsayıları.....	70
Çizelge 4.2.	Soğuk haddelenmiş AISI 430 paslanmaz çelik folyoların temel özellikleri.....	72
Çizelge 4.3.	Farklı difüzyon bariyer tabakaların RF saçtırma yöntemiyle kaplama parametreleri.....	73
Çizelge 4.4.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> filmlerin kaplama parametreleri.....	75
Çizelge 4.5.	Paslanmaz çelik folyo üzerine üretilen CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakaların tavlama işlemi parametreleri.....	76
Çizelge 4.6.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakaların tavlama işlemi öncesi yığın dirençleri.....	80
Çizelge 4.7.	Farklı difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakaların tavlama işlemi öncesi ve sonrası yığın dirençleri.....	82
Çizelge 4.8.	Farklı difüzyon bariyer tabakalar için güneş gözesi aygıt parametreleri.....	84

Çizelge 4.9.	Alümina filmlerin kalınlık ve yığın direnç değerleri.....	84
Çizelge 4.10.	Farklı kalınlıklardaki Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> bariyer tabakalar için güneş gözesi aygıt parametreleri.....	88
Çizelge 4.11.	Referans farklı tavlama işlemleri uygulanan örneklerin kristalit boyutu ve dislokasyon yoğunlukları.....	91
Çizelge 4.12.	Farklı tavlama işlemleri uygulanan güneş gözelerinin aygıt parametreleri.....	95
Çizelge 4.13.	Seçilen güneş gözelerinin eşdeğer devre parametreleri.....	97
Çizelge 5.1.	Güneş gözelerinde kullanılan geçirgen iletken oksit tabakalar...	100
Çizelge 5.2.	ZnO ince filmlerin RF saçtırma yöntemiyle kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.)....	103
Çizelge 5.3.	AZO ince filmlerin RF saçtırma yöntemiyle kaplama parametreleri.....	104
Çizelge 5.4.	AZO/metal/AZO sandviç yapıların RF saçtırma yöntemiyle kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.).....	105
Çizelge 5.5.	ZnO örneklerin kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri.....	108
Çizelge 5.6.	ZnO örneklerin kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri.....	109
Çizelge 5.7.	ZnO-7 kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri....	111
Çizelge 5.8.	Al:ZnO örneklerin yüzey dirençleri.....	112

Çizelge 5.9.	Al:ZnO örneklerin kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri.....	114
Çizelge 5.10.	AZO/metal/AZO sandviç yapıların yüzey dirençleri.....	119
Çizelge 5.11.	Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapıların kalınlık, yüzey direnci, % geçirgenlik ve FOM değerleri.....	121
Çizelge 5.12.	Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapılar için güneş gözesi aygıt parametreleri.....	122
Çizelge 5.13.	Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapılar için eşdeğer devre parametreleri.....	125

## ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil		Sayfa
Şekil 1.1.	CuInS <sub>2</sub> /CuInGaS <sub>2</sub> güneş gözelerinin R2R üretimi.....	3
Şekil 1.2	Saçtırma prosesinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 1.3.	Vaksis Midas PVD sistemi a) iç dizayn ve b) şematik gösterimi.....	9
Şekil 1.4.	FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskobu.....	10
Şekil 1.5.	Panalytical, X'pert Pro MPD X-ışınımı spektroskopisi.....	12
Şekil 1.6.	Perkin Elmer UV-VIS Lambda 650S spektrofotometresi.....	14
Şekil 1.7.	Lucas Lab. S-302 4-nokta probunun a) görüntüsü ve b) şematik gösterimi.....	15
Şekil 1.8.	Karanlık ve aydınlık koşullarda ideal bir gözenin J-V karakteristiği.....	16
Şekil 1.9.	Lot- Oriel solar simülatör ve fiziksel kontak üzerinde aydınlatılmış örnek.....	17
Şekil 1.10.	Solartron AC ölçüm sistemi.....	18
Şekil 2.1.	Upilex®'in kimyasal yapısı.....	21
Şekil 2.2.	Vakum tutucu.....	25
Şekil 2.3.	Farklı mikrodalga güçleri uygulanan Upilex® alttaşların temas açısı değişimi.....	26

Şekil 2.4.	Uygulanan mikrodalga işlemi ile temas açısı ve adezyon iş değişimi.....	27
Şekil 2.5.	350 °C ısıtıl işlem uygulanmış örneklerin optik mikroskop görüntüleri.....	29
Şekil 2.6.	325 °C ısıtıl işlem uygulanmış örneklerin optik mikroskop görüntüleri.....	29
Şekil 2.7.	300 °C ısıtıl işlem uygulanmış örneklerin optik mikroskop görüntüleri.....	29
Şekil 2.8.	300 °C tavlama Mo filmlerin yüzey direncinin MW plazma işlemine göre değişimi.....	31
Şekil 2.9.	Enercon Dyne-A-Mite™ HP atmosferik plazma cihazı ve plazma uygulanan Upilex® alttaşın ıslanabilirliğini gösteren fotoğraf.....	32
Şekil 2.10.	Farklı atmosferik plazma süreleri uygulanan Upilex® alttaşların temas açısı değişimi.....	33
Şekil 2.11.	Uygulanan mikrodalga işlemi ile temas açısı ve adezyon iş değişimi.....	34
Şekil 2.12.	Bükülebilir Upilex® folyo üzerine kaplanan Mo arka kontak...	34
Şekil 2.13.	Farklı atmosferik plazma süreleri uygulanan Upilex® alttaşlara kaplanan Mo filmlerin tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri.....	36
Şekil 2.14.	Referans ve 10 s süreli atmosferik plazma uygulanan örneklerin tavlama öncesi ve sonrası X-ışını kırınımı.....	37

Şekil 2.15.	Mo/Upilex® ara yüzey tutunma incelemesi için yapılan çekme testi düzeneğın şematik gösterimi ve fotoğrafı.....	39
Şekil 2.16.	Belirlenen örnekler için yük-uzama grafiklerinden elde edilen yük değerleri.....	40
Şekil 2.17.	Upilex®/Mo/CuInS <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> /ZnO/AZO+Ag+AZO ince film güneş gözesinin a) fotoğrafı ve b) SEM kesit görüntüsü.....	41
Şekil 2.18.	200 °C alttaş sıcaklığında büyütölen Mo arka kontak üzerine üretilen CuInS <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> güneş gözesinin J-V karakteristiğı.....	42
Şekil 3.1.	P1, P2 ve P3 kazıma işlemlerinin şematik gösterimi.....	43
Şekil 3.2.	FiberLAST Nanomark ns atımlı lazer sistemin a) şematik gösterimi ve b) fotoğrafı, c) güç yükselticinin şematik gösterimi, ns lazer ışımının d) 2-boyutlu ve e) 3-boyutlu Gaussian profili, f) fiberin ara kesitinin şematik gösterimi.....	45
Şekil 3.3.	Ultrasonik banyonun kazıma işlemi sonrası etkisi.....	47
Şekil 3.4.	Nikon Eclipse LV100 optik mikroskop.....	48
Şekil 3.5.	Ohm-metre ölçümlerinde cam alttaşlar için kullanılan direnç kontrol örneğı.....	49
Şekil 3.6.	Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (10 W güç ve 100 kHz frekans değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri).....	51
Şekil 3.7.	Farklı frekanslarda yapılan P1 kazıma işlemleri (10 W güç ve 1500 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri)	52
Şekil 3.8.	Farklı güçlerde yapılan P1 kazıma işlemleri (70 kHz frekans ve 1500 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi	



	deneyleri).....	53
Şekil 3.9.	Farklı atım uzunluklarında yapılan P1 kazıma işlemleri (13 W güç,70 kHz frekans ve 1500 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri).....	53
Şekil 3.10.	Parametreleri 13 W güç, 1500 mm/s tarama hızı ve 70 kHz frekans olan örneğin 50x ve 100x büyütme ile optik mikroskop görüntüsü.....	54
Şekil 3.11.	Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (200 kHz frekans ve 860 nJ (0,17 W) güçte değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri).....	54
Şekil 3.12.	Farklı güçlerde yapılan P1 kazıma işlemleri (200 kHz frekans ve 1000 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri).....	55
Şekil 3.13.	(a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak 26,3 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve % 29 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak 10,2 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin optik mikroskop görüntüleri.....	56
Şekil 3.14.	(a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak 26,3 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve % 29 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak 10,2 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin SEM görüntüleri.....	57
Şekil 3.15.	(a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak 26,3 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve % 29 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak 10,2 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin optik profilometre görüntüleri (20x büyütme).....	57

Şekil 3.16.	Teorik % çakışma hesabının geometrik gösterimi.....	58
Şekil 3.17.	a) ns ve b) fs atımlı lazer sistemler için Mo film kazınan alan – uygulanan lazer enerji akısı grafikleri.....	60
Şekil 3.18.	Farklı güçlerde ve tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (70 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri).....	62
Şekil 3.19.	Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (6 W güç ve 70 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri).....	62
Şekil 3.20.	Farklı güçlerde ve tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (70 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri).....	63
Şekil 3.21.	Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (0,4 W güç ve 200 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri)..	64
Şekil 3.22.	Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (0,1 W güç ve 200 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri)..	64
Şekil 3.23.	(a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak 12,1 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve % -19 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak 5,1 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin optik mikroskop görüntüleri.....	65
Şekil 3.24.	(a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak 12,1 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve % -19 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak 5,1 J/cm <sup>2</sup> enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin SEM görüntüleri.....	66
Şekil 3.25.	ns atımlı lazer ile malzemenin etkileşiminin şematik gösterimi	67

Şekil 3.26.	fs atımlı lazer ile malzemenin etkileşiminin şematik gösterimi.	68
Şekil 4.1.	Farklı kalınlık ve çeşitlerdeki paslanmaz çelik folyoların yüzey SEM görüntüleri.....	69
Şekil 4.2.	a) AISI 304 (50µm), b) AISI 304 (75µm), c) AISI 316 (50µm) ve d) AISI 430 (100µm) folyoların 3-boyutlu AFM topografileri ve ortalama pürüzlülük değerleri.....	70
Şekil 4.3.	Farklı difüzyon bariyer tabakaların şematik gösterimi.....	74
Şekil 4.4.	Vaksis CVD-Handy/Tube hızlı ısıl tavlama fırını.....	76
Şekil 4.5.	300 °C sıcaklıkta referans Mo filmlerin üzerine spreylendirilme yöntemiyle kaplanan CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakalar.....	78
Şekil 4.6.	300 °C sıcaklıkta farklı difüzyon bariyer tabakaların üzerine spreylendirilme yöntemiyle kaplanan CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakalar	78
Şekil 4.7.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakalar.....	79
Şekil 4.8.	Farklı difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakalar ve CuInS <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> heteroeklemlerin fotoğrafları.....	80
Şekil 4.9.	Mo arka kontakların üzerine kaplanan CuInS <sub>2</sub> soğurucu tabakalar ve film formasyonu.....	81
Şekil 4.10.	Farklı difüzyon bariyer tabakaların üzerine üretilen güneş gözelerinin fotoğrafı ve şematik gösterimi.....	82
Şekil 4.11.	Farklı difüzyon bariyer tabakalar için güneş gözesi J-V karakteristiği.....	83

Şekil 4.12.	a) 200nm, b) 430nm ve c) 630nm kalınlıklara sahip RF saçtırma yöntemiyle AISI 430 folyolara kaplanan $Al_2O_3$ ince filmler.....	85
Şekil 4.13.	a) 200nm, b) 430nm ve c) 630nm kalınlıklardaki $Al_2O_3$ ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDAX analizleri yüzey direnci ve yığın direnci değerlerinin değişimi.....	86
Şekil 4.14.	Paslanmaz çelik ve $CuInS_2/Mo/Al_2O_3$ yapının X-ışını kırınımı	86
Şekil 4.15.	8 cm çapında folyo üzerine üretilen güneş gözelerinin üretim şeması.....	87
Şekil 4.16.	Farklı kalınlıklardaki $Al_2O_3$ bariyer tabakalar için güneş gözesi J-V karakteristiği.....	88
Şekil 4.17.	Tavlama işlemlerinin sıcaklık profili.....	89
Şekil 4.18.	Konvansiyonel tavlama sonrası $CuInS_2$ soğurucu tabakanın X-ışını kırınımı.....	90
Şekil 4.19.	Hızlı tavlama sonrası $CuInS_2$ soğurucu tabakanın X-ışını kırınımı.....	90
Şekil 4.20.	Farklı tavlama işlemleriyle soğurucu tabaka kristalit boyutunun değişimi.....	91
Şekil 4.21.	Paslanmaz çelik folyo üzerine üretilen $CuInS_2$ güneş gözelerinin SEM kesit görüntüleri: a) Güneş gözelerinin şematik gösterimi, b) $Mo/Al_2O_3/SS$ folyo, c) referans, 400 °C uygulanan d) CA ve g) RTA örnekler, 500 °C uygulanan e) CA ve h) RTA, 600 °C uygulanan f) CA ve i) RTA örnekler...	92
Şekil 4.22.	Bükülebilir paslanmaz çelik folyo üzerine üretilen $CuInS_2$	

	güneş gözeleri.....	93
Şekil 4.23.	Farklı tavlama işlemleri uygulanan güneş gözelerinin J-V karakteristiği.....	94
Şekil 4.24.	Konvansiyonel tavlama yapılan örneklerin Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre gösterimi.....	96
Şekil 5.1.	ENARLAB’da üretilen kalkopirit tabanlı ince film güneş gözесinin şematik gösterimi.....	106
Şekil 5.2.	ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafikleri.....	107
Şekil 5.3.	Soda kireç cam (ZnO-16), Mo kaplı cam (ZnO-17) ve Cu(In,Ga)S <sub>2</sub> /In <sub>2</sub> S <sub>3</sub> heteroeklem (ZnO-18) üzerine 60 W RF saçtırma gücünde 12 dk süreyle kaplanan ZnO örneklerin fotoğrafları.....	109
Şekil 5.4.	ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafikleri.....	110
Şekil 5.5.	ZnO-5 isimli örneğin X-ışını kırınımı.....	110
Şekil 5.6.	ZnO-7 isimli örneğin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafikleri.....	111
Şekil 5.7.	Al:ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafikleri.....	113
Şekil 5.8.	100 W güç ile 60 dk kaplanan Al:ZnO örneğin X-ışını kırınımı.....	113
Şekil 5.9.	Al:ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve $(\alpha hv)^2-hv$ grafikleri.....	113

	hv grafikleri.....	114
Şekil 5.10.	Soda kireç cam (AZO-23) ve Mo kaplı cam (AZO-25) üzerine 100W RF saçırma gücünde 60 dk süreyle 200 °C altta sıcaklığında büyütülen Al:ZnO örneklerin fotoğrafları ve AZO/ZnO/Mo SEM kesit görüntüsü.....	115
Şekil 5.11.	Çok ince Ag film kalınlığının iletim mekanizmasına etkisinin şematik gösterimi.....	116
Şekil 5.12.	Farklı metal ara katman içeren AZO/metal/AZO sandviç yapılar ve a)Ag, b) Cu ve c)Mo metal kalınlığı - % optik geçirgenlik (T) ilişkileri.....	117
Şekil 5.13.	Metal yapılar ve kalınlıklarına göre FOM değişimi.....	120
Şekil 5.14.	AZO/Ag/AZO örnek için SIMS grafiği.....	123
Şekil 5.15.	Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapılar için güneş gözesi J-V karakteristiği.....	123
Şekil 5.16.	Seçilen AZO/metal/AZO yapıların Nyquist grafiği.....	124
Şekil 5.17.	Seçilen AZO/metal/AZO yapıların Mott-Schottky grafikleri....	126

## **KISALTMALAR**

<b>Kısaltmalar</b>	<b>Açıklama</b>
<b>AC</b>	Alternatif akım
<b>AFM</b>	Atomik Kuvvet Mikroskobu
<b>AM</b>	Air Mass Standardı
<b>Ar&amp;Ge</b>	Araştırma ve Geliştirme
<b>a-Si</b>	Amorf Silisyum
<b>AZO</b>	Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
<b>CA</b>	Konvansiyonel Tavlama
<b>CuInGaS<sub>2</sub>/CIGS</b>	Bakır İndiyum Galyum Selenid
<b>CuInS<sub>2</sub>/CIS</b>	Bakır İndiyum Sülfür
<b>CTE</b>	Termal Genleşme Katsayısı
<b>CVD</b>	Kimyasal Buhar Depolama
<b>EDAX</b>	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi
<b>eV</b>	Elektron Volt
<b>FF</b>	Doluluk Faktörü
<b>FOM</b>	Figure of Merit
<b>fs</b>	Femtosaniye

<b>HAZ</b>	Heat Affected Zone (Isıdan Etkilenen Bölge)
<b>Hz</b>	Hertz
<b>JCPDS</b>	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
<b>MW</b>	Mikrodalga
<b>ns</b>	Nanosaniye
<b>PVD</b>	Fiziksel Buhar Depolama
<b>R2R</b>	Roll-to-roll (makaradan makaraya üretim)
<b>RF</b>	Radyo frekans
<b>RTA</b>	Hızlı Isıl Tavlama
<b>scm</b>	Standard Cubic Centimeters per Minute
<b>SD</b>	Standart Sapma
<b>SEM</b>	Taramalı Elektron Mikroskobu
<b>XPS</b>	X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
<b>XRD</b>	X-ışını Kırınımı Spektroskopisi



## SEMBOL LİSTESİ

Bu çalışmada kullanılmış olan simgeler açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

<i>Simgeler</i>	<b>Açıklama</b>
$\lambda$	Dalga Boyu
$\eta$	Bir Güne Hücresinin Verimi
$\rho$	Özdirenç
$\gamma_{ks}$	Katı-Sıvı Yüzey Gerilimi
$\gamma$	Elektron-Fonon Çiftleme
$\theta$	Bragg Açısı
$\pi$	Pi Sayısı
$C_e$	Elektron Isı Sığası
$C_i$	Örgü Isı Sığası
$k_e$	Elektron Termal İletkenliği
$R_{yığın}$	Yığın Direnci
$R_{yüzey}$	Yüzey Direnci
$e$	Bir Elektron Yüğü
$E_g$	Yasak Bölge Bant Aralıkları
$h\nu$	Foton Enerjisi
$J_m$	Maksimum Akım Yoğunluğu

$J_{sc}$	Kısa Devre Akımı Yoğunluğu
$J_{karanlık}$	Karanlık Devre Akım Yoğunluğu
$K$	Kelvin
$k_B$	Boltzman Sabiti
$N$	Yarıiletken Yapısında Elektron Yoğunluğu
$P$	Güneş Hücresi Yük Altında İken Ulaştığı Maksimum Güç Noktası
$R$	Elektriksel Direnç
$R_s$	Güneş Hücresinde Seri Direnç
$R_{sh}$	Güneş Hücresinde Paralel Direnç
$s$	4-Noktadan Ölçüm Tekniğinde Problar Arası Mesafe
$t$	İnce Filmlerin Kalınlığı
$T_e$	Elektron Sıcaklığı
$T_i$	Örgü Sıcaklığı
$\tau_e$	Elektron Soğuma Süresi
$\tau_l$	Lazer Atım Süresi
$\tau_i$	Örgü Isınma Süresi
$V_m$	Maksimum Gerilim
$V_{oc}$	Açık Devre Gerilimi
$\alpha$	Yarıiletkenin Absorbsyon Katsayısı
$\Omega$	Ohm

*$\alpha$*

Yunan Harfleri

*$\beta$*

*$\theta$*

*$\mu$*

*$\eta$*

## 1. GİRİŞ

1954 yılında ilk p-n eklem silisyum (Si) fotovoltaik aygıtlar raporlandığından günümüze değin fotovoltaik teknolojisi devrimsel gelişmeler göstermiştir [1]. a-Si:H, CdTe, CuInS<sub>2</sub> ve son zamanlarda Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> tabanlı güneş pili teknolojileri Ar&Ge ve üretim tekniklerinin geliştirilmesi alanlarında önemli konulardan biridir [1,2]. Hâlihazırda güneş pili piyasasının çok büyük bir kısmını cam alttaş kullanılarak yapılan Si tabanlı güneş pilleri oluşturmaktadır. Diğer yandan bakır-tabanlı ince film güneş gözeleri yüksek aygıt performansı, uzun vadede istikrarlı olmaları ve ucuz üretim olanakları ile öne çıkmaktadır. Cam alttaşlar üzerine üretilen bakır indiyum galyum sülfür-diselenid (CuInGaS<sub>2</sub>) güneş gözelerinde rekor verim değeri % 21,7 olarak raporlanmıştır [3].

Cam alttaşlar birçok özelliği ve ince film güneş göze üretim proseslerine dayanımları açısından en yaygın kullanılan malzemeler olsa da kırılğan ve rijit olmaları alternatif alttaş ihtiyacını ortaya çıkarmaktadır. Bu bağlamda cam alttaşlara göre daha hafif, taşınımı kolay olan bükülebilir alttaş son zamanlarda ince film güneş pili teknolojisinde öne çıkan konulardan biridir. Alternatif olarak polimer ve metal tabanlı alttaşların kullanımı üzerine çeşitli çalışma ve araştırmalar yapılmaktadır. Bu noktada ince film CuInS<sub>2</sub>/CuInGaS<sub>2</sub> güneş pillerinde kullanılan alttaşların bazı temel gereklilikleri sağlaması beklendiği söylenmelidir. Bu gereklilikler [1];

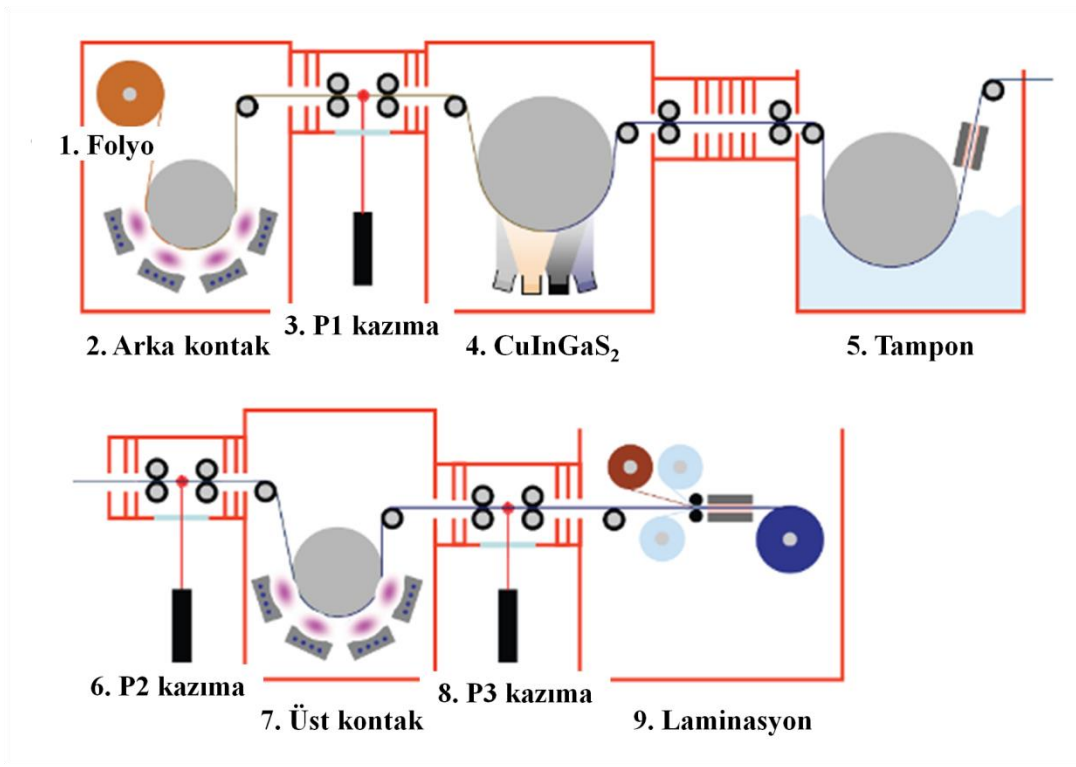
- Termal ve mekanik dayanım,
- Uygun termal genleşme katsayısına sahip olma,
- Proses süresince kimyasallar ile etkileşime girmeme,
- Neme karşı dayanıklılık,
- Yüzey pürüzsüzlüğünün yüksek olması,
- Kolay bulunabilme
- Düşük maliyetli olma şeklinde sıralanabilir.

Çizelge 1.1. Bükülebilir folyolar üzerine üretilen CuInS<sub>2</sub>-CuInGaS<sub>2</sub> güneş gözelerinin bazı enstitü ve şirketlerce raporlanan verim değerleri

Grup	CIS/CIGS kaplama tekniği	Alttaş*	Raporlanan en yüksek verim	Referans
<b>Şirketler</b>				
Ascent Solar	Çoklu-buharlaştırma	PI	% 14,1 % 11,7	[4]
Flisom	Çoklu-buharlaştırma	PI	% 20,4	[5]
Global Solar	Çoklu-buharlaştırma	SS	% 12,6 (modül)	[6]
MiaSolé	Saçtırma	SS	% 17,3 (göze) % 15,7 (modül)	[4,7]
Nanosolar	Vakumsuz ortamda baskı	Al	% 17,1 (göze) % 11,6 (modül)	[4]
Solarion	İyon-demet destekli çoklu-buharlaştırma	PI	% 13,4 (modül)	[4,8]
<b>Enstitüler</b>				
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)	Çoklu-buharlaştırma	PI	% 14,7	[9-12]
		Ti	% 17,4	
		ZrO <sub>2</sub>	% 17,7	
		SS	% 15,9 (modül)	
ETH Zurich		PI	% 14,1	[13-15]
		Al	% 6,6	
National Renewable Energy Laboratory (NREL)		SS	% 12,6	[16]
		SS	% 17,5	
Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA)	Çoklu-buharlaştırma	PI	% 20,4	[17,18]
		SS	% 17,7	
Zentrum fuer Sonnenenergie-und Wasserstoff-Forschung (ZSW)	Çoklu-buharlaştırma	PI	% 11,2	[19,20]
		Ti	% 14,2	
		SS	% 12,3	

\* Al: alüminyum, PI: poliimit, SS: paslanmaz çelik, Ti: titanyum, ZrO<sub>2</sub>: zirkonyum dioksit folyo

Çizelge 1.1.'de bükülebilir folyolar üzerine üretilen  $\text{CuInS}_2/\text{CuInGaS}_2$  ince film güneş gözelerinin ve modüllerinin verim değerleri özetlenmiştir. Bu çizelgede raporlanan yüksek verimlerin elde edilmesi alttaş seçimi ve güneş göze üretim teknolojisinin gelişimi ile mümkün olmaktadır. Laboratuvar boyutlarında bükülebilir alttaşlarda % 20'lere varan verimler elde edilmiştir. Endüstriyel boyutlarda üretim için alttaşların seri üretime uygun olmaları gerekmektedir. Bükülebilir folyolar üzerine seri üretime adapte edilebilen  $\text{CuInS}_2/\text{CuInGaS}_2$  güneş gözelerinin üretim şeması Şekil 1.1.'de gösterilmektedir.



Şekil 1.1.  $\text{CuInS}_2/\text{CuInGaS}_2$  güneş gözelerinin R2R üretimi [5]

Polimer tabanlı yüzeyler, bükülebilir güneş pili teknolojisinde çok önemli bir paya sahiptir. Gerek mekanik dayanımlarının yüksek olması gerek ucuz ve hafif olmaları, poliimimleri güneş pili uygulamaları için güçlü alttaş alternatifi haline getirmektedir. Bükülebilir  $\text{CuInS}_2/\text{CuInGaS}_2$  ince film güneş pilleri için yüksek proses sıcaklıklarında

daha yüksek verim elde edildiği bilinmektedir. Fakat polimer bükülebilir plastik alttaş kullanımı daha düşük proses sıcaklıklarını gerektirmektedir (<500°C) [21]. Polimer tabanlı yüzeylerin yüksek sıcaklıkların gerekli olduğu proseslere dayanımlarının düşük olmasından dolayı metal folyolar diğer bükülebilir alttaş adaylarıdır.

Birçok metal folyo bükülebilir güneş pilleri için güçlü adaylar olabilir. Molibden (Mo), alüminyum (Al), titanyum (Ti) ve bazı alaşım folyolar ve paslanmaz çelik folyolar (SS) dikkat çeken metal tabanlı alttaşlardır [22,23]. Metal folyoların en büyük avantajı 600 °C bulan proseslerde dahi yüksek mekanik ve termal dayanıma sahip olmalarıdır [23]. Al folyolar yüksek termal genleşme katsayısına sahiptir (Çizelge 1.2.) bu sebeple polimer tabanlı alttaşlarda yaşanan termal sorunlar ve bu alttaşlarda da yaşanabilir. Bu durumda daha dayanıklı paslanmaz çelik (düşük maliyet) ve Ti (hafif) folyolar en uygun adaylar gibi görünmektedir. Ti folyolar çoğu özelliği açısından güçlü adaylar olsalar da göreceli olarak pahalı olmalarından dolayı paslanmaz çelik folyolar bu noktada en avantajlı alternatifler olmaktadır. Diğer yandan paslanmaz çelik folyolar alttaş olarak kullanıldığında proses sırasında ve/veya sonrasında uygulanan tavlama/iyileştirme işlemleri istenmeyen safsızlıkların soğurucu tabakaya difüzyonuna sebep olmaktadır [23]. Bu durum aygıt verimini olumsuz yönde etkileyeceğinden araya bir bariyer tabaka üretilmelidir.

Şekil 1.1.'de görüldüğü gibi güneş gözelerinin seri üretiminde P1, P2 ve P3 kazıma işlemleri lazer ve/veya mekanik yöntemlerle yapılmaktadır. Geniş alanlarda akım kayıplarını engellemek için uygulanan P1, P2 ve P3 işlemlerinin de üretim sürecine adapte edilmesi gerekmektedir. P1 kazıma işlemi galvanik yalıtımı sağlamaktadır. Bu sebeple metal folyo alttaşların Mo arka kontak ile arasına kaplanacak olan bariyer tabakanın dielektrik bir malzeme olması gerekmektedir. Böylece alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) ve silikon oksit ( $SiO_x$ ) gibi yüksek dirençlere sahip malzemeler monolitik entegre hücreler için gerekli olan yalıtkanlığı da karşılamış olacaktır [23].

Bariyer tabakalar çeşitli kaplama yöntemleri ile büyütülmektedir.  $SiO_x$  ince filmler genellikle sol-gel yöntemi ile folyo yüzeyine büyütülmektedir oksit ve nitrat

tabakalardan oluşan ONO yapılar ya da sol-gel polimerik yapılar arasına  $Al_2O_3$  ile  $SiO_x$  aynı anda kaplanarak  $SiAl_xO_y$  gibi farklı varyasyonlarda filmler de elde edilmektedir [24,25].  $Al_2O_3$  filmler sprey piroliz, magnetron saçırma ve atomik tabaka biriktirme gibi yöntemler kullanılarak kaplanmaktadır [26-28]. Alümina filmler büyütülme sırasında altta sıcaklığına bağlı olarak farklı formlar oluşturmaktadır. Altta oda sıcaklığında tutulduğunda amorf yapı gösteren alümina filmler altta sıcaklığının 400–500°C bulunduğu durumlarda  $\gamma-Al_2O_3$  yapısında, daha yüksek sıcaklıklarda ise  $\alpha-Al_2O_3$  yapısında bulunmaktadır [29]. Genellikle difüzyon bariyer tabakası olarak kullanılan alümina filmler amorf yapı göstermektedir. Amorf fazdan dolayı artan ortalama serbest yol bariyer tabakalarda demir difüzyonunu azaltmaktadır [28].

Çizelge 1.2. Altta olarak kullanılan bazı malzemelerin, aktif güneş pili katmanlarının ve bariyer tabakaların termal genişleme katsayıları [23]

Malzeme	Termal Genleşme Katsayısı ( $10^{-6} K^{-1}$ )
Soda kireç cam	9
Upilex®	12-24
Kapton®	17
Ni-Fe alaşım folyo	5-11
Ti folyo	8,6
Al folyo	23-24
Cr-paslanmaz çelik folyo	10-11
Paslanmaz çelik folyo	11-17
Mo	4,8–5,9
CuInS <sub>2</sub>	11,2-11,4 / 7,9-8,6
ZnO	4,75 / 2,9
SiO <sub>x</sub>	1-9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6-8



## 1.1. Motivasyon

Enerji ihtiyacının her geçen gün arttığı günümüz dünyasında alternatif enerji kaynaklarının önemi gittikçe ön plana çıkmaktadır. Güneş, temiz ve masrafsız bir enerji kaynağı olduğundan güneş pilleri teknolojisinin de ilerlemesiyle sürdürülebilir enerji teknolojisinde önemli bir paya sahiptir. Bu kaynaktan verimli bir şekilde faydalanabilmek için güneş pilinin kalitesinin yüksek olması gerekmektedir. Kaliteyi belirleyen faktörler içinde altta seçimi proses teknolojisinden sonra önem sırasında ikinci sıradadır denebilir. Soda kireç cam birçok özelliği ile en uygun altta malzemedir, hatta 30µm'a kadar varan kalınlıklara kadar ince camlar var olduğundan daha hafif güneş panellerinin üretimi de söz konusudur. Ancak camın aşırı kırılma ve rijit yapıda olması alternatif malzeme seçimini gerektirmektedir. Metal folyoların ve polimerlerin en önemli adaylar olduğundan bahsedilmiştir. Poliimit ailesinden termal dayanımı en yüksek olan Upilex® ile mekanik ve termal dayanımları ve termal genleşme katsayısı güneş pili katmanları ile daha uyumlu olan paslanmaz çelik folyolar (Çizelge 1.2.) altta olarak kullanılmıştır. Fakat çelik folyoların üretim koşullarından dolayı yüzey pürüzsüzlüğünün polimerler kadar iyi olması beklenmemektedir. Bu sebeple yüzeyleri cilalanmalı ya da düzleme tabakası kaplanmalıdır [23]. Ayrıca bir önceki bölümde bahsedildiği gibi monolitik entegrasyon ve difüzyon bariyer tabaka olarak da yalıtkan malzemelerin arka kontak ile çelik folyo arasında yer alması gerekliliği metal folyoların kullanımını sınırlamaktadır.

Ticari olarak üretilen güneş pillerinin büyük bir çoğunluğu vakum biriktirme yöntemleri ile yapılmaktadır. Ancak bu üretim yöntemlerinin yüksek maliyetlerinden dolayı son yıllarda solüsyon tabanlı üretim yöntemleri ön plana çıkmıştır. Sprey piroliz yöntemi ise solüsyon tabanlı kaplama teknikleri içinde geniş alanlara kolayca kaplama olanağı sağlaması ve oldukça az miktarda solüsyon kullanması ile dikkat çekmektedir. Atmosferik ortamda film kaplama olanağı sağlayan bu teknik ile güneş pili uygulamalarında da kullanılmaktadır [30-32]. Böylece maliyet açısından vakum

cihazlarına göre daha avantajlıdır. Sprey piroliz yöntemi ile elde edilen soğurucu tabakaların kristalitlerinin nm boyutlarında olduğu bilinmektedir. Bu sebeple sprej piroliz üretim tekniğı ile elde edilen filmlere sonrasında tavlama/iyileştirme işlemleri uygulanmalıdır. Çizelge 1.1.'de görüldüğü gibi literatürde bükülebilir folyoların üzerine genel olarak çoklu-evaporasyon yöntemi ile üretilen Cu-tabanlı ince film güneş gözeleri raporlanmıştır. Sprej piroliz yöntemi bükülebilir güneş gözlerinin üretiminde bazı zorlukları da yanında getirmektedir.

Bu tezin temel motivasyonu çok daha hafif ve birçok avantaja sahip bükülebilir folyoların ultrasonik darbe başlıklı sprej piroliz yöntemiyle üretilen  $\text{CuInS}_2/\text{CuInGaS}_2$  güneş gözeleri için kullanımı ve farklı folyolar için arka kontak optimizasyonudur. Bunların yanı sıra monolitik entegre güneş gözeleri için uygulanan lazer kazıma işlemlerinden P1 kazıma işleminin optimizasyonu ile arka kontaklar seri üretime adapte edilmiştir. Geçirgen iletken oksitlerin ekstra iyileştirme işlemleri olmadan ve sprej piroliz yöntemiyle üretilen ince film güneş gözelerinde heteroeklemi deforme etmeden kullanılabilmesi için TCO/metal/TCO sandviç yapıların oda sıcaklığında düşük magnetron saçtırma güçlerinde kaplanması ve optimizasyonu da bu tez kapsamında çalışılan bir diğer konudur. Sonuç olarak bükülebilir güneş gözeleri için arka ve geçirgen üst kontaklar ile bariyer tabakalar bu tez kapsamında çalışılmış ve güneş gözesi aygıt performansına etkileri incelenmiştir.

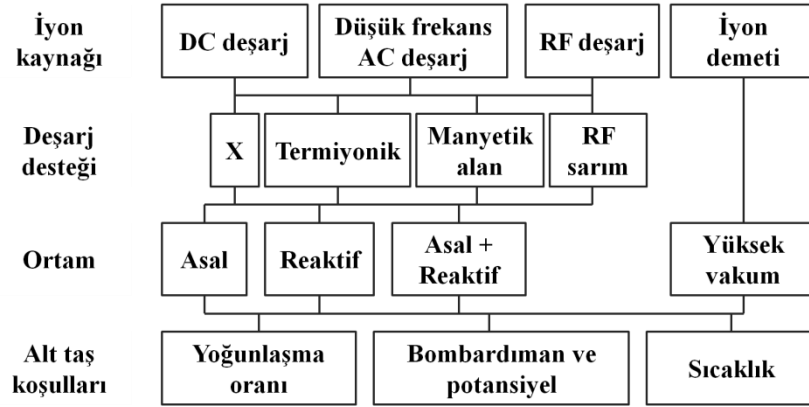
## **1.2. Deneysel Yöntemler**

### **1.2.1. RF Magnetron Saçtırma Tekniğı**

Tez kapsamında arka kontaklar, alümina bariyer tabakalar ve geçirgen iletken oksitlerin üretiminde radyo frekans (RF) magnetron saçtırma tekniğı kullanılmıştır. Bu yöntem yüksek vakum ortamında ince filmlerin üretiminde kullanılan en yaygın yöntemlerdendir. Saçtırma yöntemi çeşitli tekniklerle elde edilebilir (Şekil 1.2.). En çok RF ve DC saçtırma yöntemleri kullanılmaktadır. Genel olarak metal hedefler için DC

ve/veya RF kaynak kullanılırken seramik hedefler için deşarjının devamı için RF voltaj kullanılmaktadır. Argon (Ar) gibi asal gazlar plazma oluşumunda taşıyıcı gaz olarak kullanılmakla birlikte O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> gibi reaktif gazlar da farklı kaplamalar için kullanılabilir.

RF magnetron saçırma tekniğinin çalışma prensibi temel olarak plazma da oluşan pozitif iyonların elektriksel alan ile ivmelendirilerek negatif yüklenmiş hedeflere çarparak atom koparması olarak anlatılabilir. Bu iyonlar birkaç yüz ile bin eV arası bir potansiyel ile ivmelenmektedir. Böylece negatif yüklü hedefe gerekli büyüklükte kuvvet ile çarpan iyonlar hedeften atomların koparılmasına sebep olarak alttaş üzerinde birikmesini sağlamaktadır.



Şekil 1.2. Saçırma prosesinin şematik gösterimi [33]

Basınç, güç, süre, gaz akışı gibi parametreleri değiştirerek filmlerin özellikleri kontrol edilebilmektedir. Vakum ortamına dayanıklı her çeşit alttaş üzerine bu yöntem ile film kaplama olanağı vardır. Diğer yandan RF magnetron saçırma yönteminde alttaşlarda oluşabilecek üç farklı durumdan bahsedilir ve bunlar Vossen tarafından özetlenmiştir (Çizelge 1.3.). Bu durumlar filmlerin özelliklerini değiştirebilmektedir. Bu sebeple bu etkileri anlamak üretilen filmin özelliklerini kontrol etmede önemlidir.

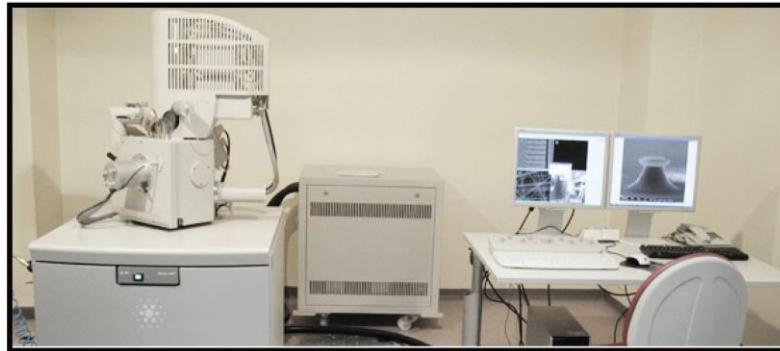


Tez çalışmalarında Vaksis Midas PVD MT/2M2T sistemi kullanılmıştır. Şekil 1.3.'de sistemin içi ve şematik gösterimi görülmektedir. Sistem yaklaşık  $1 \times 10^{-6}$  Torr basınçlara kadar düşmektedir. Sistemde 2'şer adet RF magnetron (13,56 MHz) ve termal buharlaştırma kaynakları ile birlikte mikrodalga kaynağı da mevcuttur. Kuvars Kristal Osilatör ile proses esnasında filmlerin kalınlık ölçümü kontrol edilebilmektedir. Ayrıca alttaşı yüksek sıcaklıklara ısıtmak da bu sistemde olanaklıdır. Filmlerin kaplanma yönü aşağıdan yukarıya olacak şeklindedir.

## 1.2.2. Yapısal Karakterizasyonlar

### 1.2.2.1. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)

Elde edilen Mo arka kontakların ve P1 kazıma sonrası işlemlerin kalitesini incelemek amaçlı görüntülenmesi ve güneş gözelerinin kesit görüntüleri ile filmlerin kalınlık ölçümleri SEM kullanılarak yapılmıştır. SEM görüntüleme işlemi  $3 \mu\text{m}$ 'lik çaptaki elektron demetinin 10-15 kV'da örneklerin yüzeyine düşürülmesi ve buradan elde edilen ikincil elektronların detektörde toplanması ile elde edilmiştir. Görüntülemeden önce örnekler daha kaliteli bir görüntü alabilmek için 5 nm Au-Pd alaşımı ince bir film ile saçırma tekniği kullanılarak kaplanmıştır.



Şekil 1.4. FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskobu

Elde edilen filmlerin kalınlıkları ise ara kesit SEM görüntüleri ile belirlenmiştir. Cam ve bükülebilir poliimit ve AISI 430 çelik folyo alttaşlar üzerine kaplanan filmleri alttaşın uygun geometride kırılması sonucu deforme olmadan kesit görüntüsü sağlamaktadır. Poliimit alttaşlarda sıvı azot kırma işleminde kullanılırken paslanmaz çelik folyolarda önceden ns atımlı lazer ile arkadan çentik atılan alttaşlar bükülerek kırılmıştır. Kalınlık tayininde ölçümlerin en yakın değerlerinin ortalaması alınmıştır. Şekil 1.4.'de görülen FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskobu ölçümlerde kullanılmıştır.

### **1.2.2.2. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDAX)**

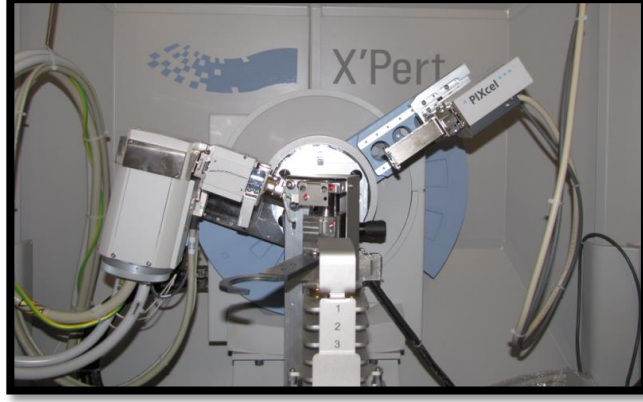
EDAX metodu ile alümina filmlerin elementsel yapısı incelenmiştir. Yöntemin çalışma prensibi örnek üzerine X-ışını düşürülerek temel enerji seviyelerinde bulunan atomların çekirdeğe bağlı iç enerji seviyelerinden birisinden elektron koparılmasına dayanır. Koparılan elektronun yerine bir üst enerji seviyesinden boşlatılmış seviyeye geçen elektron bir X-ışınımı yayar. Detektörde toplanan bu ışınlar ile EDAX verileri elde edilmiş olur. İki enerji seviyesi arasındaki enerji farkının her element için bir kimlik olduğu bilinmektedir. Böylece yapıdaki elementler hakkında bilgi edinilmiş olur. Ölçümler için FEI, Quanta 200 FEG taramalı elektron mikroskobuna entegre edilmiş EDAX Genesis sistemi kullanılarak 3 µm elektron demet çapı ile 5 kV hızlandırma voltajında yapılmıştır.

### **1.2.2.3. X-Işını Kırınımı Spektroskopisi (XRD)**

X-ışını kırınımı profili Bragg yasası (Denklem 1.1) prensibine dayanarak elde edilir:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1.1)$$

Burada;  $\theta$  Bragg açısı,  $n$  spektrum sabiti ve  $\lambda$  ise X-ışınının dalga boyudur. X-ışını ölçümleri  $\text{Cu}_{K\alpha}$  ( $\lambda=1.542\text{\AA}$ ) ışınımı kullanılarak Panalytical, X'pert Pro MPD X-ışın spektroskopisi kullanılarak yapılmıştır (Şekil 1.5.). Ölçümler  $2\theta = 20-80^\circ$  aralığında dakikada 2 derece tarama hızı ile gerçekleştirilmiştir.



Şekil 1.5. Panalytical, X'pert Pro MPD X-ışınımı spektroskopisi

#### 1.2.2.4. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu, atomik boyutlara kadar sivriltilmiş bir uç yardımıyla, yüzeyin yüksek çözünürlükte üç boyutlu görüntülenmesini sağlamaktadır. Yüzey ile uç arasında oluşan etkileşimler (Van der Waals kuvvetleri, elektrostatik kuvvet, manyetik kuvvet, vb.) cantileverin hareket etmesine neden olur. Cantileverin ucuna gönderilen laser ışınları her bir harekette farklı yönde yansyarak fotodiyotlara ulaşır. Böylece yüksek çözünürlüklerde üç boyutlu görüntüleme sağlanmış olur. Farklı çeşitleri ve adapte edilebilen uçları ile AFM yardımıyla birçok malzemenin çeşitli özellikleri saptanabilmektedir. Bu tez kapsamında paslanmaz çelik folyoların yüzey pürüzlülüğünü incelemek için atomik kuvvet mikroskobu (Nanomagnetics Instruments) kullanılarak yüzey morfolojisi incelenmiştir.  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 'lik alanlarda farklı çelik folyo numuneler için yüzey morfolojileri incelenmiş ve ortalama yüzey pürüzlülüğü elde edilmiştir. Ortalama

yüzey pürüzlülüğü ile hangi çelik folyo çeşidinin kullanılacağına diğer özelliklerine de bakılarak karar verilmiştir.

#### **1.2.2.5. Temas Açısı Ölçümleri**

Temas açısı ölçümleri suyun bir malzemenin yüzeyindeki davranışını incelemek amaçlı kullanılan en yaygın ölçüm metodlarından biridir. Bir yüzeye bir damla sıvı bırakılmasıyla sıvının hava ile arasındaki ince duvarın oluşturduğu açı ölçülerek bu davranış incelenmektedir. Sıvı sevmeyen yüzeyler, damlacığın yüzeyde dağılmasını engelleyerek daha yuvarlak olmasına yani daha büyük açılar oluşturmaya sebep olmaktadır. İslanabilirlik ise bu açının çok daha düşük değerler almasıyla sağlanmaktadır. Dataphysics OCA30 temas açısı sistemi Upilex® alttaşların yüzeylerinin ıslanabilirliğini incelemek amaçlı kullanılmıştır. Mikroldalga ve atmosferik plazma işlemlerinden sonra Upilex® alttaşların ıslanabilirliği incelenmiştir.

#### **1.2.3. Optik Karakterizasyonlar**

Cam alttaşlar üzerine RF magnetron saçırma tekniği ile elde edilen filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri oda sıcaklığında Perkin Elmer UV-VIS Lambda 650S spektrofotometresi kullanılarak 250-800 nm dalga boyları aralığında yapılmıştır. Bu yöntem ile filmlerin yasak bölge bant aralıkları ve görünür bölgede ışığı ne kadar geçirdiği incelenmiştir.





Şekil 1.6. Perkin Elmer UV-VIS Lambda 650S spektrofotometresi

## 1.2.4. Elektriksel Karakterizasyonlar

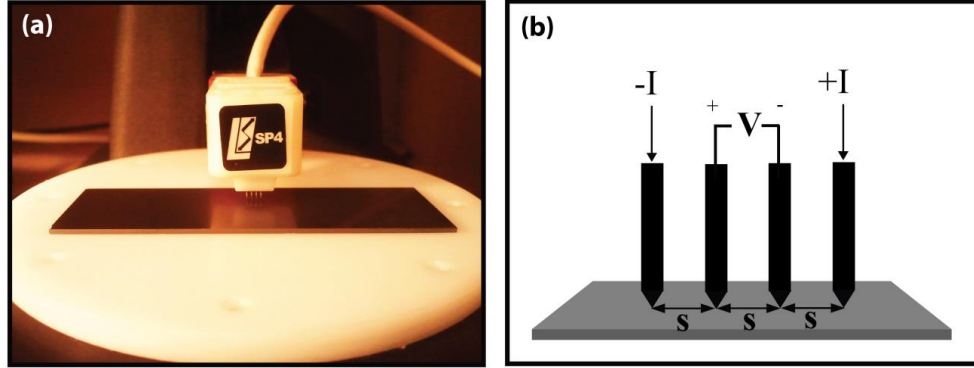
### 1.2.4.1. Yüzey Direnci

Malzemelerin yüzey dirençlerini ölçmek amacıyla kullanılan 4-nokta prob ölçüm yönteminde yüksek iletkenliğe sahip dört adet prob aralarında  $s$  kadar mesafe olacak şekilde malzemenin yüzeyine dokundurulur. Bu yöntemde filmin kalınlığının  $s$  mesafesinden sonsuz küçük olduğu kabul edilmektedir. Şekil 1.7.'de 4-nokta prob ölçüm sisteminin fotoğrafı ve şematik gösterimi verilmiştir. Şematik gösterimde (+) ve (-) noktaları akım uygulanan dış proble göstermektedir. Bu durumda kalınlığına göre sonsuz uzunlukta kabul edilen yüzey için içeride kalan iki nokta arasındaki potansiyel değeri bütün proble arasındaki mesafeler eşit olduğu varsayılır. Yüzey direnci elde edilen akım gerilim değerlerine bağlı olarak denklem (1.2)'de verilmiştir:

$$R_{yüzey} = \frac{V}{I} 4,5324... \quad (1.2)$$

Mo arka kontaklar ve geçirgen iletken oksitlerin yüzey dirençleri Lucas Lab. S-302 4-nokta prob sistemi kullanılarak ölçülmüştür. 4-nokta prob sistemi Keithley 2400 I-V

Sourcemeter bağlanarak akım uygulanarak gerilim değerleri de yine aynı cihaz ile ölçülmüştür.



Şekil 1.7. Lucas Lab. S-302 4-nokta probunun a) görüntüsü ve b) şematik gösterimi

#### 1.2.4.2. Yığın Özdirenci

İletken alttaşlar üzerine kaplanan alümina ve geçirgen iletken oksit filmlerin yığın dirençleri 2-noktadan ölçüm metodu ile fiziksel kontak yardımıyla yapılmıştır. Filmlerin özdirençleri şu denklem ile hesaplanmıştır:

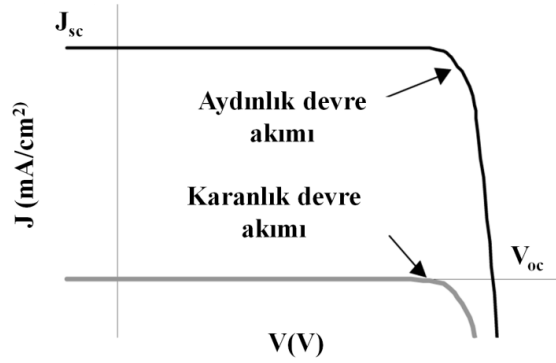
$$\rho_{yığın} = \frac{RA}{l} \quad (1.3)$$

Burada;  $\rho$  özdirenç ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ),  $R$  direnç ( $\Omega$ ),  $A$  fiziksel probun alanı ve  $l$  filmin kalınlığıdır (cm).  $\rho$  değeri tez kapsamında  $R_{yığın}$  olarak gösterilmiştir.

#### 1.2.4.3. I-V Ölçümleri

Üretilen güneş gözelerinin aygıt performanslarını incelemek amaçlı karanlık ve aydınlık ortamlarda I-V ölçümleri alınmıştır. Karanlık ve aydınlık koşullarda ideal bir diyotun J-V karakteristiği Şekil 1.8.'de gösterilmiştir. Karanlık ortamda uygulanan gerilim ile elde

edilen ters akım karanlık devre akımı olarak adlandırılır ve aygıtın diyot özelliği ile ilgili bilgi vermektedir. Devre üzerinden hiç akım geçmediği durumda üretilen gerilim açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) olarak adlandırılır.  $V_{oc}$  bir güneş hücresinin üretebileceği maksimum gerilimdir. Şekli 1.8.'de görüldüğü üzere potansiyelin sıfır olduğu andaki akım yoğunluğu ise kısa devre akım yoğunluğudur ( $J_{sc}$ ).



Şekil 1.8. Karanlık ve aydınlık koşullarda ideal bir gözenin J-V karakteristiği [16]

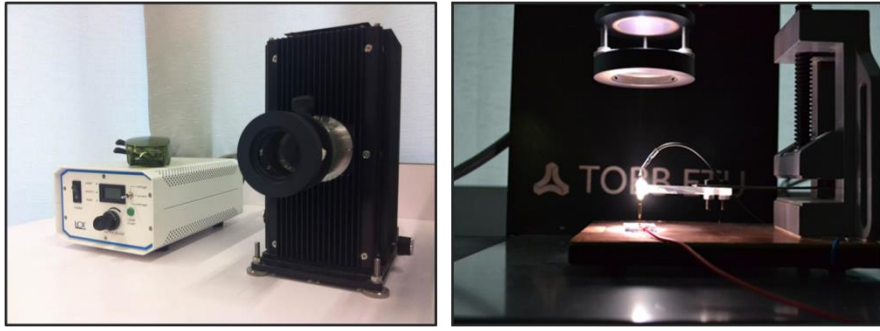
Şekil 1.8'de gösterildiği gibi J-V grafiği pozitif yönlü ise bu aygıtın 0 ile  $V_{oc}$  arasındaki gerilimlerde güç ürettiği yorumu yapılabilmektedir. Verim hesabında I-V grafiklerinden elde edilen veriler kullanılır. Gücün en yüksek değeri aldığı nokta  $V_{max}$  ve  $J_{max}$  değerlerinde gerçekleşir. Doluluk faktörü şu şekilde hesaplanmaktadır ve ideal aygıtlarda bu değer grafiğin kareliğini göstermektedir:

$$FF = \frac{J_{max} \cdot V_{max}}{J_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (1.4)$$

Bir güneş hücresinin verimi, çalışma noktasında elde edilen güç yoğunluğunun gelen ışık şiddetinin güç yoğunluğuna ( $P_i$ ) oranıdır:

$$\eta = \frac{J_m \cdot V_m}{P_i} = \frac{V_{oc} \cdot J_{sc} \cdot FF}{P_i} \quad (1.5)$$

$J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ ,  $FF$  ve  $\eta$  sırasıyla kısa devre akım yoğunluğu, açık devre gerilimi, doluluk oranı ve verim değerlerini göstermektedir. Güneş gözelerinde kontaklardan ve aygıt içindeki yığın dirençlerden kaynaklı kayıplar olmakla birlikte eklemde oluşan sorunlarda verimin düşmesine sebep olmaktadır. Verimli güneş hücreleri elde etmek için seri direnç  $R_s$  mümkün olduğu kadar küçük ve  $R_{sh}$  mümkün olduğu kadar yüksek bir değerde olmalıdır.



Şekil 1.9. Lot- Oriel solar simülator ve fiziksel kontak üzerinde aydınlatılmış örnek

#### 1.2.4.4. Alternatif Akım Ölçümleri

Üretilen aygıtların alternatif akım iletkenlikleri Solartron SI 1260 Empedans/Kazanç-Faz Analizörü ve SI 1287 Elektrokimyasal Arayüz cihazlar yardımıyla ölçülmüştür (Şekil 1.10.). Frekans bağımlı ölçümlerden elde edilen veriler ile Nyquist ve Mott-Schottky grafikleri elde edilebilmektedir. Empedans verileri ile güneş gözelerinin eş değer devreleri ve devre parametreleri elde edilebildiği gibi  $1/C^2$ -V grafikleri ile güneş gözelerinin düz bant gerilimi ve temel yük taşıyıcı yoğunluğu gibi önemli parametreler elde edilmektedir. Çalışmada analiz ve uygun eğri hesaplamaları Z-View (Scribner Associates) yazılımı ile yapılmıştır.



Şekil 1.10. Solatron AC ölçüm sistemi

## 2. MOLİBDEN İNCE FİLM ARKA KONTAKLARIN POLİİMIT ALTTAŞLARA KAPLANMASI VE CIS-CIGS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN OPTİMİZASYONU

Güneş pili uygulamalarında cam alttaşa alternatif olarak polimer tabanlı ve metal tabanlı alttaşların kullanımı ile ilgili motivasyonlar Bölüm 1.'de anlatılmıştır. Bu bölümde özellikle,  $\text{CuInS}_2$  ve  $\text{Cu(InGa)S}_2$  ince film güneş pillerinde kullanılan alttaşların bazı temel özellikleri verilmiştir. Kapton® ve özellikle Upilex® mekanik dayanımlarının yüksek olmasından dolayı alttaş seçiminde bükülebilir yüzeyler arasında öne çıkan adaylardır. Hâlihazırda endüstriyel olarak polimer tabanlı alttaş üzerine ince film güneş pilleri üretilmektedir ve pazarda yerlerini almışlardır [34,35]. Çizelge 2.1.'de bu tez kapsamında kullanılan 125µm kalınlığındaki Upilex®-S folyoların genel özellikleri özetlenmiştir.

Çizelge 2.1. Upilex® ve ticari poliimitlerin genel özellikleri [36]

Özellik	Upilex®-S	Ticari Poliimit
Yoğunluk ( $\text{g/cm}^3$ )	1,47	1,42
Gerilme Direnci (MPa)	520	173
Uzama (%)	42	70
Gerilme Modülü (MPa)	9120	2961
Organik Çözücülere Dayanım	Mükemmel	Mükemmel
Güçlü Asitlere Dayanım	İyi	Kötü
Dielektrik sabiti	3,50	3,50

Düşük direnç ve yüksek erime sıcaklığına sahip olan molibden (Mo),  $\text{CuInS}_2$  ve  $\text{Cu(InGa)S}_2$  yarıiletkenler ile omik kontak yapmasından dolayı, arka kontak olarak kullanılmaktadır. Mo filmlerin bükülebilir poliimit alttaşlara arka kontak uygulaması bu

bölümün kapsamında çalışılmıştır. Arka kontak tasarımının bükülebilir poliimit alttaşlar ve  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabaka özellikleri ile uyumlu olması gerekmektedir. Yüksek proses sıcaklıklarına dayanımı, indiyum (In) ve bakır (Cu) ile alaşım oluşturmaya olan direnci ve  $\text{CuInS}_2$  ile kontak oluştururken düşük elektriksel dirence sahip olması Mo filmleri  $\text{CuInS}_2$ - $\text{Cu(InGa)S}_2$  güneş pillerinde en güçlü arka kontak adayı haline getirmektedir [37]. Diğer yandan Mo arka kontakların şu özellikleri sağlaması beklenmektedir [38]:

- İletkenlik: Laboratuar boyutlarındaki güneş gözeleri için  $<0,4 \Omega/\square$  olması gerekirken bu değer modüllerde  $<1 \Omega/\square$  olması beklenmektedir.
- Artık gerilme: Stres filmlerde çatlamalara ve özellikle poliimit folyolarda eğilip bükülmelere ve alttaşın deformasyonuna sebep olmaktadır. Termal stres özellikle yüksek sıcaklıklarda kaplanan soğurucu tabakaların prosesi sırasında önemli bir konu haline gelmektedir ve malzeme seçimi ile optimize edilebilir.
- Ara yüzey oluşumu: Soğurucu tabakalar büyütülürken selenizasyon işlemi sırasında Mo filmin bir kısmı  $\text{MoSe}_2$  dönmektedir ki bu form soğurucu tabaka ile arka kontak arasında yarı-omik ara yüzey oluşumuna sebep olmaktadır. Bu sebeple Mo arka kontakların üstünde çok ince bir katman daha Mo film büyütülmelidir.
- Kararlılık: İstenmeyen atomlar için kullanılan difüzyon bariyer tabakalar örneğin nitratlar Mo arka kontakların neme ya da diğer çevresel faktörlere karşı kararlılığını arttırmada kullanılabilir. Ayrıca soğurucu tabakaya istenmeyen atomların difüz olmalarını da güneş göze üretimi ve aygıt ömrü boyunca engelleyebilir.

Bu özelliklerin sağlanması Mo filmlerin kalitesini artırırken kalkopirit ince film güneş gözelerinin performansını da iyileştirmektedir [39,40].

Bu bölümde Mo arka kontakların Upilex® folyolar üzerine kaplanması ve  $\text{CuInS}_2$  ince film güneş göze üretim koşulları için optimizasyonu çalışılmıştır. Mo arka kontaklar RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplansa da genel olarak DC saçtırma yöntemiyle alttaş ısıtılarak kaplanırlar [37,39,41]. RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanan Mo





### **2.1.1. Molibden İnce Film Kaplama**

Bu tez kapsamında Mo arka kontaklar spreylendirilme yöntemiyle  $\text{CuInS}_2$  ince film güneş gözelerinin poliimit alttaşlar üzerine üretimi için optimize edilmiştir. Çalışma kapsamında bütün Mo filmler Vaksis Midas PVD MT/2M2T sistemi kullanılarak RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanmıştır. Deneylerimizde kullanılan folyoların temel özellikleri Çizelge 2.1.'de özetlenmiştir. Mo/Upilex® ara yüzey özelliklerini geliştirmek ve Mo filmlerin elektriksel özelliklerini iyileştirmek amaçlı Upilex® yüzey modifikasyonu çalışılmıştır.

### **2.1.2. Mikrodalga Plazma Yüzey Modifikasyonu**

Öncelikli olarak Mo filmlerin Upilex® üzerine tutunma özelliğini artırma amaçlı mikrodalga plazma iyileştirme işlemi uygulanmıştır. Vaksis Midas PVD sistemine entegre edilen mikrodalga sistemi ile yüksek vakum ortamında ( $10^{-6}$  Torr civarı) sabit 44,5 sccm Ar gazı akışı sağlanarak Upilex® alttaşların yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Farklı güç sürelerinde uygulanan mikrodalga (MW) plazma işleminde kullanılan parametreler Mo kaplama işlemi ile birlikte Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir. En yüksek 1300 W güç uygulanabilen MW sisteminde daha yüksek güç ve sürelere alttaşı deforme etmemek için çikılmamıştır.

Çizelge 2.2. MW plazma iyileştirme işlemi ve Mo filmlerin kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.)

Numune	Kazan Basıncı (Torr)	MW güç (W)	MW süresi (s)	Kaplama süresi (dk)
Mo-1			1	
Mo-2		975	5	
Mo-3			10	
Mo-4			30	
Mo-5	8 x 10 <sup>-6</sup>		5	15
Mo-6		650	10	
Mo-7			30	
Mo-8			30	
Mo-9		370	45	
Mo-10			60	

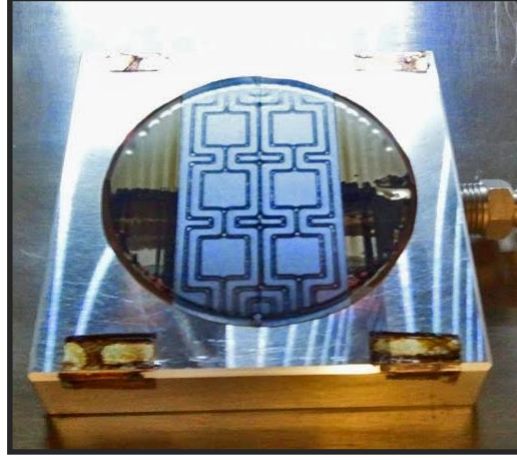
### 2.1.3. Atmosferik Plazma Yüzey Modifikasyonu

Argon (Ar) ortamında mikrodalga plazma çalışıldıktan sonra Enercon Dyne-A-Mite™ HP atmosferik plazma cihazı ile Upilex® folyoların üzerine yüzey modifikasyonu yapılmıştır. Upilex® alttaş ve plazma üreticinin kafası arasındaki mesafe sabit tutularak farklı plazma süreleri uygulanmıştır. Tek ve çift tabaka olarak kaplanan filmlerin elektriksel, yapısal özellikleri incelenmiştir. Çizelge 2.3.'de yapılan atmosferik plazma işleminin ve Mo filmlerin kaplama parametreleri özetlenmiştir. 5 x 10<sup>-6</sup> Torr kazan basıncında ve 45 sccm sabit Ar akışı ile kaplamalar yapılmıştır. Bu örnekler içinden seçilen en iyi örnek alttaş ısıtılarak kaplanmış ve elektriksel özelliklerindeki değişim incelenmiştir.

Çizelge 2.3. Atmosferik plazma işlemi ve Mo ince filmlerin RF saçırma yöntemiyle kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.)

	Numune	Atmosferik plazma süresi (s)	Kaplama süresi (dk)	Kaplama süresi (dk) Adım1	325 W mikro dalga işlemi (s)	Kaplama süresi (dk) Adım 2
	S-0	-	30	-	-	-
<b>Tek tabaka kaplama</b>	S-1	5	30	-	-	-
	S-2	10	30	-	-	-
	S-3	15	30	-	-	-
	S-4	20	30	-	-	-
<b>Çift tabaka kaplama</b>	S-5	5	-	15	10	15
	S-6	10	-	15	10	15
	S-7	15	-	15	10	15
	S-8	20	-	15	10	15

Belirlenen en iyi Mo arka kontak kaplama prosesi için  $\text{CuInS}_2$  güneş gözeleri Mo kaplı Upilex® alttaş üzerine üretilmiştir. Optimize edilen Mo arka kontakın üzerine soğurucu film oluşumunu gözlemlemek ve güneş göze performansı incelemek amaçlı  $\text{CuInS}_2$  güneş hücreleri deneme olarak ilk kez üretilmiştir. Sprey piroliz işlemi sırasında Upilex® folyoların termal etkiden dolayı eğilip bükülmelerini önlemek için özel olarak dizayn edilen vakum tutucu kullanılmıştır (Şekil 2.2.). Sprey piroliz yöntemi ile kaplanan  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakaların üzerine %1 Ag katkılı  $\text{In}_2\text{S}_3$  tabaka aynı şekilde sprej piroliz yöntemiyle büyütülmüştür.  $\text{In}_2\text{S}_3$  kaplama yapılmadan önce soğurucu tabakaya  $350^\circ\text{C}$ 'de tavlama işlemi uygulanmıştır. Geçirgen iletken oksit kaplamalar olarak kullanılan  $\text{ZnO}/\text{Al}:\text{ZnO}+\text{Ag}+\text{Al}:\text{ZnO}$  yapılar Bölüm 5.'te detaylı olarak anlatılmıştır. Ni/Al metal kontaklar termal buharlaştırma yöntemiyle üretilmiştir.



Şekil 2.2. Vakum tutucu

## 2.2. Deneysel Sonuçlar

Mo filmlerin Upilex® altaşlara tutunmasını arttırmak için mikrodalga ve atmosferik plazma yüzey modifikasyonu çalışılmıştır. Poliimit altaşların değişen yüzey enerjilerinin tayini temas açısı ölçümleri ile yapılmıştır. Teorik olarak yüzeylerin enerji değişimleri Young denklemi ile açıklanır [42]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_k - \gamma_{ks}}{\gamma_s} \quad (2.1)$$

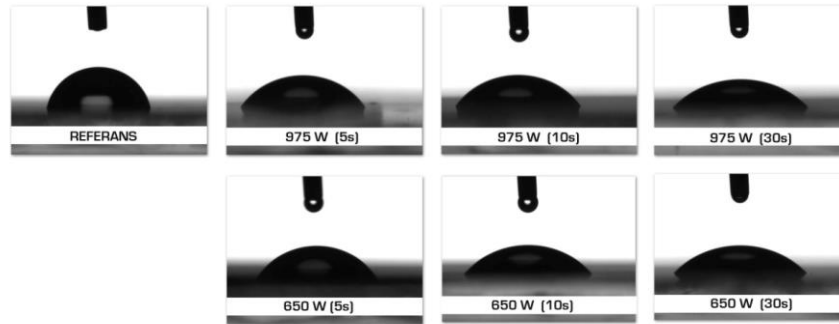
Burada  $\gamma_k$ ,  $\gamma_s$  ve  $\gamma_{ks}$  sırasıyla katı, sıvı ve katı-sıvı ara yüzey enerjisini ifade eder.  $\theta$  açısı 0'a yaklaştıkça yüzey enerjisi artarak katı yüzeyin ıslanabilirliği artmaktadır. Böylece Upilex® folyoların yüzey enerjisinin ve yüzey pürüzlülüğünün artması ile Mo filmlerin altaşa tutunma özelliğinin artması beklenmektedir. Dupré denklemi ve denklem (2.1) kullanılarak Mo filmlerin Upilex® altaşlara adezyonunu daha yakından incelenebilir. Adezyon işi tanımlanan iki durum arasındaki serbet enerji farkını tanımlar. Dupré denklemi adezyon işini (WA) temas açısı ve sıvının yüzey enerjisi ile ilişkilendirir [43,44]:

$$W_A = \gamma_k + \gamma_s - \gamma_{ks} = \gamma_s(1 + \cos \theta) \quad (2.2)$$

Hesaplamalarda iki kez saflaştırılmış suyun yüzey serbest enerjisi 72,8 mJ/m<sup>2</sup> olarak alınmıştır [44]. Mikrodalga ve atmosferik plazma yüzey modifikasyonlarının yüzey enerjisine ve Mo film performansına etkileri bölüm 2.2.1. ve 2.2.2.'de tartışılmıştır.

### 2.2.1. Mikrodalga Plazma Yüzey Modifikasyonu

Poliimitlerin metal ya da seramik gibi diğer yüzeyler ile daha iyi tutunması yüzeyin daha fonksiyonel hale getirilmesi ile sağlanabilir. Önceki çalışmalarda Ar, O<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub> plazma prosesleri ile polimer tabanlı yüzeylerin modifikasyonu raporlanmıştır [45-48]. Mikrodalga plazma yüzey modifikasyonu vakum ortamında (9 x 10<sup>-6</sup> Torr) 45 sccm Ar akış hızıyla poliimit alt taşlara uygulanmıştır. En yüksek 1300 W güç sağlayan sistemde yapılan deneylerde 975 ve 650 W güçler kullanılmıştır. Daha yüksek güçlerin alttaşı bozma riski mevcuttur.



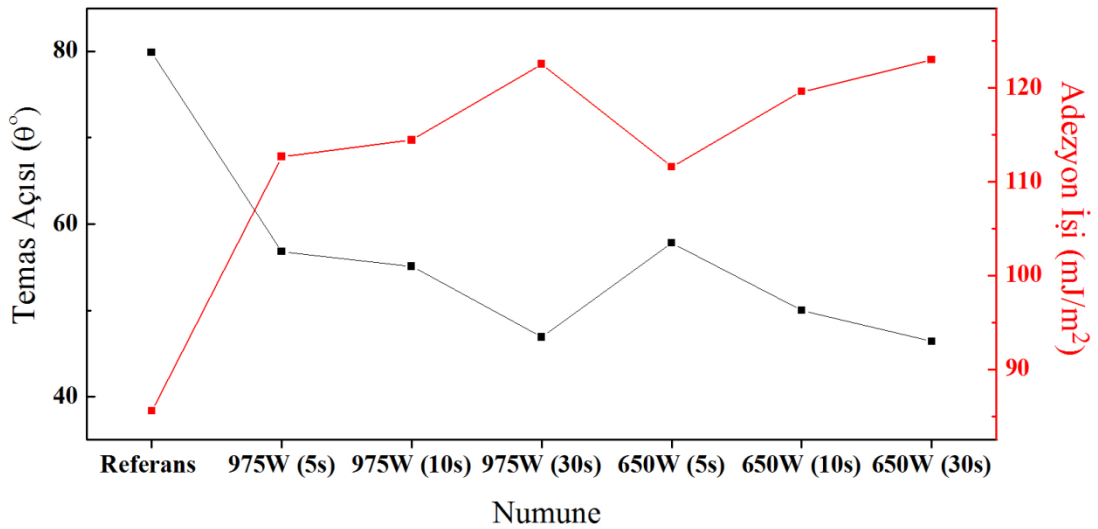
Şekil 2.3. Farklı mikrodalga güçleri uygulanan Upilex® alttaşların temas açısı değişimi

Şekil 2.3.'de referans örnek ile birlikte 975 W ve 650 W güçlerde uygulana mikrodalga plazma ile temas açısı değişimleri görülmektedir. Çizelge 2.4.'de temas açısı değişimleri verilmiştir. Belirli güçlerde uygulanan mikrodalga plazma işlemlerinde süre arttıkça

temas açısının düştüğü görülmüştür. Uygulanan güçlerin değişimi ise temas açılarında çok belirgin bir değişikliğe sebep olmamıştır. Kısa süreli uygulanan plazma işlemleri temas açısında 25°-35° arası bir değişime sebep olmuştur. Tutunmanın artması adezyon iş değişimi ile Şekil 2.4.'de görülmektedir.

Çizelge 2.4. Upilex® üzerine mikrodalga plazma uygulanan örneklerin temas açıları

Mikrodalga plazma örnekler	Temas Açısı
Referans	79,9°
975W (5s)	56,8°
975W (10s)	55,1°
975W (30s)	46,9°
650W (5s)	57,8°
650W (10s)	50,0°
650W (30s)	46,4°

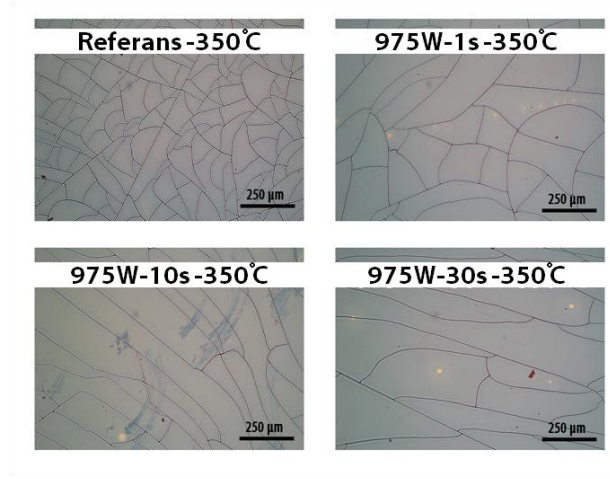


Şekil 2.4. Uygulanan mikrodalga işlemi ile temas açısı ve adezyon iş değişimi

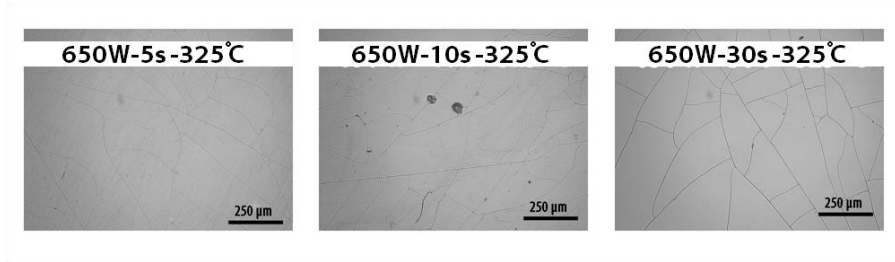
Ar atmosferinde uygulanan mikrodalga plazma işleminin ardından örnekler vakum ortamından çıkarılmadan Mo film kaplanmıştır. SEM kesit görüntüsü ile elde edilen Mo filmlerin kalınlığı yaklaşık olarak 260 nm olarak ölçülmüştür. 4-nokta prob ölçümü ile elde edilen yüzey dirençleri Çizelge 2.5.'da gösterilmiştir. Filmlerin yığın dirençleri  $10^{-5}$   $\Omega$ .cm mertebelerinde olması gerekirken Mo filmler literatürde raporlanan örneklere göre daha dirençli sonuçlar vermişlerdir [38, 49].

Çizelge 2.5. RF magnetron saçırma yöntemiyle kaplanan Mo ince filmlerin yüzey ve yığın dirençleri

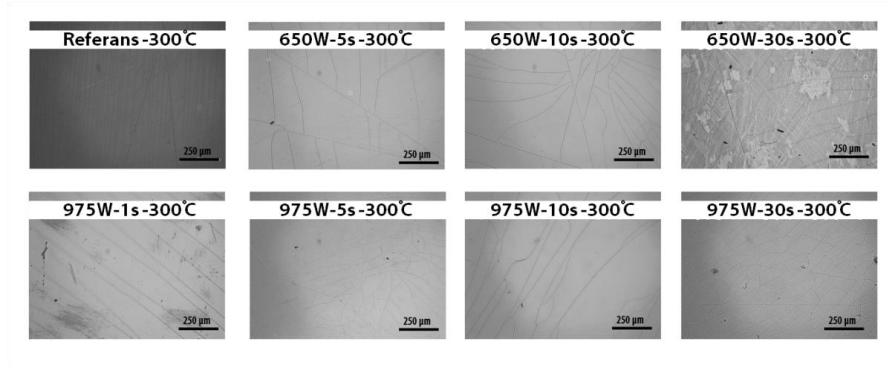
<b>Numune</b>	<b>R<sub>yüzey</sub> (<math>\Omega/\square</math>)</b>	<b>R<sub>yığın</sub> (<math>\Omega</math>.cm)</b>
Referans	9,29±0,08	2,42x10 <sup>-4</sup> ±1,14x10 <sup>-5</sup>
Mo-1	8,87±0,13	2,31x10 <sup>-4</sup> ±1,23x10 <sup>-5</sup>
Mo-2	12,2±0,21	3,17x10 <sup>-4</sup> ±1,77x10 <sup>-5</sup>
Mo-3	7,72±0,15	2,01x10 <sup>-4</sup> ±1,16x10 <sup>-5</sup>
Mo-4	16,3±0,23	4,24x10 <sup>-4</sup> ±2,23x10 <sup>-5</sup>
Mo-5	7,34±0,62	1,91x10 <sup>-4</sup> ±2,35x10 <sup>-5</sup>
Mo-6	8,13±0,07	2,11x10 <sup>-4</sup> ±9,95x10 <sup>-6</sup>
Mo-7	6,74±0,09	1,75x10 <sup>-4</sup> ±9,08x10 <sup>-6</sup>
Mo-8	8,13±0,17	2,11x10 <sup>-4</sup> ±1,26x10 <sup>-5</sup>
Mo-9	7,64±0,09	1,99x10 <sup>-4</sup> ±9,98x10 <sup>-6</sup>
Mo-10	7,50±0,05	1,95x10 <sup>-4</sup> ±8,80x10 <sup>-6</sup>



Şekil 2.5. 350 °C ısıtıl işlem uygulanmış örneklerin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 2.6. 325 °C ısıtıl işlem uygulanmış örneklerin optik mikroskop görüntüleri



Şekil 2.7. 300 °C ısıtıl işlem uygulanmış örneklerin optik mikroskop görüntüleri



Mo arka kontakların spreylendirilmesinde proses koşullarına dayanımlarını incelemek amaçlı filmler vakum tutucu yardımıyla atmosferik ortamda sırasıyla 300, 325 ve 350 °C sıcaklıklarda 1 saat tavlama işlemi yapılmıştır. Genel olarak spreylendirme yöntemiyle soğurucu ve tampon tabakalar 300 °C altta sıcaklığıyla üretilse de gerekli olduğunda 325 ve 350 °C sıcaklıklarda Mo/Upilex® yapının üretime dayanımını incelemek amaçlı bu sıcaklıklarda tavlama işlemi yapılmıştır. Şekil 2.5., 2.6. ve 2.7.'de tavlama sonrası filmlerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.

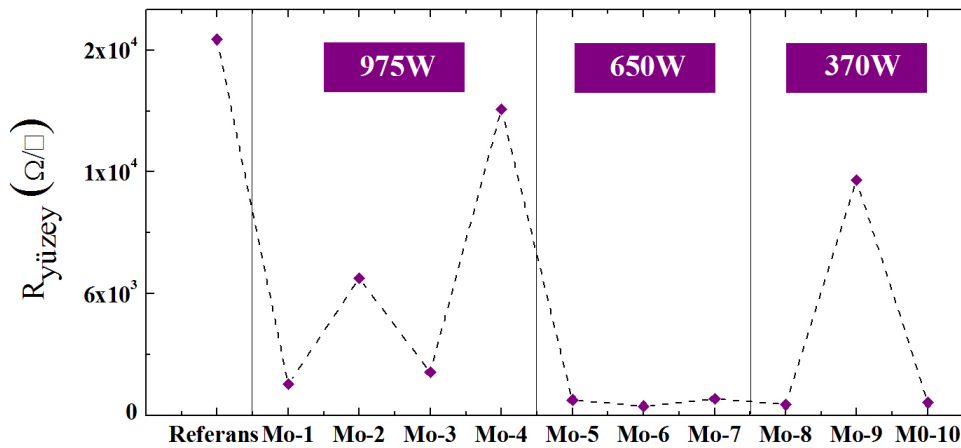
Çizelge 2.6. RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanan Mo ince filmlerin tavlama işlemleri sonrası yüzey direnç değerleri

Numune	R <sub>yüzey</sub> (Ω/□)		
	300 °C tavlama işlemi	325 °C tavlama işlemi	350 °C tavlama işlemi
Referans	1,85x10 <sup>4</sup> ±1,83x10 <sup>2</sup>	2,04x10 <sup>6</sup> ±8,76x10 <sup>5</sup>	1,75x10 <sup>7</sup> ±4,44x10 <sup>6</sup>
Mo-1	6,04x10 <sup>3</sup> ±3,71x10 <sup>2</sup>	-	-
Mo-2	5,49x10 <sup>3</sup> ±8,46x10 <sup>2</sup>	-	7,08x10 <sup>7</sup> ±4,62x10 <sup>7</sup>
Mo-3	8,55x10 <sup>2</sup> ±9,34x10 <sup>1</sup>	-	2,16x10 <sup>7</sup> ±2,53x10 <sup>6</sup>
Mo-4	2,66x10 <sup>3</sup> ±6,63x10 <sup>2</sup>	-	2,09x10 <sup>7</sup> ±3,26x10 <sup>6</sup>
Mo-5	3,18x10 <sup>3</sup> ±2,39x10 <sup>2</sup>	7,88x10 <sup>5</sup> ±4,65x10 <sup>4</sup>	-
Mo-6	3,87x10 <sup>2</sup> ±4,85x10 <sup>1</sup>	3,39x10 <sup>3</sup> ±4,34x10 <sup>2</sup>	-
Mo-7	6,64x10 <sup>2</sup> ±1,50x10 <sup>2</sup>	2,67x10 <sup>6</sup> ±2,98x10 <sup>5</sup>	-
Mo-8	5,37x10 <sup>2</sup> ±3,20x10 <sup>1</sup>	-	-
Mo-9	1,44x10 <sup>4</sup> ±1,99x10 <sup>3</sup>	-	-
Mo-10	4,36x10 <sup>2</sup> ±1,29x10 <sup>2</sup>	-	-

350 °C sıcaklıkta yapılan tavlama işleminin sonunda 975 W güçte yapılan mikrodalga plazma yüzey modifikasyonu yapılan örneklerde çatlakların yoğunluğu referans örneğe göre daha az görülmektedir. Şekil 2.6.'de 325 °C sıcaklıkta yapılan tavlama sonucu

oluşan çatlaklar optik mikroskop görüntülerinden görülmektedir. 300 °C yapılan tavlama işleminden sonra filmlerin dirençleri 325 ve 350 °C tavlanan örnekler göre daha düşük ölçülmüştür (Çizelge 2.6.). Optik mikroskop görüntüleri 300 °C tavlanan filmlerde çatlaklar olduğunu gösterse de (Şekil 2.7.) daha yüksek sıcaklıklarda yapılan tavlama işlemlerine göre daha az çatlak oluşmuştur.

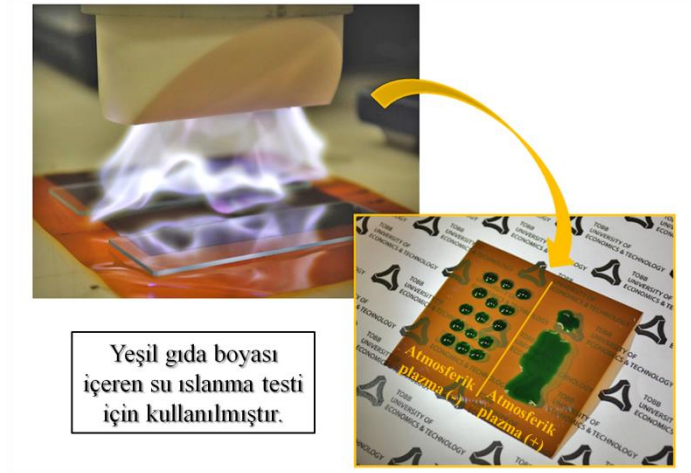
Şekil 2.8.'de 300 °C sıcaklıkta tavlanan örneklerin yüzey dirençlerinin değişimi görülmektedir. Genel olarak 650 W güçte 10 s Ar atmosferinde mikrodalga plazma uygulanan örnekler düşük direnç değerleri göstermişlerdir. En düşük 387  $\Omega/\square$  yüzey direnci Mo-6 isimli örnek için ölçülmüştür. Referans örneğin tavlama işleminden sonra direnç değeri sıcaklığa göre k $\Omega$ -M $\Omega$  mertebelerine kadar çıkmıştır. Mikrodalga plazma yöntemi ile filmlerin spray piroliz prosesine dayanımları arttırılmış ve dirençlerinde referans örneğe göre iyileşmeler sağlanmıştır. Diğer yandan filmlerin dirençlerinin çok yüksek olması sebebiyle Ar atmosferinde yapılan mikrodalga yüzey modifikasyonunun yeterli olmadığı anlaşılmıştır. Bu sebeple atmosferik plazma yüzey modifikasyonu ve Mo film kaplama işlemi sırasında yapılan bazı değişiklikler ile arka kontakların üretim prosesine dayanımlarının arttırılması hedeflenmiştir.



Şekil 2.8. 300 °C tavlanan Mo filmlerin yüzey direncinin MW plazma işlemine göre değişimi

## 2.2.2. Atmosferik Plazma Yüzey Modifikasyonu

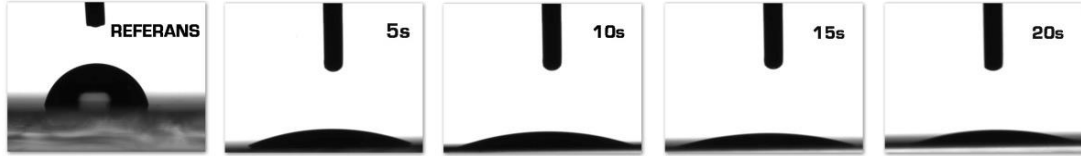
Metallerin poliimit yüzeylerde tutunmasını arttırmak amaçlı farklı atmosferlerde yapılan plazma ya da kimyasal aşındırma gibi yüzey modifikasyonları çeşitli gruplar tarafından çalışılmıştır [50-54]. Atmosferik plazma yöntemi de poliimitlerin yüzey modifikasyonunda kullanılan diğer yöntemlerden biridir [53]. Ogawa ve arkadaşları yüzey modifikasyonu ile 12,5µm kalınlığa sahip Upilex® filmin kimyasal yapısının muhtemel değişimini açıklamışlardır. Bu yöntem sonucunda işlem atmosferik ortamda yapıldığından oksijen (O<sub>2</sub>) ve nitrojen (N<sub>2</sub>) içeren fonksiyonel grupların oluşması beklenmektedir [55]. Şekil 2.9.'de laboratuvarımızda gerçekleştirdiğimiz atmosferik plazma işlemi ve işlem sonrası Upilex® folyonun ıslanabilirliğini gösteren fotoğraflar görülmektedir.



Şekil 2.9. Enercon Dyne-A-Mite™ HP atmosferik plazma cihazı ve plazma uygulanan Upilex® alttaşın ıslanabilirliğini gösteren fotoğraf

Bu yöntem ile yapılan çalışmalarda örnek ile cihaz kafası arası mesafe sabit tutularak işlemin uygulandığı süre değiştirilmiştir. 5, 10, 15 ve 20 s sürelerinde uygulanan atmosferik plazma işlemi sonucunda yüzey enerjisinin arttığı denklem 2.1'deki ilişki ile

temas açısı ölçümleri kullanılarak söylenebilir. MW plazma iyileştirme işlemine göre temas açılarının bariz bir şekilde azaldığı görülmektedir (Şekil 2.10.).

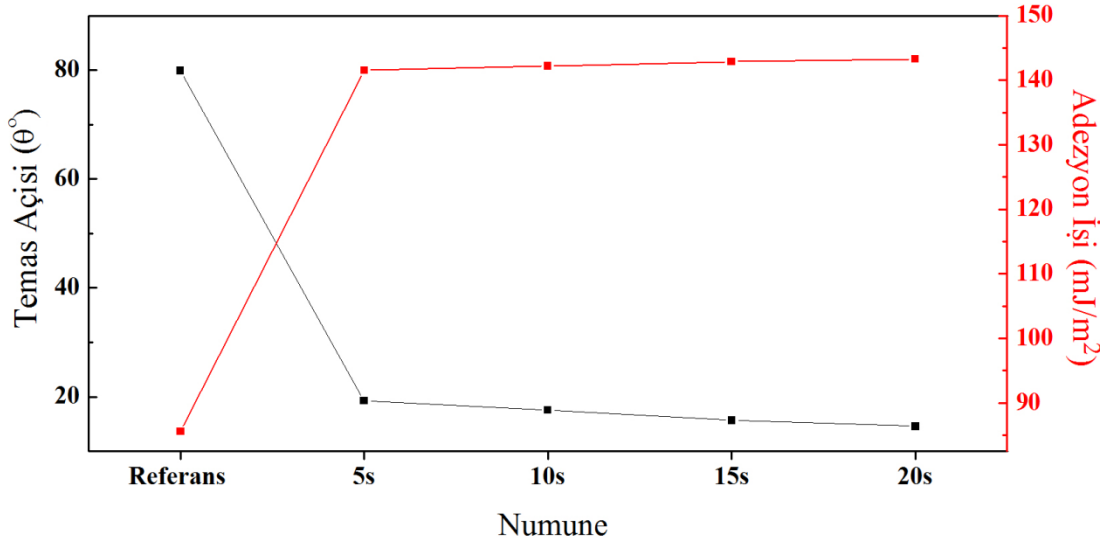


Şekil 2.10. Farklı atmosferik plazma süreleri uygulanan Upilex® alttaşların temas açısı değişimi

Çizelge 2.7.'de görüldüğü gibi referans örnek yaklaşık 80°'lik bir temas açısına sahipken kısa süreli atmosferik plazma işleminin ardından bu açı 20°'nin altına düşmüştür. Bu değerlerin MW plazma yöntemi ile yapılan çalışmalarda ise en fazla 45°'ye kadar düştüğü görülmüştür (Çizelge 2.4.). Plazma süresi arttıkça temas açısı azalsa da bu örnekler arasında çok önemli bir ölçüde fark görülmemiştir. Mikrodalga plazma uygulanan örnekler göre atmosferik plazma adezyon işini daha fazla arttırmıştır (Şekil 2.11.). Temas açısı ciddi oranda azaldığından referans örneğe göre adezyon işi yaklaşık 1,5 kat artmıştır.

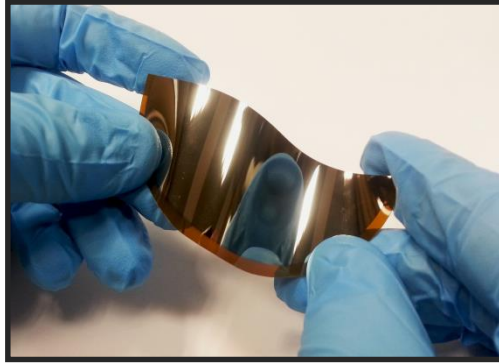
Çizelge 2.7. Upilex® üzerine atmosferik plazma uygulanan örneklerin temas açıları

Atmosferik plazma örnekler	Temas Açısı
Referans	79,9°
5 s	19,3°
10 s	17,6°
15 s	15,7°
20 s	14,6°



Şekil 2.11. Uygulanan mikrodalga işlemi ile temas açısı ve adezyon işi değişimi

Atmosferik plazma işlemi uygulandıktan sonra RF magnetron saçırma yöntemiyle yüzeyleri deliksiz ve parlak Mo filmler elde edilmiştir (Şekil 2.12.). Filmlerin iletkenliği ve dayanımını arttırmak amaçlı filmler daha kalın kaplanmıştır. Mo filmler, ince film güneş pili uygulamalarında 800-1000 nm kalınlıklara kadar kaplanabilmektedir [49,55]. SEM kesit görüntüsü yardımıyla Mo filmlerin kalınlıkları yaklaşık 460 nm olarak ölçülmüştür.



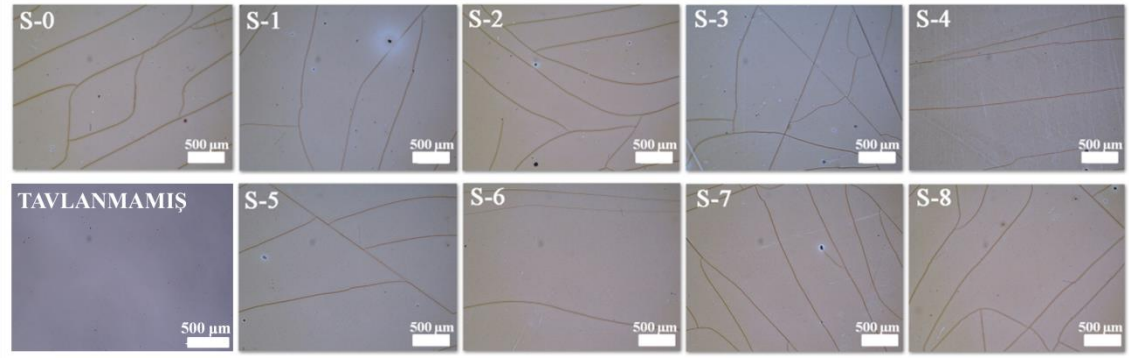
Şekil 2.12. Bükülebilir Upilex® folyo üzerine kaplanan Mo arka kontak

Çizelge 2.8. RF magnetron saçırma yöntemiyle kaplanan Mo ince filmlerin tavlama işlemleri sonrası yüzey direnç değerleri

Numune	Tavlamadan önce		Tavlamadan sonra	
	$R_{yüzey} (\Omega/\square)$	$R_{yığın} (\Omega.cm)$	$R_{yüzey} (\Omega/\square)$	$R_{yığın} (\Omega.cm)$
S-0	3,77±0,06	1,74x10 <sup>-4</sup> ±6,55x10 <sup>-6</sup>	2,57x10 <sup>2</sup> ±24,7	1,19x10 <sup>-2</sup> ±1,39x10 <sup>-3</sup>
S-1	3,04±0,04	1,40x10 <sup>-4</sup> ±4,88x10 <sup>-6</sup>	24,5±2,36	1,13x10 <sup>-3</sup> ±1,33x10 <sup>-4</sup>
S-2	3,10±0,02	1,43x10 <sup>-4</sup> ±4,02x10 <sup>-6</sup>	44,3±2,95	2,04x10 <sup>-3</sup> ±1,80x10 <sup>-4</sup>
S-3	3,14±0,02	1,44x10 <sup>-4</sup> ±4,06x10 <sup>-6</sup>	1,26x10 <sup>2</sup> ±10,8	5,78x10 <sup>-3</sup> ±6,23x10 <sup>-4</sup>
S-4	3,20±0,01	1,47x10 <sup>-4</sup> ±3,66x10 <sup>-6</sup>	36,6±1,44	1,69x10 <sup>-3</sup> ±1,03x10 <sup>-4</sup>
S-5	2,75±0,02	1,27x10 <sup>-4</sup> ±3,67x10 <sup>-6</sup>	29,9±4,20	1,38x10 <sup>-3</sup> ±2,23x10 <sup>-4</sup>
S-6	2,45±0,02	1,13x10 <sup>-4</sup> ±3,37x10 <sup>-6</sup>	19,7±2,03	9,05x10 <sup>-4</sup> ±1,13x10 <sup>-4</sup>
S-7	2,89±0,02	1,33x10 <sup>-4</sup> ±3,81x10 <sup>-6</sup>	1,28x10 <sup>2</sup> ±24,4	5,91x10 <sup>-3</sup> ±1,25x10 <sup>-3</sup>
S-8	2,74±0,01	1,26x10 <sup>-4</sup> ±3,20x10 <sup>-6</sup>	1,10x10 <sup>2</sup> ±12,3	5,05x10 <sup>-3</sup> ±6,76x10 <sup>-4</sup>

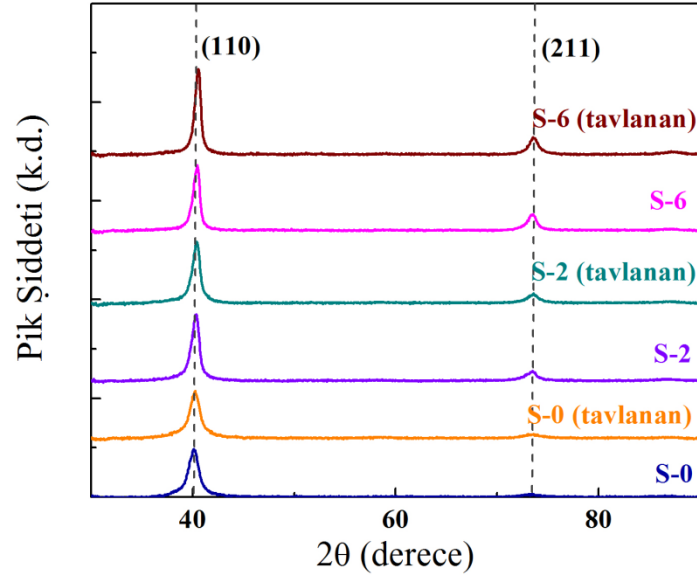
Atmosferik plazma uygulanan filmlerin yüzey dirençleri 4-nokta prob yöntemiyle ölçülmüştür. Çizelge 2.8.'de filmlerin tavlama işleminden önce ve sonra direnç değerleri özetlenmiştir. İki tabaka şeklinde kaplanan Mo filmler CuInS<sub>2</sub>/CuInGaS<sub>2</sub> ince film güneş gözelerinde kullanılmaktadır [55,56]. İki tabaka kaplama yapılırken ara işlem olarak 370 W güçte 10 s süreyle MW plazma uygulanmıştır. S. Kim ve arkadaşları farklı atmosferlerde yapılan plazma modifikasyonlarının metallere olan etkilerini çalışmışlardır [57]. Yapılan çalışmanın sonunda metallerin pürüzsüzlük ve tutunma gibi yüzey özelliklerinin arttığını raporlamışlardır. Atmosferik plazma işlemi ile üretilen Mo filmlerde yüzey direnç değerlerinin düştüğü gözlemlenmiştir. Özellikle iki tabaka olarak kaplanan filmlerin tek seferde kaplanan filmlere göre dirençlerinin daha düşük olduğu Çizelge 2.8.'den görülebilir. Filmlerin CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabaka kaplama prosesine dayanımı incelemek amaçlı Mo filmler atmosfer ortamında 300 °C'de 35 dk tavlansmıştır. Bu işlem sırasında Şekil 2.1.'de görülen vakum tutucu aparat kullanılmıştır.

Referans örneğin tavlama işleminden sonra direnç değeri yaklaşık 100 kat artmıştır. Burada atmosferik plazma uygulaması ile filmlerin dirençlerindeki değişiminin azaldığı görülmektedir. İki tabaka olarak kaplanan Mo filmlerin direncinin 10 s süreyle plazma modifikasyon uygulandığında  $20 \Omega/\square$  değerine kadar arttığı gözlemlenmiştir.



Şekil 2.13. Farklı atmosferik plazma süreleri uygulanan Upilex® altaşlara kaplanan Mo filmlerin tavlama sonrası optik mikroskop görüntüleri

Tavlama sonrası dirençlerin artmasının sebebi Mo filmlerin oksitlenmesi olabilir. J. Yoon ve arkadaşları Mo filmlerin oksitlenmesini önlemek adına 1 mTorr basıncın altında Ar ortamında filmlerin soğurucu tabaka üretimini mimikleyerek tavlama işlemini yapmıştır [55]. Filmlerin direnç değerlerinin artmasının bir diğer sebebinin filmlerde oluşan çatlaklar ve bozulmalar olabileceği öngörülerek filmler optik mikroskop yardımıyla görüntülenmiştir. Şekil 2.13.'de Mo filmlerin optik mikroskop görüntüleri verilmiştir.  $2 \times 3 \text{ mm}^2$ 'lik alandan alınan optik mikroskop görüntülerinde filmlerde termal etkiden dolayı oluşan çatlaklar görülmektedir. Beklendiği üzere çatlakların yoğunluğu atmosferik plazma uygulanan örneklerde azalma göstermiş ve dirençleri daha düşük olan filmlerde çatlak yoğunluğu azalmıştır.



Şekil 2.14. Referans ve 10 s süreli atmosferik plazma uygulanan örneklerin tavlama öncesi ve sonrası X-ışını kırınımı

Elektriksel ölçümlerden elde edilen sonuçlara göre S-6 isimli örnek tavlamadan önce ve sonra en iyi iletkenliği verdiği için 10 s atmosferik plazma yapılan filmlerin X-ışını kırınımı analiz edilmiştir. Kristallenmenin değişimini görmek ve oluşan dislokasyon yoğunlukları ile mikro gerinim değişimini analiz etmek için S-2 ve S-6 örnekleriyle birlikte referans S-0'ın X-ışın kırınımı Şekil 2.14'de gösterilmektedir. S-6 örneğin (110) ve (211) düzlemlerinde pik şiddeti artmıştır. Mo filmlerin temel pikleri (110) ve (211) düzlemlerinde sırasıyla yaklaşık 40 ( $2\theta^\circ$ ) ve 74 ( $2\theta^\circ$ ) gözlemlenmiştir. Tavlama işlemi örneklerin pik şiddeti ve kristalit boyutu artmıştır. Ancak mikro gerinim de artmıştır (Çizelge 2.9). Örneklerin kristalit boyutları ve mikro gerinim hesapları Williamson-Hall metot ile yapılmıştır [58]:

$$\beta_{hkl} = \left( \frac{\kappa\lambda}{D \cos \theta} \right) + (4\varepsilon \tan \theta) \quad (2.3)$$

Burada  $\theta$  açısı temel piklerin bulunduğu açının yarısını,  $\kappa$  ( $=0,9$ ) şekil faktörünü ve  $\lambda$  ( $=0,15418$ ) ise X-ışını kırınım cihazında kullanılan Cu K- $\alpha$  kaynağın dalga boyunu



vermektedir.  $\beta_{hkl} \cos\theta$ -sin $\theta$  grafiğinin kesim noktası kristalit boyutunu veren kısmı  $\kappa\lambda/D$ , eğimi ise mikro gerinimi veren kısmı  $4\varepsilon$  vermektedir [58-60]. Dislokasyon yoğunluğu kristal içinde birim hacimdeki dislokasyon uzunluğunu verir. Williamson-Shellman eşitliği ile dislokasyon yoğunluğu hesaplanabilir [61]:

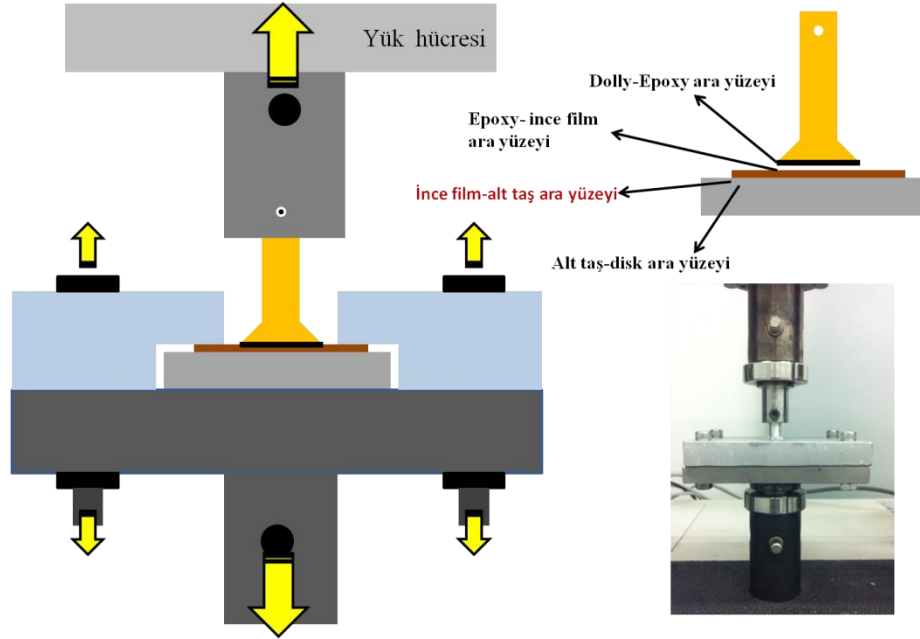
$$\rho = \frac{1}{D^2} \quad (2.4)$$

Dislokasyon yoğunluğu ( $\rho$ ) kristalit boyutunun ( $D$ ) karesi ile ters orantılıdır. Mo filmlerin kristalit boyutu, mikro gerinim ve dislokasyon yoğunlukları Çizelge 2.9.'da gösterilmiştir.

Çizelge 2.9. Referans ve 10 s atmosferik plazma uygulanan örneklerin kristalit boyutu, mikro gerinim ve dislokasyon yoğunlukları

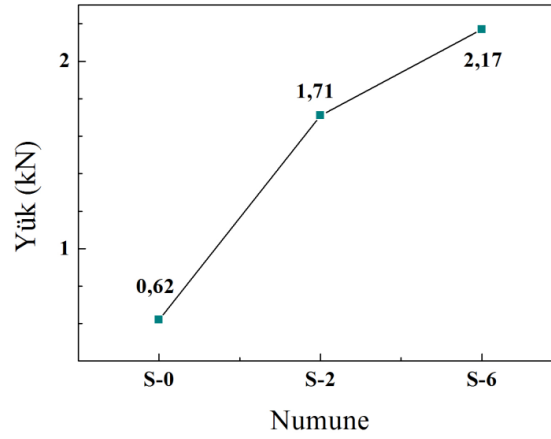
	Numune	Kristalit boyutu (nm)	Mikro gerinim ( $\varepsilon$ ) x 10 <sup>-3</sup>	Dislokasyon yoğunluğu (cm <sup>-2</sup> )
Tavlama işleminden önce	S-0	13	6,98	5,97 x 10 <sup>11</sup>
	S-2	15	4,30	4,40 x 10 <sup>11</sup>
	S-6	13	1,90	5,53 x 10 <sup>11</sup>
Tavlama işleminden sonra	S-0	46	11,9	4,78 x 10 <sup>10</sup>
	S-2	17	4,90	3,40 x 10 <sup>11</sup>
	S-6	16	2,23	3,75 x 10 <sup>11</sup>

Beklendiği gibi tavlama işleminden sonra filmlerde mikro gerinim değerlerinde artış görülmüştür. Referans örnek tavlama işleminden sonra 11,9 x 10<sup>-3</sup> büyüklüğünde mikro gerinim değerine ulaşırken S-6 örneği 2,23 x 10<sup>-3</sup> değerine çıkmıştır. Filmlerin termal etkiden dolayı değişen gerinim değerleri atmosferik plazma yüzey modifikasyonu ile azaltılmıştır.



Şekil 2.15. Mo/Upilex® ara yüzey tutunma incelemesi için yapılan çekme testi düzeneğinin şematik gösterimi ve fotoğrafı

Şekil 2.15.'de görülen çekme testi aparatı ile Mo filmlerin Upilex® folyo üzerine tutunma testleri yapılmıştır. Referans ve 10 s atmosferik plazma yapılan örneklerin tutunma testi için öncelikle Bison metal epoksi (sentetik yapıştırıcı) kullanılarak filmler dolly ve disklere yapıştırılmıştır. 60 °C'lik fırında 16 saat ve oda sıcaklığında 72 saat bekletilen örneklerin kenarları epoksiden izole edilmiştir. Instron 3369 Universal test sistemi kullanılarak çekme testine tabi tutulan örneklerin yük-uzama grafiklerinden kopma yükleri hesaplanmıştır. Şekil 2.14'te S-0, S-2 ve S-6 örnekleri için çekme testi sonuçları verilmiştir. Atmosferik plazma işleminin Mo filmlerin tutunmasını iyileştirdiği ve iki tabaka Mo film kaplamanın da tutunmayı arttırdığı gözlemlenmiştir.

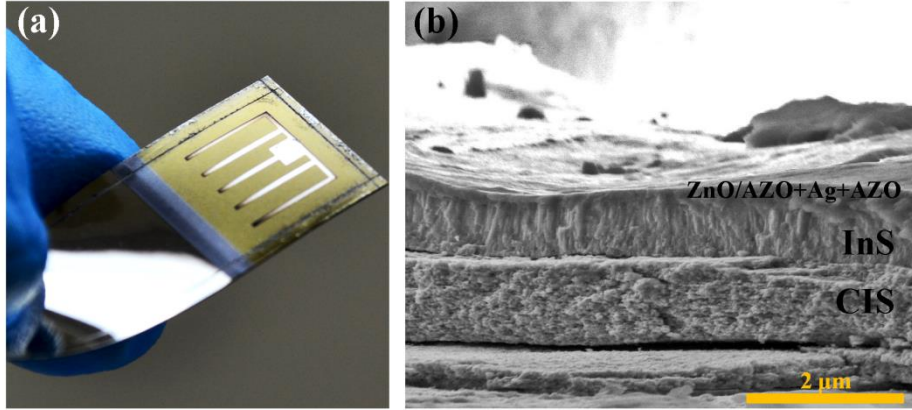


Şekil 2.16. Belirlenen örnekler için yük-uzama grafiklerinden elde edilen yük değerleri

Mo arka kontakların iletkenliklerinin alt taşın ısıtılmasıyla iyileştiği bilinmektedir [62,63]. Diğer yandan Mo arka kontakların sahip olması gereken özelliklerden biri de yüzey dirençlerinin laboratuvar üretimi güneş gözeleri için  $0,4 \Omega/\square$  modüller için ise  $1,0 \Omega/\square$  olmasıdır [38]. Mo filmlerin spreylendirme yöntemi ile büyütülen soğurucu tabaka üretim koşullarına dayanımını artırmanın yanında dirençlerinin düşürülmesi gerekmektedir. Bu sebeple belirlenen en iyi iyileştirme yöntemi ve kaplama parametreleri ile S-6 isimli örnek alt taşın  $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 'ye ısıtılması ile yeniden büyütülmüştür. Böylece  $8 \text{ cm}$  çapa sahip Mo filmlerin yüzey direnci  $0,80 \Omega/\square$  (yığın direnci  $3,65 \times 10^{-5} \Omega.\text{cm}$ ) değerine kadar düşmüştür. Böylece filmlerin direnç değerleri literatür ile uyumlu hale gelmiştir [38,49].

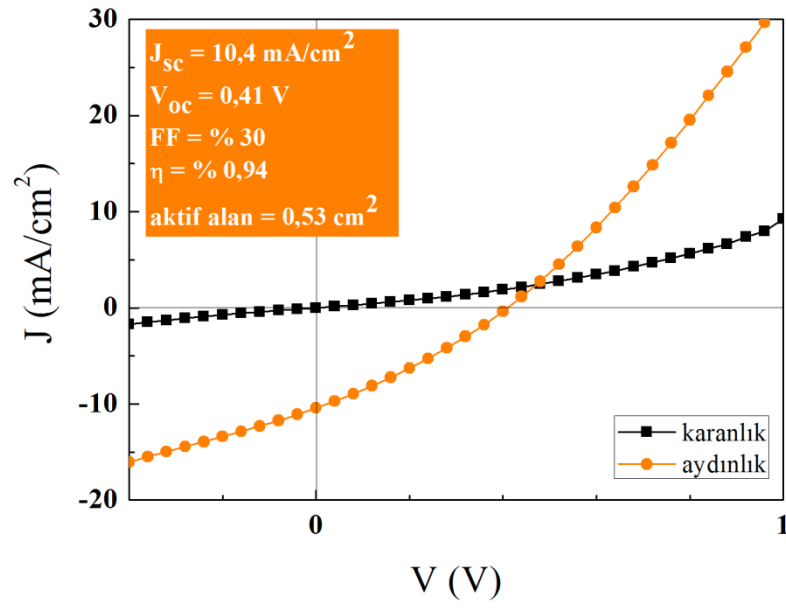
$10\text{s}$  atmosferik plazma uygulanan bükülebilir Upilex® alt taşların üzerine  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  alt taş sıcaklığında Mo arka kontak kaplanmıştır. Spreylendirme sırasında termal etkiden kaynaklanan deformasyonları azaltmak için poliimit folyoların arka tarafları da Mo film ile kaplanmıştır.  $0,53 \text{ cm}^2$  aktif alana sahip olan  $\text{CuInS}_2$  ince film güneş gözelerinin fotoğrafı ve SEM kesit görüntüsü Şekil 2.17'de görülmektedir. Kalkopirit ince film güneş gözeleri ilk defa Mo/Upilex® üzerine başarı ile kaplanmıştır. İnce film güneş gözeleri üretmek için soğurucu ve tampon tabakaların kaplanması ve optimizasyonu

çalışması yine grubumuz tarafından başka bir tez kapsamında çalışılmaktadır. İlk yapılan örneklerden elde edilen güneş göze aygıt performansı Şekil 2.18.'de J-V karakteristiğiyle gösterilmiştir. %0,94'lük verim ile çalışan aygıtın açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ) 0,41 V ölçülürken akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ) 10,4 mA/cm<sup>2</sup> değerini görmüştür.



Şekil 2.17. Upilex®/Mo/CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/ZnO/AZO+Ag+AZO ince film güneş gözesinin a) fotoğrafı ve b) SEM kesit görüntüsü

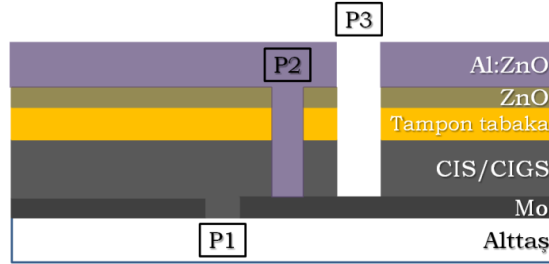
Mikrodalga ve atmosferik plazma yüzey modifikasyonu Upilex® folyolara uygulanarak üzerine kaplanan Mo arka kontakların performansları incelenmiştir. Atmosferik plazma yöntemi Ar ortamında uygulanan mikrodalga plazma işlemine göre poliimit folyoların yüzey enerjisini daha çok arttırmıştır. Böylece Mo filmlerin alt taşa tutunma özelliği ve CuInS<sub>2</sub> güneş gözesi üretim koşullarına dayanımı arttırılmıştır. Altaş sıcaklığı 200 °C'ye çıkartılarak kaplanan Mo filmlerin yığın dirençleri 4x10<sup>-5</sup> Ω.cm mertebelerine düşürülmüştür. Böylece RF magnetron saçırma yöntemiyle kaplanan Mo filmlerin dirençleri literatür ile uyumlu hale getirilmiştir. Filmlerde oluşan çatlaklar atmosferik plazma yöntemiyle azalmış olsa da bu çatlakların sebebi Upilex® ile Mo ve CuInS<sub>2</sub> tabakaların termal genişleme katsayılarının uyumlu olmaması olabilir. Mo filmlerin çalıştığını görmek için yapılan ilk güneş gözesi başarı bir şekilde üretilmiş ve % 0,94'lük bir verim elde edilmiştir.



Şekil 2.18. 200 °C alttaş sıcaklığında büyütülen Mo arka kontak üzerine üretilen CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> güneş gözesinin J-V karakteristiği

### 3. BAKIR TABANLI KALKOPİRİT İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİNDE ALT KONTAK MOLİBDEN FİMLERİN P1 LAZER KAZIMA İŞLEMİ

Cam ve bükülebilir poliimit tabanlı alttaşların üzerine kaplanan alt kontak molibden (Mo) ince filmlerin monolitik entegre güneş pili uygulamaları için lazer çizme yöntemi ile kaldırılması bu bölümde tartışılacaktır. Geniş alanlı fotovoltaiklerde akım kayıplarını azaltarak yüksek verimli güneş pilleri elde etmek için küçük parçalara ayrılmış güneş gözeleri seri olarak bağlanır [64]. Seri bağlanan güneş pilleri için P1, P2 ve P3 olarak adlandırılan kazımalarda; P1 galvanik yalıtımı sağlarken P2 ve P3 sırasıyla küçük gözelerin seri bağlanması ve her bir göze arası izolasyonu sağlamak amaçlı uygulanır (Şekil 3.1.). Geleneksel olarak P1 çizme yöntemi lazer sistemi kullanılarak yapılır diğer yandan P2 ve P3 çizme yöntemleri mekanik ya da lazer çizme yöntemleri ile gerçekleştirilebilir [65].



Şekil 3.1. P1, P2 ve P3 kazıma işlemlerinin şematik gösterimi

Lazer ile yapılan ince film kazıma deneylerinin sonucunda karşılaşılabilecek bazı sorunlar şu şeklide sıralanabilir [66]:

- i. Alttaşın zarar görmesi: hücrelerin mekanik dayanımlarının azalmasına neden olabilir.
- ii. Kazıma işlemi yapılan kenarların kalınlaşması: üzerine kaplanacak filmin homojen büyümesine engel teşkil edebilir.
- iii. Döküntü ve filaman oluşumu: kısa devreye sebep olabilir.

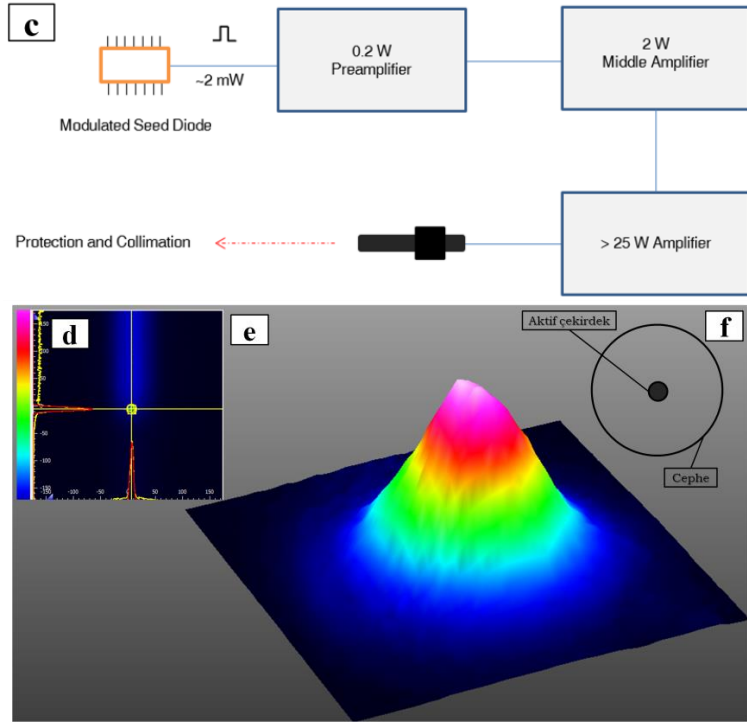
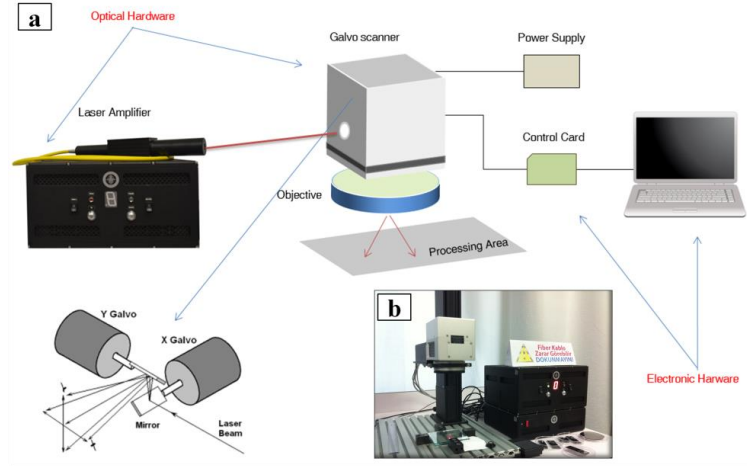
Belirtilen sorunların çözüme ulaşması aygıt verimi ve üretilebilirlik açısından önem arz ettiğinden yapılan çalışmaların öncelikli olarak bu problemlerin önüne geçmeye yönelik olması gerekmektedir. Lazerin atım uzunluğu ve ışın çapı, çalışılan frekans ve güç aralığı ayrıca tarama hızı yapılan kazıma işleminin kalitesini belirleyen parametrelerdir. Bu parametrelerin optimize edilmesi ile ince film kazıma sonucu oluşabilecek sorunların da önüne geçilmiş olur.

### **3.1. Lazer Kaynağı**

Güneş hücrelerinin monolitik olarak üretiminde kullanılan lazerler genel olarak katı hal lazer sistemleridir [65]. Bu lazer sistemlerinde aktif lazer ortam (lazerlerde optik kazanç kaynağı) katı hal tabanlıdır. Yarıiletkenlerin yanı sıra nadir toprak elementleri ya da geçiş metalleri katılanmış kristal ve camlar bu ortamlarda kullanılan malzemelerdir. Fiber lazerlerde ise aktif lazer ortam optik fiberlerdir ve bu ortamlar genel olarak nadir toprak metal katkılı fiber camlardan oluşur. Meta stabil uyarılmış bölgeye optik olarak pompalanan iyonlar ışınların uygun dalga boyu aralığına yükseltgenmesini sağlar. Yaygın olarak kullanılan İterbiyum katkılı fiberler 1000-1100 nm aralığında dalga boyunda ışın yayarlar [67].

Fiber lazerler yüksek ışın kalitesi, daha düşük çalışma maliyeti gibi özelliklere sahiptir [68,69]. Bunların dışında sistemin hava ile soğutulması, daha hafif ve küçük yapıda olması geleneksel katı hal lazerlere göre avantajlı olduğu diğer noktalar [65]. Fiber lazerlerde Q-anahtar osilatör ve ana osilatör güç yükselticisi (Master Oscillator Power Amplifier-MOPA) gibi farklı yapılandırmalar mevcuttur. Q-anahtar yapıdakiler basit yapıları ve yüksek ortalama güç üretebilmeleri sayesinde endüstriyel uygulamalarda kullanılabilir. Diğer yandan MOPA yapı modüler olduğundan paketleme, entegrasyon ve kurulumun kolaylaşması [69] dışında atım uzunluğu ve şekli, güç gibi lazer parametrelerinin daha esnek çalışmasına olanak sağlar [70]. Bu tip ayarlanabilir

parametreler güneş gözelerinin lazer kazıma yöntemi ile yüksek kalite yapılandırılmasında çok önemli bir yere sahiptir.



Şekil 3.2. FiberLAST Nanomark ns atımlı lazer sistemin a) şematik gösterimi ve b) fotoğrafı, c) güç yükselticinin şematik gösterimi, ns lazer ışınının d) 2-boyutlu ve e) 3-boyutlu Gaussian profili, f) fiberin ara kesitinin şematik gösterimi



P1 lazer çizme için yapılan çalışmalarda FiberLast Nanomark nanosaniye (ns) ve femtosaniye (fs) fiber lazer sistemi kullanılmıştır. Nanomark ns sistemin uyguladığı maksimum güç 25 W iken frekans aralığı 70-190 kHz arası değişmektedir ayrıca atım uzunluğu da ayarlanabilir parametrelerin arasındadır. fs lazer sistemde ise frekans 200 kHz'de sabit tutulmuştur. Güç ve optik kafa sayesinde tarama hızı değiştirilerek deneyler tamamlanmıştır. Şekil 3.2. de tez kapsamında kullanılan lazer çizme sisteminin şeması görülmektedir.

% 80'lere varan verimlilikle çalışan İterbiyum (Yb) katkılı fiberler [67] P1 kazıma deneylerinde kullanılan FiberLAST lazer sistemlerinin ana parçasıdır. Tepe güç ve frekans dışında tez kapsamındaki çalışmalarda kullanılan lazer sistemlerinin bazı temel özellikleri Çizelge 3.1.'de özetlenmiştir.

Çizelge 3.1. Deneylerde kullanılan Yb-katkılı fiber lazerlerin özellikleri (FiberLAST)

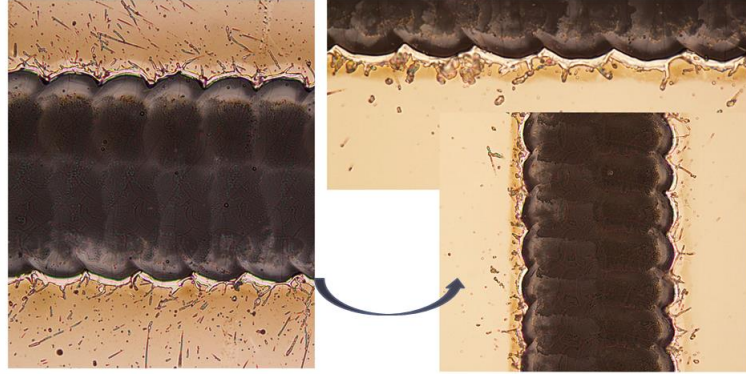
Lazer sistemi	Dalga boyu, $\lambda$	Atım uzunluğu, $\tau$	Işın kalitesi	Gaussian ışın çapı
Fiber MOPA (nano saniye)	1064 nm	30 ns	< 1.2	30 $\mu$ m
Fiber MOPA (femto saniye)	1030 nm	300 fs	< 1.2	5 $\mu$ m

### 3.2. Deneysel Yöntemler

P1 kazıma deneyleri için kullanılan örnekler, CuInS<sub>2</sub>/CuInGaS<sub>2</sub> ince film güneş gözelerini spreylendirilme yöntemiyle üretmekte kullanılan arka kontaklardan seçilmiştir. Mo kaplı camlar ve ilk bölümde raporlanan en iyi arka kontak parametreleriyle Upilex® alttaşlara kaplanan Mo ince filmler bu çalışmada kullanılmıştır. Saçtırma yöntemiyle büyütülen Mo filmlerin kalınlığı kesit SEM yöntemiyle cam üzerinde yaklaşık 350 nm

ve Upilex® üzerinde yaklaşık 450 nm olarak ölçülmüştür. Katı ve bükülebilir alttaş olmak üzere deneysel çalışmalar temel olarak iki kısımdan oluşmaktadır. Her bir alttaş için ns ve fs atım uzunluğuna sahip sistemlerde atmosferik ortamda çalışmalar yapılmıştır. Lazer sisteminde çalışma aralığı içinde güç, frekans ve tarama hızı değiştirilerek P1 kazıma için parametreler optimize edilmiştir.

Özellikle ns atımlı lazer kazıma işlemlerinde termal etkiden dolayı Mo filme saçılan eriyiklerin filmden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu işlem numunenin Alconox® yardımıyla temizlenip ultrasonik banyoda 10 dk bekletilmesi ve ardından iki kez saflaştırılmış su ile temizlenerek kurutulmasıyla gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.3.). Böylece üzerine kaplanacak soğurucu tabaka için Mo filmin pürüzsüzlüğü yeniden sağlanmış olur. Aynı şekilde poliimit üzerine yapılan lazer kazıma işlemlerinden sonra numuneler 5 dk ultrasonik banyoda bekletilmiştir ve iki kez saflaştırılmış su ile temizlenerek kurutulmuştur.



Şekil 3.3. Ultrasonik banyonun kazıma işlemi sonrası etkisi (lazer parametreleri; güç: 15W, frekans: 70 kHz, tarama hızı: 1500mm/s)

### 3.2.1. Optik mikroskopi

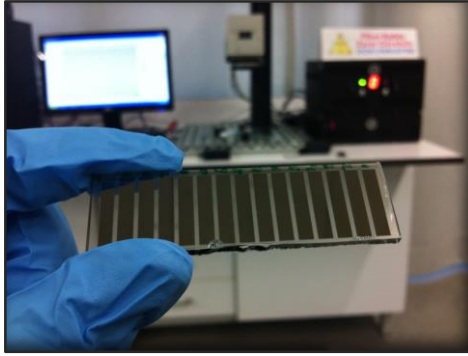
Lazer kazıma işlemlerinin kalitesi optik mikroskoplar yardımı ile hızlı ve güvenli bir şekilde tespit edilebilir. Elde edilen görüntüler filmlerin kazınma oranı, kazıma genişliği ve termal etki varsa bunun oluşturduğu çatlak ya da erime gibi kusurları net bir şekilde gösterir. Yapılan ns ve fs atımlı lazer kazıma işlemlerinin ilk karakterizasyonu Nikon Eclipse LV100 optik mikroskop kullanılarak 500 - 2000 büyütme aralığında yapılmıştır (Şekil 3.4.). Kalibrasyon yapıldıktan sonra lazer kazıma ile açılan yarıkların büyüklüğü ölçülerek, olması gereken P1 yarık çap aralığı gözlemlenmiştir. Bunun dışında Mo filmlerin tamamen kalkması için gereken eşik enerji değerinin hesaplanmasında da optik mikroskop kullanılarak ölçülen yarık genişlikleri kullanılmıştır.



Şekil 3.4. Nikon Eclipse LV100 optik mikroskop

### 3.2.2. Ohm-metre Direnç Kontrolü

Optik mikroskop görüntüleri ile saptanan en kaliteli kazıma parametreleri için son olarak direnç kontrolü yapılmıştır. Etrafı tamamen izole edilen örnek (Şekil 3.5.) üzerinde yeniden uygulanan P1 yarıkların galvanik yalıtımı kontrol edilmiştir.



Şekil 3.5. Ohm-metre ölçümlerinde cam alttaşlar için kullanılan direnç kontrol örneği

### 3.3. Deneysel Sonuçlar

Yapılan çalışmalar ns ve fs lazer sistemleri için cam ve poliimit alttaşlar üzerine kaplanmış olan Mo filmler kullanılarak yapılmıştır. Öncelikli olarak cam alttaşlarda lazer atım gücünün Mo filmi tamamen kaldırması için tepe gücü büyüklüğü denemeleri yapılmıştır. Belirlenen bir tepe gücünde tarama hızının ve frekansın değişiminin P1 yarıkların kalitesine olan etkileri incelenmiştir. Benzer şekilde fs lazer sistemde 200 kHz sabit frekansta farklı güç ve tarama hızının Mo filmlerin kazıma işlemleri yapılmıştır. Poliimit tabanlı alttaşlar üzerinde de P1 yarıkların kalitesi ns ve fs atımlı lazer sistemlerde incelenmiştir. Bölüm 3.3.1 ve 3.3.2’de ns ve fs lazer sistemlerin cam ve Upilex® alttaşlara kaplanan Mo filmlerin P1 kazıma işlemleri detaylı olarak

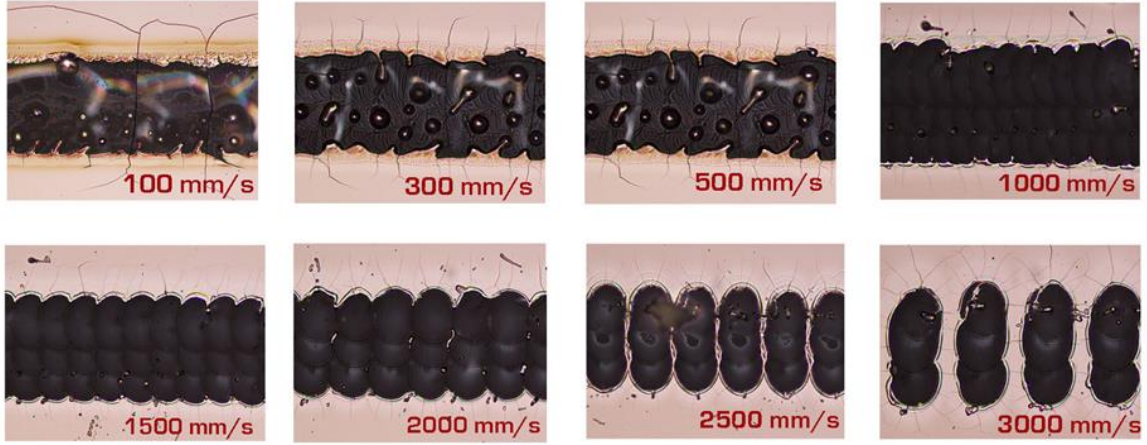
tartışılmıştır. İstenilen kazıma kalınlığını elde edebilmek için birbirine komşu üç çizgi olacak şekilde P1 kazıma deneyleri yapılmıştır.

### **3.3.1. Cam Alttaşlar**

Cam alttaşlar ince film güneş pillerinde en yaygın kullanılan alttaşlardır. P1 kazıma işlemlerinin cam alttaşlarda optimize edilmesi ve poliimit alttaşlara adapte edilmesi bu bölümde yapılan çalışmaların temel amacıdır. Öncelikli olarak ns ve fs atımlı lazer sistemleri ile yapılan çalışmalar cam alttaşlara uygulanmıştır. Optimize edilen sistem parametreleri poliimit alttaşın kazıma eşik değeri dikkate alınarak Mo/Upilex® yüzeylere adapte edilmiştir.

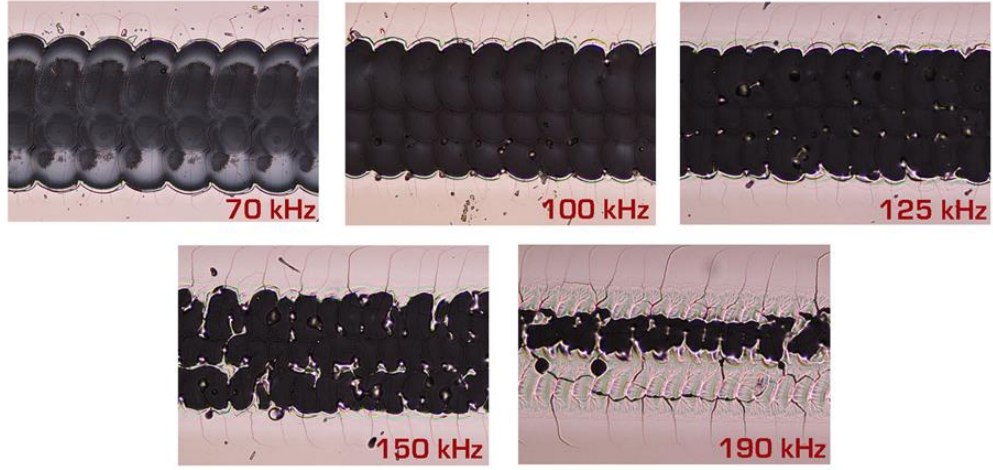
#### **3.3.1.1. ns Atımlı Lazer Kazıma İşlemi**

Mo ince filmlerin kazıma işlemlerinde öncelikli olarak ortalama bir güç (10 W) ve frekans (100 kHz) değeri seçilerek tarama hızının kazıma işleminin kalitesine olan etkisi gözlemlenmiştir. Şekil 3.6.'da 100 mm/s'den 3000 mm/s'ye kadar olan aralıkta farklı tarama hızlarının etkileri gösterilmektedir. Çok düşük tarama hızlarında termal etki optik mikroskop görüntülerinde görülmektedir. Eriyik Mo parçaları kazınan alanın içinde görülmekle beraber kazıma alanının kenarlarında Mo filmin renk değişimi de Şekil 3.5.'te görülmektedir. Tarama hızının çok fazla artması çakışma oranını azalttığından lazer atımları arası Mo film kalıntıları görülmektedir. 1500 mm/s tarama hızı ile yapılan örnek termal etki ve film çatlaklarının en az olduğu tarama hızı olarak gözlemlenmiştir.



Şekil 3.6. Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (10 W güç ve 100 kHz frekans değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri)

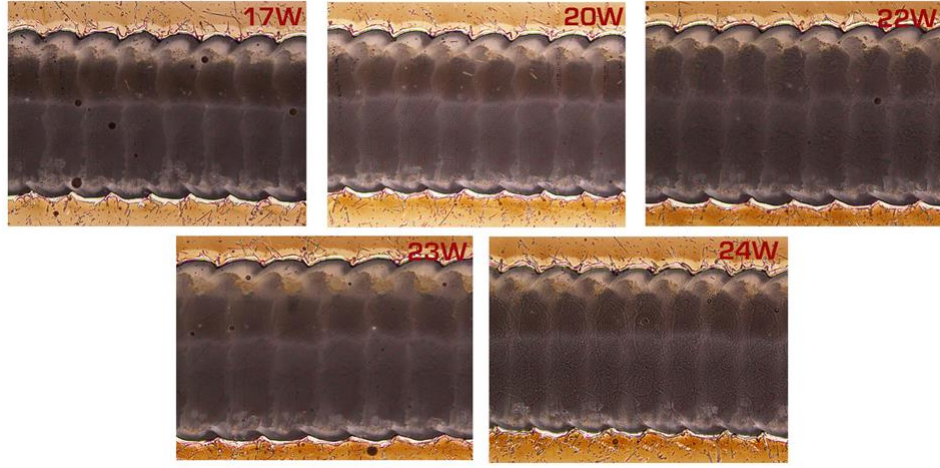
Tarama hızı 1500 mm/s olarak belirlendikten sonra frekansın P1 kazıma kalitesine olan etkisini araştırmak için frekans 70 kHz ile 190 kHz arasında değiştirilmiştir. 10W sabit güçte yapılan deneylerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.7.'de gösterilmiştir. Daha düşük frekanslarda çalışmak filmlerde kazıma alanı kenarında çatlak oluşumunu azaltmıştır. 70 kHz frekans ve 1500 mm/s tarama hızında P1 kazıma işlemi için en iyi görüntü elde edilmiştir. Bu görüntü literatürde ns sistemlerde elde edilen yapılar ile uyum göstermektedir [65,71].



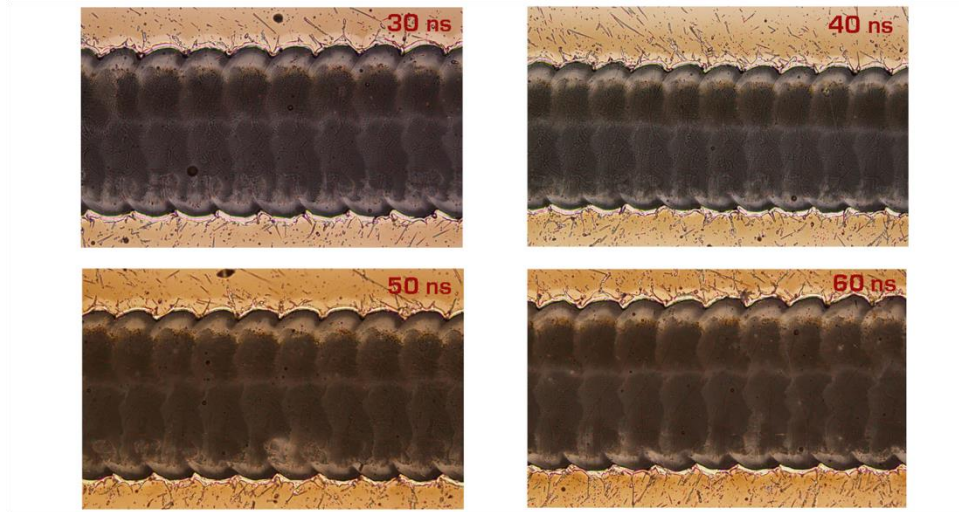
Şekil 3.7. Farklı frekanslarda yapılan P1 kazıma işlemleri (10 W güç ve 1500 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri)

Frekans ve tarama hızı deneyleri ile çakışma oranları belirlenerek yaklaşık 50-90  $\mu\text{m}$  genişliğinde yarıklar elde edilmiştir. Farklı güçlerde yapılan deneyler Şekil 3.8.'de gösterilmiştir. Gücün artması daha fazla malzemenin kaldırılmasına sebep olduğundan çakışma oranları sabit kalsa da P1 yarıklarının genişliği yaklaşık 90  $\mu\text{m}$  bulmaktadır. Lazer gücünün artması filmleri tamamen kaldırılmasında etkin olsa da malzeme üzerinde termal etkinin meydana getirdiği olumsuzluklar gözlemlenmiştir. ns atımlı lazer sistemi ile atım uzunluğunu değiştirmek de mümkündür. Bu sebeple farklı atım uzunlukları (30-60 ns arası) belirlenen güç, frekans ve tarama hızlarında çalışılmış ve kazıma işleminin kalitesini arttıracak bir sonuç vermediği gözlemlenmiştir (Şekil.3.9.). Yapılan deneylerin sonucunda 13 W güç ile 70 kHz frekansta 1500 mm/s tarama hızı cam yüzeye kaplı Mo arka kontaklar için en iyi ns atımlı lazer parametresi olarak belirlenmiştir (Şekil 3.10.). Bu parametrelerde yarıkların genişliği optik mikroskop yardımı ile yaklaşık 77  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. İletkenlik ölçümleri ile bu örneğin tamamen yalıtımının sağlandığı (>100 M $\Omega$ ) ispatlanmıştır.



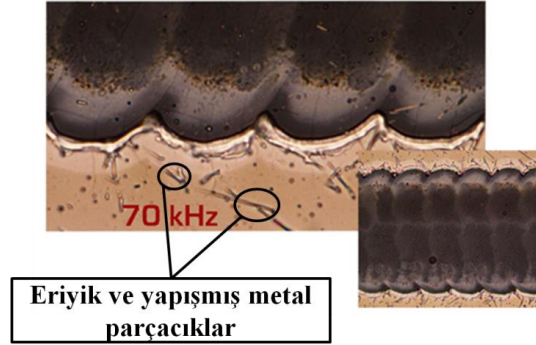


Şekil 3.8. Farklı güçlerde yapılan P1 kazıma işlemleri (70 kHz frekans ve 1500 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri)



Şekil 3.9. Farklı atım uzunluklarında yapılan P1 kazıma işlemleri (13 W güç, 70 kHz frekans ve 1500 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri)

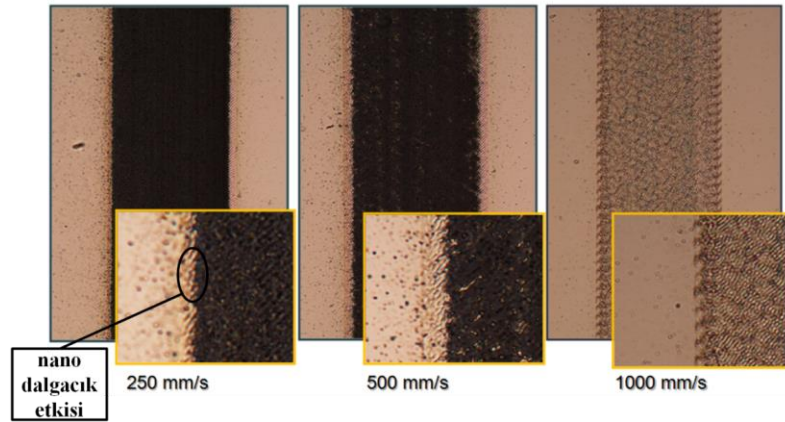




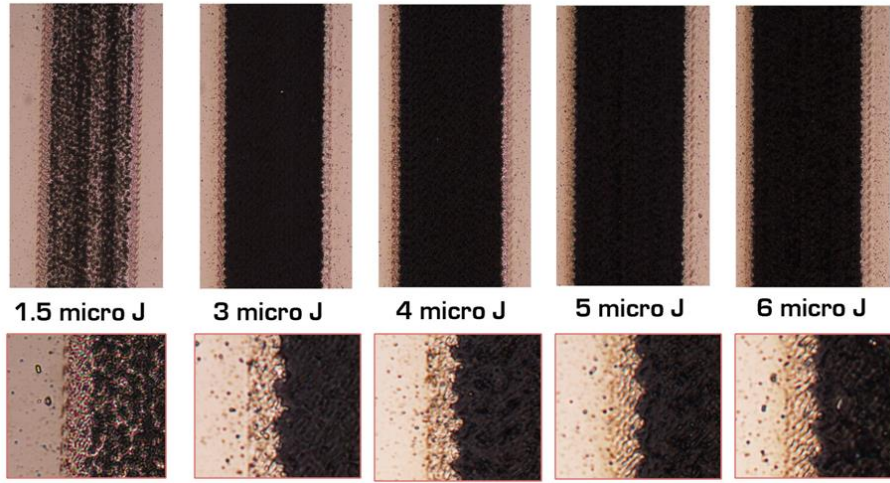
Şekil 3.10. Parametreleri 13 W güç, 1500 mm/s tarama hızı ve 70 kHz frekans olan örneğin 50x ve 100x büyütme ile optik mikroskop görüntüsü

### 3.3.1.2. fs Atımlı Lazer Kazıma İşlemi

300 fs atım uzunluğu olan fiber lazer sistem P1 kazıma işlemleri için kullanılmıştır. Cam alttaşlar üzerine kaplı Mo arka kontakların kazıma işlemleri yapılırken frekans 200 kHz’de sabit tutulmuştur. 860 nJ yani 0,17 W sabit güçte farklı tarama hızları uygulanarak yapılan örneklerin optik mikroskop görüntüleri Şekil 3.11.’de gösterilmiştir.



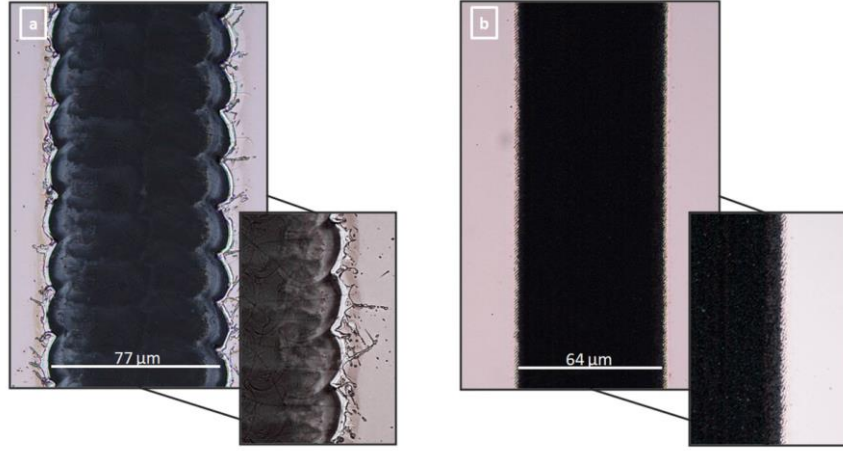
Şekil 3.11. Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (200 kHz frekans ve 860 nJ (0,17 W) güçte değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri)



Şekil 3.12. Farklı güçlerde yapılan P1 kazıma işlemleri (200 kHz frekans ve 1000 mm/s tarama hızı değerlerinde üç komşu çizgi deneyleri)

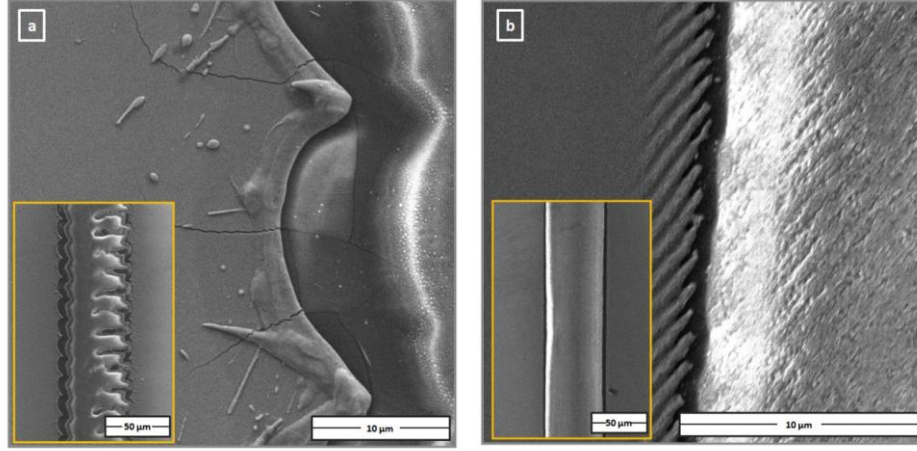
Termal etki kaynaklı deformasyonlar fs atımlı lazer kullanıldığında gözlemlenmemiştir (Şekil 3.11. ve Şekil 3.12.). Tarama hızının artması düşük güçlerde Mo filmin kazınma işlemlerinde istenilen sonucu vermemiştir. Yüksek tarama hızlarında (1000 mm/s) farklı güçlerde yapılan deneylerde Mo filmlerin kazıma işlemleri daha yüksek güçlerde başarı ile yapılmıştır (Şekil 3.12). 0,30 W güçte (1,5  $\mu$ J) yapılan örnekte Mo filmlerin tamamen kaldırılması başarılı olmamış olsa da güç arttığında filmlerin tamamen kazındığı gözlemlenmiştir. fs sistem ile yapılan deneylerde ns lazer sistemine göre çok daha düşük güçlerde Mo filmin P1 kazıma işlemi başarılı bir şekilde yapılabilmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri ile örneklerin galvanik yalıtımı kontrol edilmiştir.

ns ve fs atımlı lazer sistemlerle yapılan P1 kazıma deneyleri sonucu cam altaşlarda belirlenen en iyi parametreler ns atımlı lazer sistemi için 13 W güç, 1500 mm/s tarama hızı ve 70 kHz frekans ile üç komşu çizgi şeklinde belirlenmiştir. fs atımlı sistem ile yapılan deneylerin sonucun da ise aynı şekilde üç komşu çizgi kullanılarak 0,4 W güç, 250 mm/s tarama hızı ve 200 kHz frekansta en iyi sonuç elde edilmiştir. Şekil 3.13.'de ns ve fs atımlı fiber lazer sistemler kullanılarak yapılan deneylerde belirlenen en iyi örneklerin optik mikroskop görüntüleri gösterilmiştir.

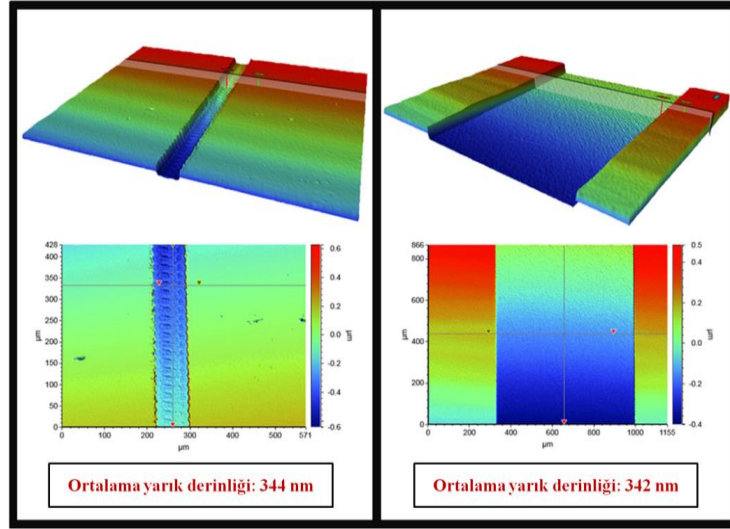


Şekil 3.13. (a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak  $26,3 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve % 29 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak  $10,2 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve % 75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin optik mikroskop görüntüleri

Şekil 3.14. (a)'da ns atımlı lazer sistemi ile yapılan P1 kazıma işlemi sonucu filmin kenarında termal etkiden dolayı eriyen Mo filmin kalıntıları ve çatlaklar görülmektedir. Diğer yandan çok daha düşük güçlerde fs lazer ile yapılan örnekte Mo filmin kenarında termal etkinin sebep olduğu olumsuz etkiler görülmemiştir. Metal filmin kenarında nano dalgacık (nanoripple, sub-wavelength ripple) adı verilen yapılar gözlemlenmiştir. Bu yapılar fs atımlı lazerler yardımıyla malzeme yüzeyinde elde edilen periyodik yapılardır [72,73]. Optik profilometre görüntüleri Mo filmlerin tamamının kazındığını göstermektedir. Yaklaşık 350 nm kalınlığa sahip Mo filmler lazer ile P1 kazıma işlemine tabi tutulduğunda elde edilen olukların derinliği 340 nm'nin üzerinde ölçülmüştür (Şekil 3.15.).



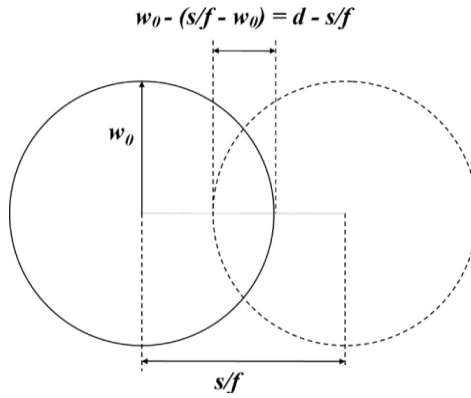
Şekil 3.14. (a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak  $26,3 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve % 29 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak  $10,2 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin SEM görüntüleri



Şekil 3.15. (a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak  $26,3 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve % 29 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak  $10,2 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin optik profilometre görüntüleri (20x büyütme)

### 3.3.1.3. Mo Kazıma Eşik Değeri Tayini

Cam alttaşlar için P1 kazıma parametreleri belirlendikten sonra Mo filmlerin tamamen kaldırılması için gerekli olan en düşük enerji değeri (ablation threshold - kazıma eşik değeri) hesaplamaları yapılmıştır. Bu hesaplamalar için ns ve fs sistemlerde tek çizgi lazer kazıma işlemleri yapılmıştır. Bu kısımda her bir atımın üst üste geldiği (çakışma) oran sabit tutularak lazer güç değişimi ile kazınan alan arasında ilişki kurularak kazıma eşik değeri tayin edilmiştir.



Şekil 3.16. Teorik % çakışma hesabının geometrik gösterimi [75]

İki lazer atımı arası çakışma oranının hesabının geometrisi Şekil 3.16.'da gösterilmiştir. Lazer kazıma işlemlerinde atımdan atıma ışın çakışma oranı [74,75]:

$$\text{Çakışma (\%)} = 100 \left( 1 - \frac{s \left[ \frac{\text{m}}{\text{s}} \right]}{f \text{ [Hz]} d \text{ [m]}} \right) \quad (3.1)$$

$d = 2w_0$  Gaussian ışın çapını,  $s$  lineer tarama hızını ve  $f$  frekansı simgelemektedir. İnce film üzerine düşen lazer atım sayısı kaliteli kazıma işlemi için önemli parametrelerden biri [76] olduğundan, frekans ve tarama hızı bağımlı deneyler önceki bölümde tartışılmış ve en iyi belirlenen değerlerde sabit tutularak kazıma eşik değeri hesaplanmıştır. Bu

hesaplama ilk olarak Liu tarafından (111) silikon-kristal yüzeyde piko saniye atımlı lazer sistem kullanarak yapılan deneyler sonucu basit bir teknik olarak ileri sürülmüştür [77]. İnce film kazıma için bu teknik şu şekilde özetlenebilir [75,78]:

$$\Phi(r) = \Phi_0 e^{-2r^2/w_0^2} \quad (3.2)$$

$$\Phi_0 = \frac{2E}{\pi w_0^2} \quad (3.3)$$

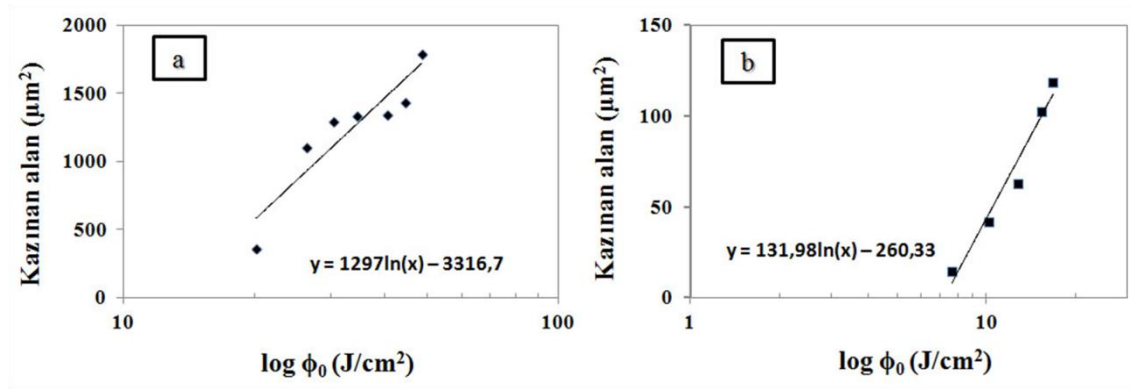
Denklem (3.2)'nin tamamen filmin kalktığı uygulanan lazer ışınının çapı için çözümü şu şekilde olur:

$$r^2 = \frac{1}{2} w^2 \ln \left( \frac{\Phi_0}{\Phi_{eşik}} \right) = \frac{1}{2} w^2 (\ln \Phi_0 - \ln \Phi_{eşik}) \quad (3.4)$$

Burada E atım enerjisini,  $\Phi_0$  tepe enerji akısını (peak fluence),  $\Phi_{eşik}$  kazıma eşik enerji akısını, r kazıma yapılan alanın yarıçapını, w ise ideal Gaussian ışın çapını göstermektedir. Kazıma yapılan alan ile uygulanan enerji akısının logaritması arasında lineer bir ilişki olduğu eşitlikten anlaşılmaktadır.  $r^2 - \log \Phi_0$  grafiği kullanılarak  $\Phi_{eşik}$  değeri ekseni kestiği noktadan hesaplanabilir. Tez kapsamında yapılan lazer parametreleri Çizelge 3.2.'da özetlenmiştir. Bu parametreler kullanılarak yapılan kazıma denemelerinin sonucunda öncelikli olarak optik mikroskop yardımıyla yarıkların genişlikleri tayin edilmiştir. Böylece Liu'nun öne sürdüğü ve ince film kazıma işlemlerine de adapte edilebilen kazıma eşik değeri hesaplamaları bu çalışmaya da uygulanabilmiştir.

Çizelge 3.2. Kazıma eşik enerji akısı tayini için kullanılan parametreler

	ns		fs	
	Güç (W)	Enerji akısı (J/cm <sup>2</sup> )	Güç (W)	Enerji akısı (J/cm <sup>2</sup> )
% 29 çakışma oranı 70 kHz 1500 mm/s	10	20,2	0,30	7,64
	13	26,3	% 75	0,40
	15	30,3	çakışma	0,50
	17	34,4	oranı	0,60
	20	40,4	200 kHz	0,66
	22	44,5	250 mm/s	0,66
	24	48,5		



Şekil 3.17. a) ns ve b) fs atımlı lazer sistemler için Mo film kazınan alan – uygulanan lazer enerji akısı grafikleri

Grafiklerden elde edilen sonuçlara göre ns atımlı lazer kazıma işlemi için eşik enerji akısı 12,3 J/cm<sup>2</sup> olarak bulunurken fs atımlı işlem için 7,2 J/cm<sup>2</sup> değeri bulunmuştur (Şekil 3.17.). Daha düşük güçlerde Mo film kazıma işlemi fs atımlı sistemde başarıyla yapılmıştır. Çok daha düşük değerlerde olması gereken eşik enerji akısı yapılan deneylerde literatürde rapor edilenlerin [79] üzerinde çıkmıştır. Mo filmin tamamen

kalkması için gereken enerji filmin kalınlığına [78], uygulanan lazerin dalga boyu, atım uzunluğu, ışın çapı gibi özelliklere de bağlı olduğundan ve kullandığımız sistemin farklı olmasından dolayı bu değer olması gerekenden farklı çıkmış olabilir. Yine de fs sistem ile yapılan deneylerde ns sisteme göre eşik değerinin düşük çıkması atım uzunluğu azaldıkça daha kolay ve kaliteli kazıma işlemi yapıldığından [80] beklendiği gibi sonuç vermiştir.

### **3.3.2. Poliimit Alttaşlar**

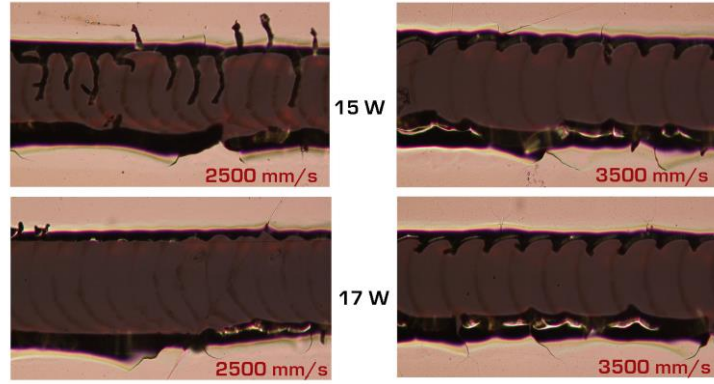
Bükülebilir güneş pilleri hafif, maliyet etkin ve kompakt yapıda üretilebilmeleri sebebi ile son yıllarda önem kazanmıştır. Bu güneş pillerinin geniş aralıklarda uygulanması yine monolitik entegrasyon işlemleri ile mümkün olmaktadır. Ancak metal ya da polimer esaslı alttaşlara yapılan kazıma işlemleri cam alttaşlara uygulananlardan proses parametreleri anlamında bazı farklılıklar ve zorluklar içermektedir. Mo filmlerin kazıma eşik değeri poliimit ile çok yakın değerlere sahip olduğundan metal film daha düşük enerjilerde tamamen kaldırılabilir [81].

#### **3.3.2.1. ns Atımlı Lazer Kazıma İşlemi**

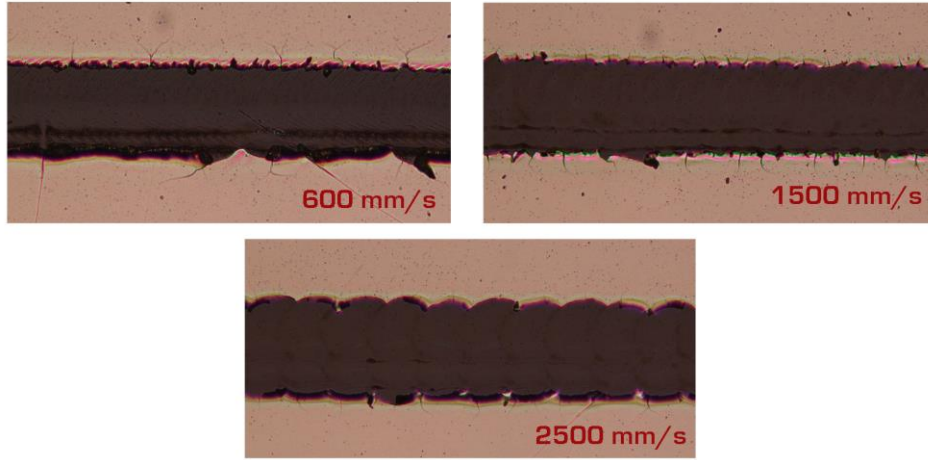
Bu bölüm, cam alttaşlarda kullanılan parametrelerin bükülebilir Upilex® alttaşlara adapte edildiği deneysel çalışmaları içermektedir. Cam alttaşlarda 70 kHz frekans ile yapılan deneylerde istenilen P1 kazıma işlemi elde edilmiştir. Bu sebeple öncelikle 70kHz frekans sabit tutularak cam alttaşlara uygulanan lazer güçleri uygulanmıştır. Yüksek lazer gücü Mo filmin tamamen kaldırmasını sağlasa da filmde ve alttaşa deformasyonlara sebep olmaktadır (Şekil 3.18.). Mo ve poliimit alttaşların kazıma eşik değerleri birbirine yakın olduğu [81] için yüksek tarama hızlarında deneyler yapılmıştır. Şekil 3.18.'de 6 W güçte farklı tarama hızları ile yapılan deneylerin optik mikroskop



görüntüleri gösterilmiştir. 2500 mm/s tarama hızı ve 70 kHz frekans ile elde edilen % - 19 çakışma oranı Mo filmlerin Upilex® alttaşa çok zarar vermeden düşük güçlerde tamamen kaldırılmasını sağlamıştır.

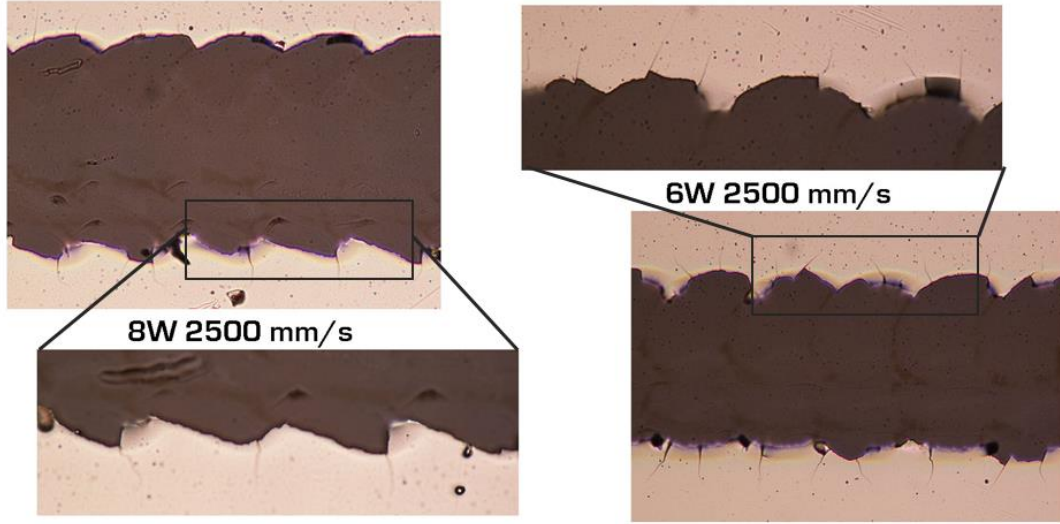


Şekil 3.18. Farklı güçlerde ve tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (70 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri)



Şekil 3.19. Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (6 W güç ve 70 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri)

Şekil 3.20.'de 6 W ve 8 W güçlerde yapılan P1 kazıma işlemlerinin optik mikroskop görüntüleri gösterilmektedir. Filmlerin tamamen kaldırıldığı optik mikroskop görüntülerinden görülmektedir ve Ohm-metre ölçümlerinden elde edilen sonuçlarla uyum içindedir. 8 W ile yapılan kazıma işleminde Mo filmin kenarlarında daha az çatlak oluşmakla birlikte daha düzgün kazıma geometrisi gözlemlenmiştir. ns atımlı lazer sistemi ile yapılan deneylerin sonucunda Mo filmlerin Upilex® alttaşlardan 8 W güç uygulanarak % -19 çakışma oranı ile tamamen kaldırıldığı gözlemlenmiştir.

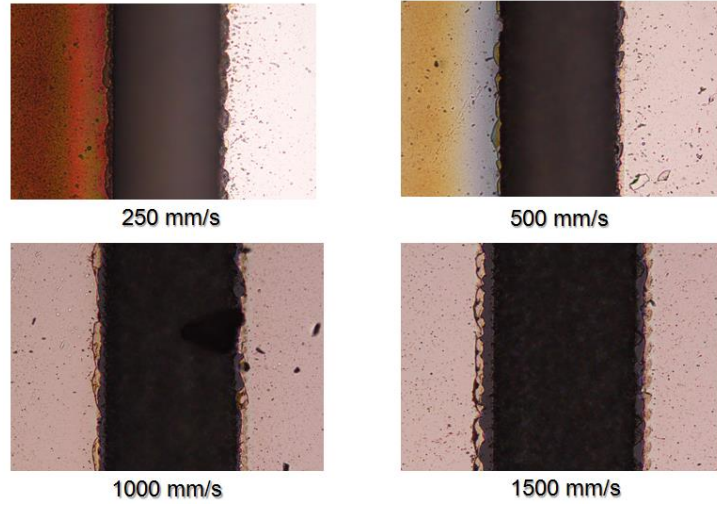


Şekil 3.20. Farklı güçlerde ve tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (70 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri)

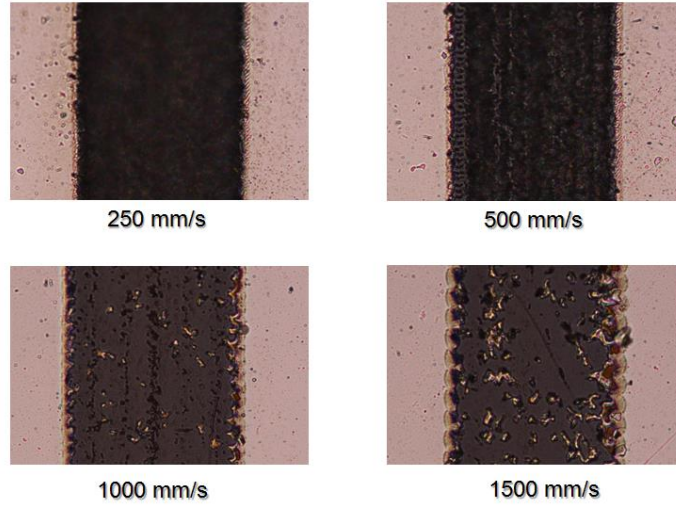
### 3.3.2.2. fs Atımlı Lazer Kazıma İşlemi

200 kHz sabit frekansta yapılan fs lazer kazıma işlemlerinde farklı güç ve tarama hızları deneyleri yapılmıştır. 0,40 W güç (4  $\mu$ J) ile deneyler 250 mm/s ile 1500 mm/s tarama hızları arasında yapılmıştır. Düşük tarama hızları Mo filmde renk değişimine sebep olmuştur (Şekil 3.21.). Daha düşük güçlerde yapılan deneyler sonucunda Mo filmlerin

düşük tarama hızlarında tamamen kaldırıldığı gözlemlenmiştir (Şekil 3.22.). 0,10 W güç (1  $\mu$ J) ile yapılan deneylerde yüksek tarama hızları Mo filmlerin kaldırılması için yeterli olmadığı gözlemlenmiştir.

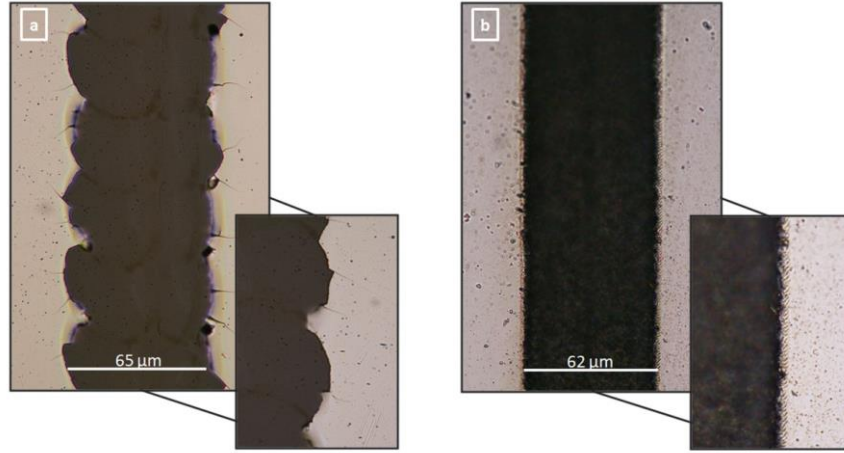


Şekil 3.21. Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (0,40 W güç ve 200 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri)



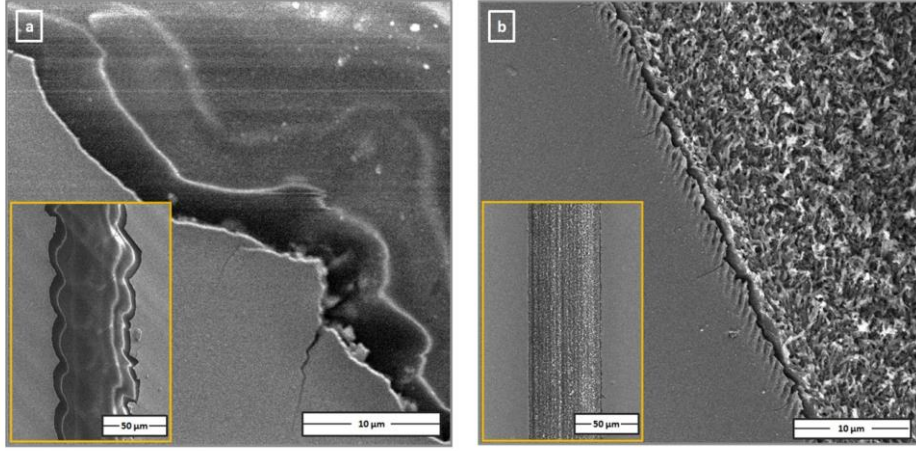
Şekil 3.22. Farklı tarama hızlarında yapılan P1 kazıma işlemleri (0,10 W güç ve 200 kHz frekans ile yapılan üç komşu çizgi deneyleri)

Cam alttaşlarda olduğu gibi fs atımlı lazer sistem kullanılarak çok daha dűřuk enerjiler ile Mo filmlerin P1 kazıma işlemleri başarı ile yapılmıştır. fs atımlı lazer ile yapılan deneylerde 0,1 W gű, 200 kHz frekans ve 250 mm/s tarama hızı ile elde edilen örnek özellikler sebebi ile öne çıkmıştır. Mo arka kontak için seçilen ns ve fs atımlı lazer sistemleri için parametreler Őekil 3.23.'de gösterilmiştir. İki sistemde de istenilen yarık genişliği  komşu çizgi ile sağlanmıştır ve ns lazer sistemi için yaklaşık 65 m genişlik optik mikroskop yardımıyla llűrken fs atımlı sistem için bu değer 62 m olarak llműřtir.



Őekil 3.23. (a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak 12,1 J/cm<sup>2</sup> enerji akısı ve % -19 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak 5,1 J/cm<sup>2</sup> enerji akısı ve % 75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin optik mikroskop grűntűleri

Seçilen örneklerden alınan SEM grűntűleri iki sistemde de lazer iřnlarının Upilex® alttařta yűzeyi desenlediđi gözlemlenmiřtir. ns atımlı sistemde termal etkinin daha aktif olduđu söylenebilir. Cam alttařlarda gözlemlenen Mo filmin kenarlarında oluřan kazıma geometrileri Upilex® alttařlarda yapılan örneklerde de gözlemlenmiřtir (Őekil 3.24.). fs atımlı lazer poliimit alttařı desenlemiř olsa da Mo filmde daha keskin kenarlar gözlemlenmiřtir.



Şekil 3.24. (a) ns lazer atımlı sistem kullanılarak  $12,1 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve % -19 çakışma oranı (b) fs lazer atımlı sistem kullanılarak  $5,1 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ve %75 çakışma oranı ile yapılan örneklerin SEM görüntüleri

### 3.4. Tartışma

Lazer atımları kullanılarak malzemelerin kaldırılması enerji ya da ısı transferi ile açıklanabilir. 2-sıcaklık modeli (two-temperature model) lazer atımlarının malzemelerin kaldırılmasına olan termal etkiyi açıklar. Tek boyutta 2-sıcaklık modeli şu şekilde tanımlanır [82]:

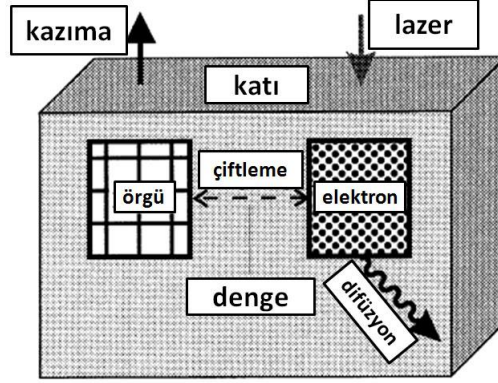
$$C_e \frac{\partial T_e}{\partial t} = -\frac{\partial Q(z)}{\partial z} - \gamma(T_e - T_i) + S \quad (3.5)$$

$$C_i \frac{\partial T_i}{\partial t} = \gamma(T_e - T_i) \quad (3.6)$$

ısı akısı  $Q(z) = -k_e \partial T_e / \partial z$  ve  $I(t)$  lazer yoğunluğu,  $A$  ve  $\alpha$  sırasıyla yüzey geçirgenliği ve malzemenin soğurma katsayısı olmakla birlikte lazer ısı kaynağı terimi

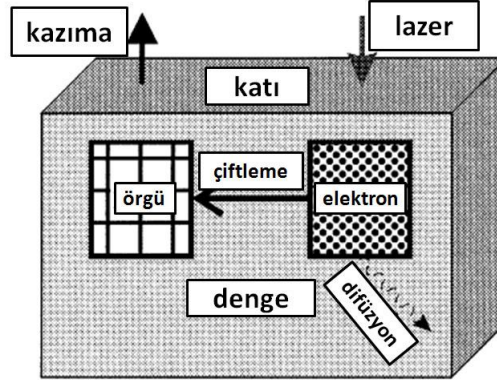


$S = I(t)A\alpha \exp(-\alpha z)$  şeklinde tanımlanır. Elektron ve örgü alt sistemlerin sıcaklıkları sırasıyla  $T_e$  ve  $T_i$  ile gösterilir. Aynı şekilde elektron ve örgü ısı sığaları ise  $C_e$  ve  $C_i$  olarak tanımlanır. Elektron termal iletkenliği  $k_e$  ve elektron-fonon çiftlemesi  $\gamma$  ile gösterilir.



Şekil 3.25. ns atımlı lazer ile malzemenin etkileşiminin şematik gösterimi [82]

Şekil 3.25. ve 3.26. ns ve fs atımlı lazerler ile Mo filmin arasındaki etkileşimi göstermektedir. Chickov ve arkadaşları lazer kazıma işleminde ns atım uzunluğu koşulu için lazer atım süresinin ( $\tau_L$ ) örgü ısınma süresinden ( $\tau_i$ ) çok daha fazla olduğunu, bu sebeple soğurulan lazer enerjisi ile malzemenin önce erime sıcaklığına ulaşır sonra buharlaştığını bildirmişlerdir [82]. Burada termal dalga malzemenin içine yayılır ve ısı difüzyonu oluşur. Bu alanlar ısıdan etkilenen bölge (heat affected zone -HAZ) olarak adlandırılır [83] ve ns atımlı lazer ile yapılan P1 kazıma işlemlerinde kolayca gözlemlenmiştir (Bölüm 3.3.1.2). fs atımlı lazerde ise elektron soğuma süresi ( $\tau_e$ ) fs atım süresinden ( $\tau_L$ ) daha uzun olduğundan kazıma işlemi katı-gaz (katı-plazma) geçişi olarak adlandırılır [82]. Burada elektronun soğuma ve örgüye aktarılan enerji süresi 1 ps zaman aralığı gibi bir değere sahiptir.



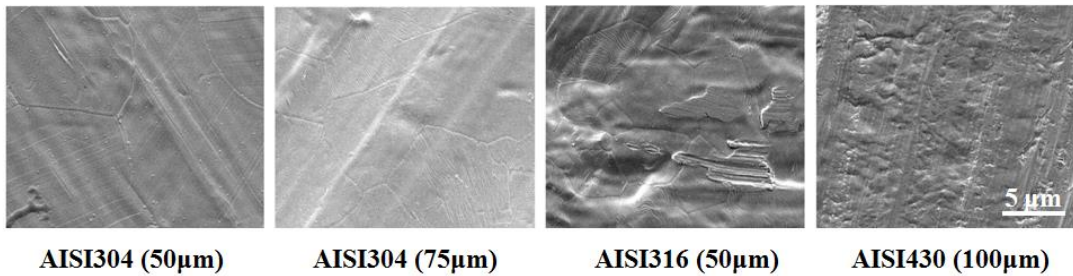
Şekil 3.26. fs atımlı lazer ile malzemenin etkileşiminin şematik gösterimi [82]

Sonuç olarak güneş gözelerinde galvanik yalıtımı sağlamak amaçlı yapılan Mo arka kontak kazıma işlemi ns ve fs atım uzunlukları için cam ve Upilex® alıtışlarda başarı ile yapılmıştır. Optik mikroskop ve SEM yardımı ile elde edilen görüntüler elde edilen P1 kazıma işlemlerinin kalitesini belirlemede kullanılmıştır. fs atım uzunluğu ns atım uzunluğuna göre daha düşük enerjilerde daha keskin kazıma kenarları elde etme gibi önemli avantajlara sahiptir [80]. fs atım süresi elektron soğuma süresinden kısa olduğu için Mo filmde eriyik malzeme kalıntılarına ve ısıdan etkilenen bölgelere (HAZ) rastlanmamıştır. Cam ve Upilex® alıtışlarda fs atımlı fiber lazer ile sırayla  $10,2 \text{ J/cm}^2$  ve  $5,1 \text{ J/cm}^2$  enerji akısı ile Mo filmlerin P1 kazıma işleminde istenilen özellikler elde edilmiştir.

#### 4. PASLANMAZ ÇELİK FOLYO ALTTAŞLAR İÇİN BARİYER TABAKA ÜRETİMİ VE CIS-CIGS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN FARKLI ARKA KONTAK DİZAYNLARI

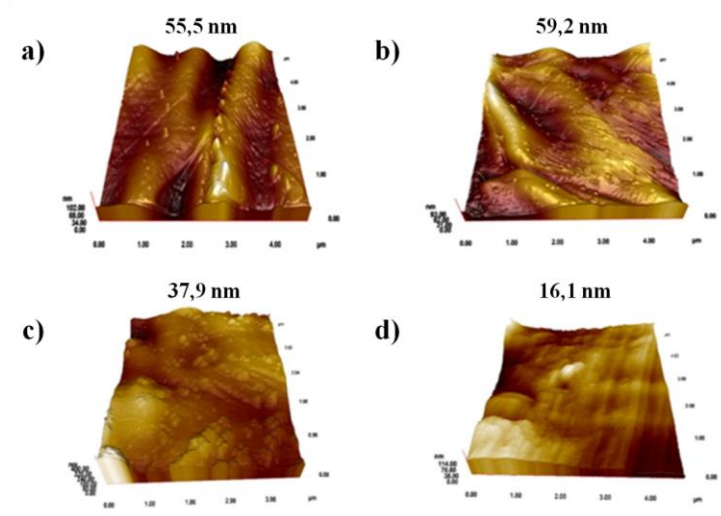
Bükülebilir güneş pilleri için alttaş kullanımı ve seçimi Bölüm 1.'de tartışılmıştır. Metal tabanlı alttaşların polimer tabanlı alttaşlara göre daha avantajlı olması termal ve mekanik dayanımlarının daha fazla olmasından kaynaklanmaktadır. Molibden (Mo), alüminyum (Al), titanyum (Ti) ve bazı alaşım folyolarla birlikte paslanmaz çelik folyolar dikkat çeken bükülebilir alttaşlardır. İnce film güneş pili teknolojisinde paslanmaz çelik folyolar düşük maliyet ve sahip oldukları uygun termal ve mekanik özellikleri ile diğer metal folyolar arasında öne çıkmaktadırlar [23].

Tez çalışmamızın bu bölümünde ilk olarak, farklı paslanmaz çelik folyolar (ticari olarak bulunan) incelenmiştir. Şekil 4.1.'de paslanmaz çelik folyoların SEM yüzey görüntüleri görülmektedir. Güneş gözelerinin kalitesinde film kalitesinin yanında alttaşların özelliklerinin de rolü önemlidir [84]. Bu sebepten dolayı çelik folyoların yüzey morfolojileri SEM ve AFM analizleri ile incelenmiştir. Günış pillerinde kullanılan soda kireç camın yüzey pürüzlüğünün yaklaşık 10-15nm'dir [85]. Şekil 4.2.'de AISI 304, 316 ve 430 çelik folyoların yüzey topografileri ve yüzey pürüzlükleri görülmektedir. . AFM topografisi  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 'lik alanlarda alınmıştır ve folyolardan AISI 430'un daha düz bir yüzeye sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.1. Farklı kalınlık ve çeşitlerdeki paslanmaz çelik folyoların yüzey SEM görüntüleri





Şekil 4.2. a) AISI 304 (50µm), b) AISI 304 (75µm), c) AISI 316 (50µm) ve d) AISI 430 (100µm) folyoların 3-boyutlu AFM topografileri ve ortalama pürüzlülük değerleri

Literatürde çeşitli çelik folyolar güneş gözesi üretimden kullanılmıştır [28,86-88]. Kalkopirit ince film güneş pillerinin yüksek sıcaklıklarda üretim süreçlerinin olması kullanılan alttaşın termal özelliklerini de önemli kılmaktadır. Farklı paslanmaz çelik folyoların termal genişleme katsayıları Çizelge 4.1.'de verilmiştir. Filmler ile alttaşlar ya da filmler arasındaki termal genişleme katsayı farkı bükülebilir alttaşlarda oluşan gerinim, bükülme ve eğilmelere sebep olmaktadır [89]. Bu nedenden dolayı alttaş seçiminde yüzey özelliklerinin yanında termal özellikler de incelenmektedir.

Çizelge 4.1. Farklı çelik folyoların termal genişleme katsayıları [90]

Çelik Folyo	Yoğunluk (g/cm <sup>3</sup> )	Termal İletkenlik (W/m.K) @100 °C	Termal Genleşme Katsayısı ( 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> ) @100 °C
AISI 304	7,86	16,3	17,3
AISI 316	8,03	16,3	16,0
AISI 430	7,75	26,1	10,5

Diğer yandan paslanmaz çelik folyolar alttaş olarak kullanıldığında proses sırasında istenmeyen safsızlıkların soğurucu tabakaya difüzyonu söz konusu olmaktadır. Bunun sonucunda aygıt verimi olumsuz yönde etkilendiğinden araya bir difüzyon bariyer tabaka kaplanmalıdır. Daha kalın molibden arka kontaklar, titanyum, krom ya da oksit/nitratlar gibi çeşitli bariyer tabakalar farklı gruplar tarafından çalışılmıştır [28,88,91-93]. Yalıtkan difüzyon bariyer tabakalar monolitik bütünleşmiş hücrelerde P1 işlemi için de gerekli olan yalıtkanlık işlevini karşılamış olacaktır [23].

Bu çalışmada AISI 430 paslanmaz çelik folyolar uygun yüzey ve termal özelliklerinden dolayı alttaş olarak seçilmiştir. Güneş gözesi üretimi ile bariyer tabakaların güneş gözelerine olan etkileri de bu tez kapsamında çalışılmıştır. Öncelikli olarak çeşitli bariyer tabakalar incelenmiş sonrasında dielektrik özelliğe sahip alüminyum oksit ( $Al_2O_3$ ) filmlerin optimizasyonu yapılmıştır. Çeşitli kalınlıklarda üretilen alümina filmlerin elektriksel ve yapısal özellikleri incelenerek  $CuInS_2$  ince film güneş göze performansları incelenmiştir. Tüm filmlerin kaplama prosesleri yüksek vakum altında RF magnetron saçtırma yöntemiyle yapılmıştır. TOBB ETÜ ENARLAB'da üretilen standart güneş gözelerinin farklı bariyer tabakalar üzerine büyütülmesiyle literatürde ilk defa sprej piroliz yöntemi ile kalkopirit güneş gözeleri bükülebilir paslanmaz çelik folyolar üzerine üretilmiştir.

#### **4.1. Deneysel Yöntemler**

Endüstriyel olarak mevcut olan 100  $\mu m$  kalınlığındaki AISI 430 paslanmaz çelik folyolar (Hamilton Precision Metals) alttaş olarak seçilmiştir. Folyoların temel özellikleri Çizelge 2.2.'de özetlenmiştir. Deneysel olarak kullanılacak paslanmaz çelik folyolar standart temizlik işlemine tabi tutulmuştur. 5 dk aseton ile ultrasonik banyoda bekletilen alttaşlar asetonu çıkarıldıktan sonra Alconox® içeren suyun içinde 10dk ultrasonik banyoda temizlenmiştir. Fırında kurutulan örnekler 2 dk süreyle hacimce

%5'lik asetik asit ile ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Saflaştırılmış suda iyice temizlenen folyolar fırında kurutularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

Çizelge 4.2. Soğuk haddelenmiş AISI 430 paslanmaz çelik folyoların temel özellikleri [90]

Özellik	
Bileşenler	Cr (% 16,30), Mn (% 0,45), Si (% 0,40), Ni (% 0,20), C (% 0,04), Fe (denge)
Gerilme mukavemeti	145000 psi
Uzama (5,08 cm)	% 1
Erime noktası	1425 °C
Elektriksel iletkenlik (@ 25 °C)	60 $\mu\Omega$ .cm

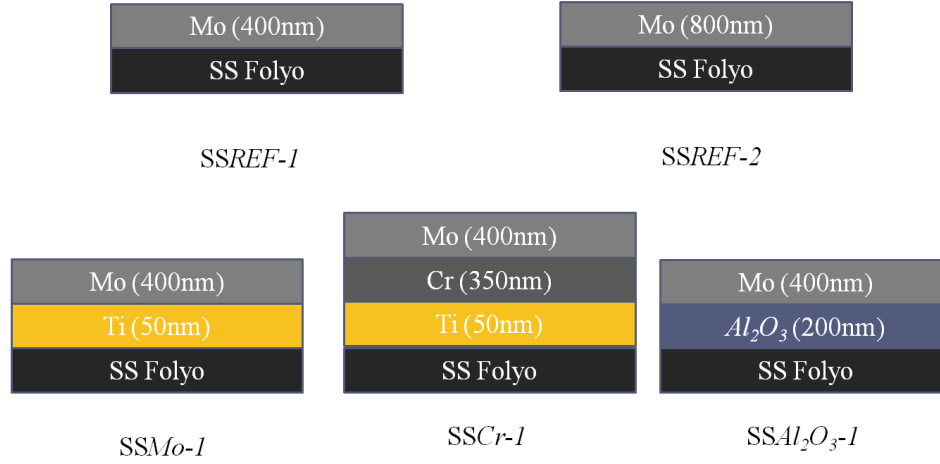
#### 4.1.1. Farklı Difüzyon Bariyer Tabakalar ve Güneş Gözesi Üretimi

Mo, Ti, Cr ve  $Al_2O_3$  bariyer tabakalar  $8 \times 3$  cm<sup>2</sup> boyutlardaki standart temizlik işlemi uygulanan paslanmaz çelik folyolara RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanmıştır. Oda sıcaklığında yapılan kaplamalarda % 99,99 saflığa sahip Mo, Ti ve Cr ve  $Al_2O_3$  hedefler kullanılmıştır. Saçtırma işleminin parametreleri Çizelge 4.3.'de gösterilirken elde edilen yapıların şematik gösterimi Şekil 4.3.'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Farklı difüzyon bariyer tabakaların RF saçırma yöntemiyle kaplama parametreleri

Numune	Kazan basıncı (Torr)	Film	RF saçırma gücü (W)	Kaplama süresi (dk)	Ar akışı (sccm)
SSREF-1	8 x 10 <sup>-6</sup>	Mo	125	26	45
SSREF-2		Mo	125	52	
SSMo-1		Ti	100	10	
		Mo	125	26	
SSCr-1		Ti	100	10	
		Cr	125	39	
		Mo	125	26	
SSAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	171	
		Mo	125	26	

Stokiyometrik oranı 9,40/5,50/16,00 olan CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar 2 ml/dk hız ile Sono-Tek FlexiCoat USP sistem kullanılarak sprey piroliz yöntemiyle kaplanmıştır. Filmler kaplanırken folyolar vakum tutucu (Şekil 2.1.) yardımıyla sıcak plaka üzerinde sabitlenmiştir. Vaksis CVD-Handy/Tube hızlı ısı tavlama fırını ile numuneler 5 °C/s hızla çıkılan 600 °C sıcaklıkta 2 dk tavlansmıştır. Tavlanan örneklerin üzerine heteroeklemi oluşturmak için % 1 gümüş (Ag) katkılı In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon tabaka sprey piroliz yöntemi ile 300 °C sıcaklıkta kaplanmıştır. 50 nm ZnO ve AZO/Ag/AZO geçirgen iletken oksit tabakalar heteroeklemin üzerine RF magnetron saçırma yöntemiyle oda sıcaklığında kaplanmıştır. Ni/Al üst metal kontaklar termal buharlaştırma yöntemiyle güneş gözelerinin üzerine kaplanmıştır. Komşu aygıtlar mekanik kazıma yöntemi ile birbirinden ayrılmıştır.



Şekil 4.3. Farklı difüzyon bariyer tabakaların şematik gösterimi

Bu çalışmanın öncesinde 300 °C alttaş sıcaklığında kaplanan örneklerde soğurucu tabaka formasyonu oluşmadığı için kaplama sıcaklığı için optimizasyonu yapılmıştır. Aynı akış hızı ve stokiometrik oran ile yapılan kaplamalarda 225-300 °C sıcaklıklar arasında deneyler yapılmıştır.

#### 4.1.2. Alümina Difüzyon Bariyer Tabakalar

Farklı kalınlıklardaki Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerin elektriksel ve yapısal özelliklerini incelemek amaçlı soda kireç cam, Mo kaplı cam ve paslanmaz çelik folyolar üzerine alümina filmler kaplanmıştır. Kaplama parametreleri Çizelge 4.4.'de özetlenmiştir. Bütün kaplamalar oda sıcaklığında ve 45 sccm sabit Ar gaz akışı ile yapılmıştır.

Çizelge 4.4. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> filmlerin kaplama parametreleri

Numune	Kazan basıncı (Torr)	RF saçtırma gücü (W)	Kaplama süresi (dk)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1			171
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2			342
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3	7 x 10 <sup>-6</sup>	100	513
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4			684
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5			1026

Farklı kalınlıklardaki alümina filmler kaplandıktan sonra seçilen kalınlıklardaki örneklerin üzerine Bölüm 4.1.1.'deki örneklere olduğu gibi CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heteroeklemler kaplanarak aygıt üretilmiştir. Bu aygıtların performansları difüzyon bariyer tabakaların kalınlığı fonksiyonu şeklinde incelenmiştir.

#### 4.1.3. CuInS<sub>2</sub> Soğurucu Tabakaya Uygulanan Farklı Tavlama İşlemlerinin Difüzyon Bariyer Tabakanın Rolüne ve Güneş Gözesi Performansına Etkisi

Farklı alümina film kalınlığı çalışmasının ardından seçilen örnek parametreleri ile 3x4,5 cm<sup>2</sup> alanlardaki paslanmaz çelik folyolara alümina filmler kaplanmıştır. Standart Mo arka kontak ve CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar kaplandıktan sonra Vaksis CVD-Handy/Tube hızlı ısı tavlama fırını (Şekil 4.4.) ile numuneler farklı tavlama hızları ve sıcaklıklarında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Çizelge 4.5.'de tavlama işleminin parametreleri özetlenmiştir.



Şekil 4.4. Vaksis CVD-Handy/Tube hızlı ısı tavlama fırını

Çizelge 4.5. Paslanmaz çelik folyo üzerine üretilen  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakaların tavlama işlemi parametreleri

Tavlama işlemi			
Numune	Sıcaklık (°C)	Rampa hızı (°C/s)	Tavlama süresi (dk)
Referans	-	-	-
CA400	400	1	30
CA500	500	1	30
CA600	600	1	30
RTA400	400	5	2
RTA500	500	5	2
RTA600	600	5	2

Tavlama işlemi uygulanan örneklerin üzerine  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklem oluşturmak için % 1 gümüş (Ag) katkılı  $\text{In}_2\text{S}_3$  tampon tabaka sprey piroliz yöntemi ile 300 °C sıcaklıkta

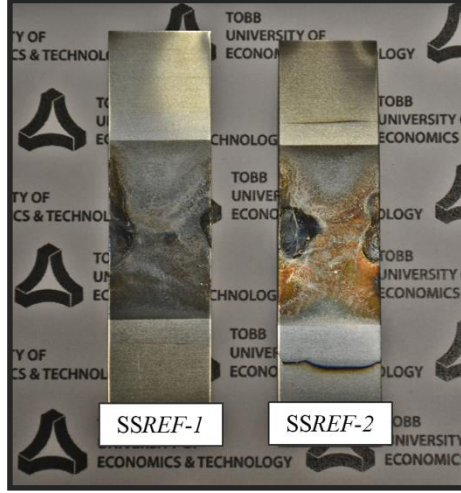
kaplanmıştır. Geçirgen iletken oksit tabakalar (50 nm ZnO ve 110 nm AZO/Ag/AZO) RF magnetron saçırma yöntemiyle oda sıcaklığında kaplanmıştır. Son olarak Ni/Al metal üst kontaklar termal buharlaştırma yöntemiyle kaplanmıştır.

## **4.2. Deneysel Sonuçlar**

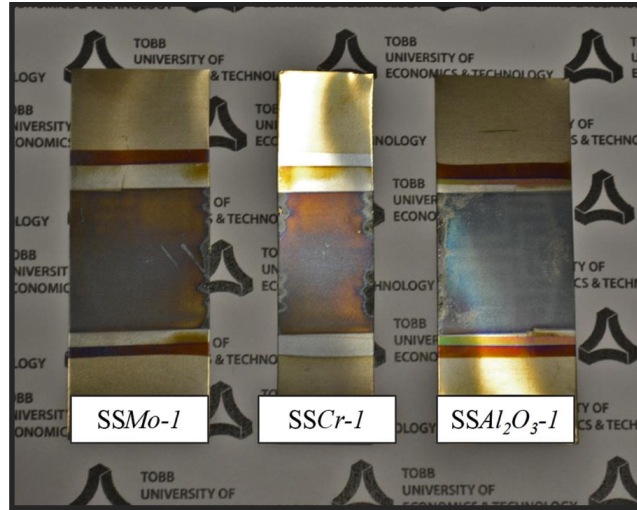
### **4.2.1. Farklı Difüzyon Bariyer Tabakalar ve Güneş Gözesi Üretimi**

Standart CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar (stokiyometrik oran: 9,40/5,50/16,00 - akış hızı: 2 ml/dk) 300 °C tabla sıcaklığında vakum tutucu aparat kullanılarak paslanmaz çelik folyo alttaşlara kaplanmıştır. RF manyetron saçırma yöntemiyle kaplanan farklı difüzyon bariyer tabakalar üzerine spreysel piroliz yöntemiyle kaplanmış soğurucu tabaka fotoğrafları Şekil 4.5. ve 4.6. 'da görülmektedir. Farklı bariyer tabaka filmlerin kalınlığı referans cam üzerine kaplanarak Dektak profilometre ile ölçülmüştür. Şekil 4.3.'de gösterilen farklı bariyer tabaka şematiği bu veriler doğrultusunda çizilmiştir. 300 °C proses sıcaklığı her bir örnek üzerinde soğurucu tabakanın piroliz olmamasına ve film formasyonunun oluşmamasına sebep olmuştur. Özellikle Mo arka kontak kullanılarak üretilen örneklerde soğurucu filmler oluşmamıştır. Alümina difüzyon bariyer tabaka kullanılan örnekte soğurucu tabaka kaplanmış gibi görünse de homojen bir film oluşmamıştır.





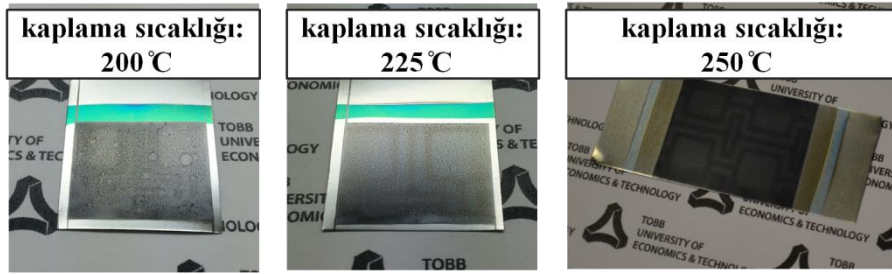
Şekil 4.5. 300 °C sıcaklıkta referans Mo filmlerin üzerine spray piroliz yöntemiyle kaplanan CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar



Şekil 4.6. 300 °C sıcaklıkta farklı difüzyon bariyer tabakaların üzerine spray piroliz yöntemiyle kaplanan CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar

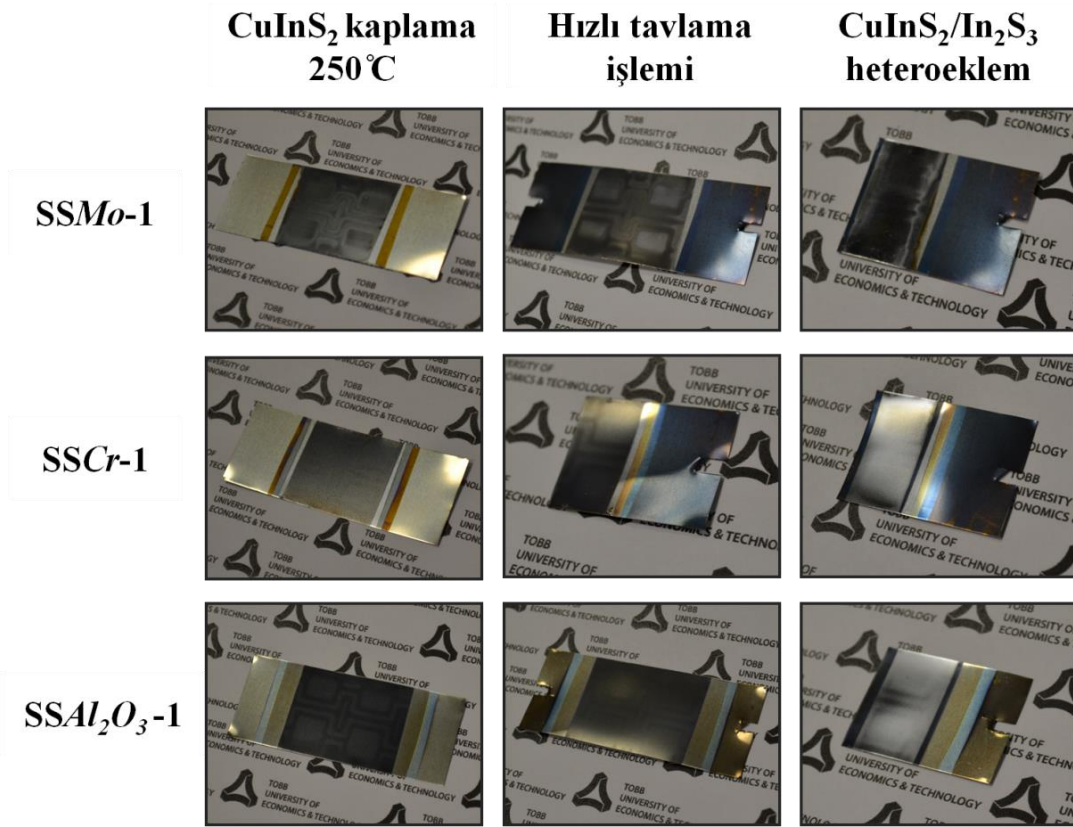
Alümina bariyer tabaka kullanılan örneklerde soğurucu tabakanın spray piroliz yöntemiyle kaplanabilmesi için 300 °C'den daha düşük sıcaklıklar sistematik olarak denenmiştir. 275 °C sıcaklık ile kaplama işlemi sonucunda film formasyonu

gözlemlenmemiştir. Çizelge 4.6.'da görüldüğü üzere yığın dirençleri bu sıcaklık değeri için hesaplanamamıştır. Şekil 4.7.'de daha düşük sıcaklıklarda üretilen soğurucu tabakaların fotoğrafları görülmektedir. 200 °C sıcaklık piroliz işlemiyle sorun oluşturarak filmin üzerinde istenmeyen lekelerle sebep olmuştur. 225 °C proses sıcaklığı ile soğurucu tabaka film formasyonu oluşsa da en iyi filmler 250 °C proses sıcaklığında elde edilmiştir (Şekil 4.7.)



Şekil 4.7. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar

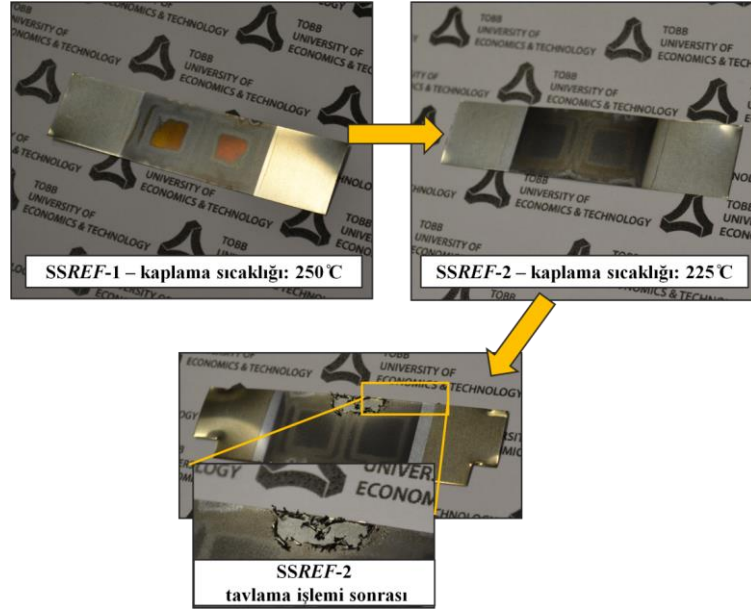
Fiziksel kontak kullanılarak -1V ile 1V aralığında potansiyel uygulanarak yapılan ölçümler ile yığın dirençleri Mo kaplı cam üzerinde üretilen standart soğurucu tabakalar için  $2,04 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan standart kaplama sıcaklığında ve 275 °C sıcaklıkta film formasyonu oluşmadığından yığın direnci hesaplanamamıştır. Filmlerin kalınlığı SEM kesit görüntüsü yardımıyla yaklaşık 2  $\mu\text{m}$  olarak hesaplanmıştır. 250 °C proses sıcaklığı ile farklı difüzyon bariyer tabakaların üzerine soğurucu tabakalar kaplanmıştır (Şekil 4.8.).



Şekil 4.8. Farklı difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar ve CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heteroeklemlerin fotoğrafları

Çizelge 4.6. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakaların tavlama işlemi öncesi yığın dirençleri

<b>Numune</b>	<b>R<sub>yığın</sub> x10<sup>3</sup> (Ω.cm)</b>
	<b>Hızlı tavlama öncesi</b>
Referans (cam 300 °C)	2,04
SSAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (200 °C)	-
SSAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (225 °C)	7,45
SSAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (275 °C)	-

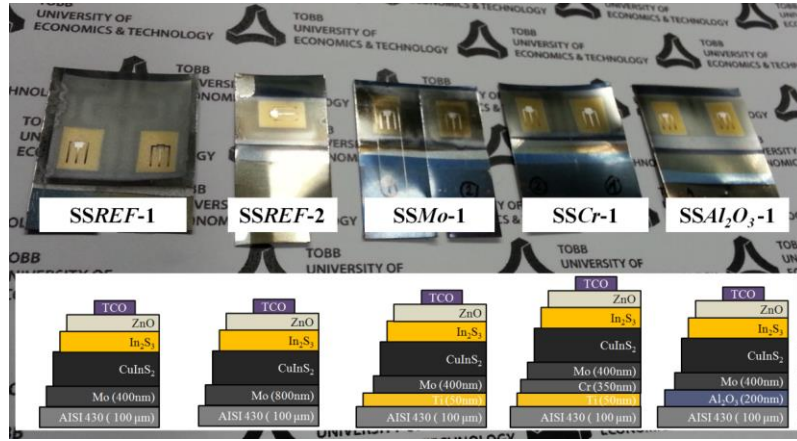


Şekil 4.9. Mo arka kontaktların üzerine kaplanan  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakalar ve film formasyonu

SSREF-1 ve SSREF-2 Mo arka kontaktlar üzerine 250 °C proses sıcaklığında yapılan kaplama işlemi sonucunda homojen film formasyonu elde edilmemiştir. 225 °C proses sıcaklığında  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakalar aktif alanda homojen olarak elde edilmiştir. Cam alttaşlardaki kaplama sıcaklığının paslanmaz çelik alttaşlarda film formasyonunu bozması malzemelerin termal iletkenliklerinin farklılığından kaynaklanıyor olabilir. Vakum tutucunun termal iletkenli ile soda kireç cam alttaşların oda sıcaklığındaki termal iletkenlikleri sırasıyla yaklaşık olarak 205 [94] ve 1,7 [95] W/m.K olarak raporlanmıştır. Diğer yandan Ti, Cr ve alümina malzemelerin termal iletkenlikleri 22, 94 ve 30 W/m.K iken Mo 138 W/m.K'dir [93,94]. Soğurucu tabaka kaplandıktan sonra örneklere standart hızlı tavlama işlemi uygulanmıştır. Fiziksel kontak yöntemiyle örneklerin I-V ölçümleri yapılmıştır ve  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakaların tavlama işlemi öncesi ve sonrası yığın dirençleri Çizelge 4.7.'de özetlenmiştir. Tüm örneklerin tavlama öncesi ve sonrası yığın dirençleri  $\text{k}\Omega\cdot\text{cm}$  mertebelerinde hesaplanmıştır.

Çizelge 4.7. Farklı difüzyon bariyer tabakalar üzerine kaplanan CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakaların tavlama işlemi öncesi ve sonrası yığın dirençleri

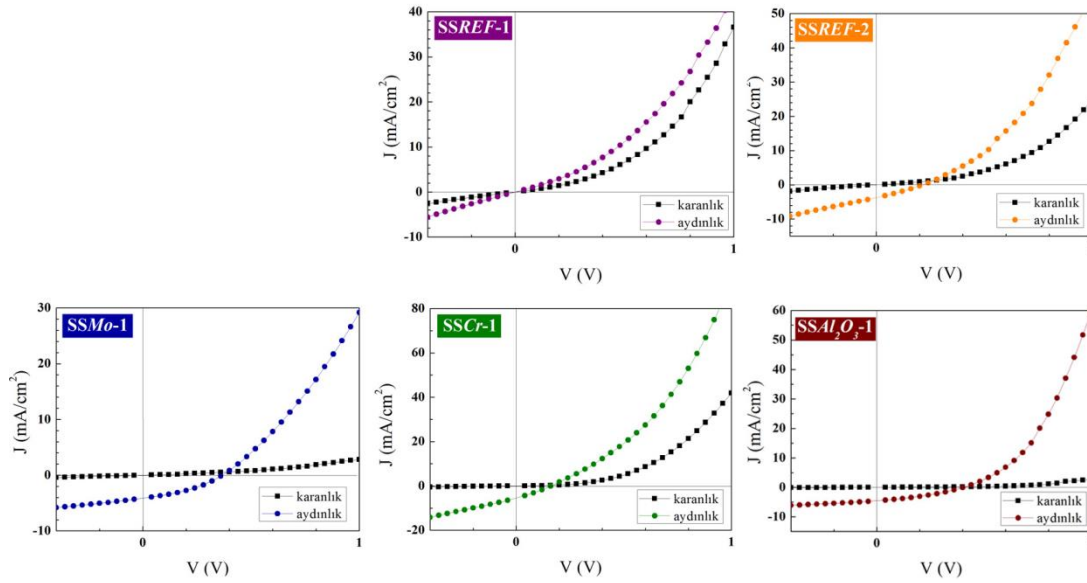
Numune	R <sub>yığın</sub> x10 <sup>3</sup> (Ω.cm)	
	Hızlı tavlama öncesi	Hızlı tavlama sonrası
SSREF-1	-	1,79
SSREF-2	-	1,83
SSMo-1	3,84	1,43
SSCr-1	10,2	7,21
SSAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	33,2	17,9



Şekil 4.10. Farklı difüzyon bariyer tabakaların üzerine üretilen güneş gözelerinin fotoğrafı ve şematik gösterimi

Tavlama işleminden sonra 300 °C proses sıcaklığında In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon tabakalar kaplanarak heteroeklemler oluşturulmuştur. Difüzyon bariyer tabakaların aygıt performansına etkisini incelemek amaçlı ZnO ve AZO/Ag/AZO geçirgen iletken oksit tabakalar ile güneş gözesi üretimi yapılmıştır (Şekil 4.10.). Güneş gözelerinin aktif alanları AZO/Ag/AZO filmlerin alanlarıyla belirlenmiştir. Fiziksel kontak yöntemiyle alınan I-V

ölçümleri ile güneş gözelerinin aygıt performansları incelenmiştir. Aydınlık ortamda yapılan ölçümlerde AM0 filtre kullanılmıştır. Farklı difüzyon bariyer tabakalar için güneş gözelerinin J-V karakteristikleri Şekil 4.11.'de görülmektedir.



Şekil 4.11. Farklı difüzyon bariyer tabakalar için güneş gözesi J-V karakteristiği

Çizelge 4.8.'de görüldüğü gibi referans olarak 400nm Mo arka kontak üzerine büyütülen güneş gözelerinde beklenen J-V karakteristiği görülmemiştir ve verim ölçülemediği. Daha kalın Mo arka kontaklar güneş gözesinde eklem özelliklerini bozacak istenmeyen atomlarının difüzyonunu bir miktar engellediğinden verim % 0,17 olarak hesaplanmıştır. Diğer yandan yalnızca 50nm Ti kaplamak istenmeyen safsızlıkların difüzyonuna engel olmaya yardımcı olarak verim değerini % 0,41'e kadar yükseltmiştir. Fe difüzyonunun akım yoğunluğunda düşmeye sebep olabileceği Bae ve arkadaşları tarafından raporlanmıştır [28]. Alümina bariyer tabaka üzerine büyütülen filmlerde akım yoğunluğu 4,54 mA/cm<sup>2</sup>, verim ise % 0,47 değerine ulaşmıştır. SSCr-1 örneğinde Ti ve Cr filmler paslanmaz çelikten gelen safsızlıkları engellemiş olsa da verimin % 0,19 değerine düşmesinin sebebi Cr atomlarının soğurucu tabakaya difüzyonu olabilir.

Çizelge 4.8. Farklı difüzyon bariyer tabakalar için güneş gözesi aygıt parametreleri

Numune	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)
SSREF-1	-	-	-	-	-	-
SSREF-2	3,75±0,17	0,22±0,003	0,28±0,03	1,0x10 <sup>2</sup>	3,2x10 <sup>2</sup>	0,17±0,01
SSMo-1	4,11±0,18	0,37±0,004	0,36±0,04	1,8x10 <sup>2</sup>	1,7x10 <sup>3</sup>	0,41±0,03
SSCr-1	5,43±0,24	0,16±0,002	0,29±0,03	4,2x10 <sup>1</sup>	1,4x10 <sup>3</sup>	0,19±0,01
SSAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	4,54±0,20	0,41±0,005	0,34±0,04	1,5x10 <sup>2</sup>	5,0x10 <sup>3</sup>	0,47±0,04

#### 4.2.2. Alümina Difüzyon Bariyer Tabakalar

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> seramik hedefler kullanılarak yüksek vakum altında soda kireç cam, Mo kaplı cam ve paslanmaz çelik folyolar gibi farklı alttaşlara alümina filmler kaplanmıştır. Cam alttaşların üzerinden Dektak profilometre ile ölçülen kalınlık değerleri Çizelge 4.9.'da gösterilmiştir. Filmler paslanmaz çelik yüzeye tutunma sorunu olmaksızın homojen bir şekilde kaplanmıştır (Şekil 4.12.).

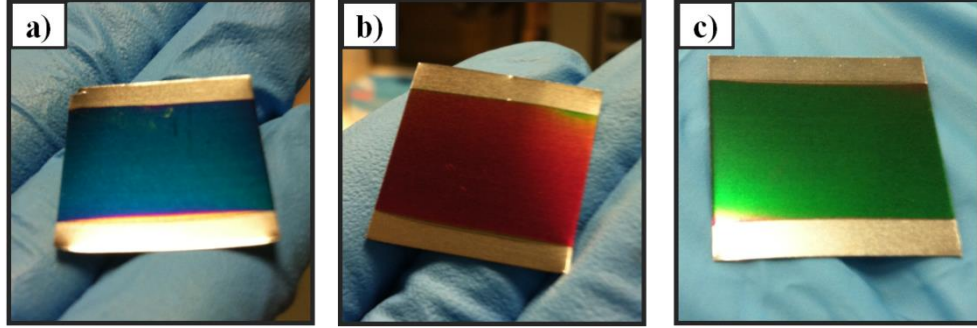
Çizelge 4.9. Alümina filmlerin kalınlık ve yığın direnç değerleri

Numune	Kalınlık (nm)	$R_{yığın}$ ( $\Omega.cm$ ) @ 0-1V
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1	200	3,35x10 <sup>9</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2	430	5,85x10 <sup>10</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3	630	7,19x10 <sup>10</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -4	740	6,61x10 <sup>10</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -5	1020	9,50x10 <sup>10</sup>

Filmlerin yığın dirençleri fiziksel kontak yardımıyla ölçülerek I-V karakteristiğinden hesaplanmıştır. Çelik folyolar üzerine kaplanan farklı kalınlıklardaki alümina filmlerin yığın dirençleri Çizelge 4.9.'da verilmiştir. Filmlerin kalınlığı arttıkça yığın



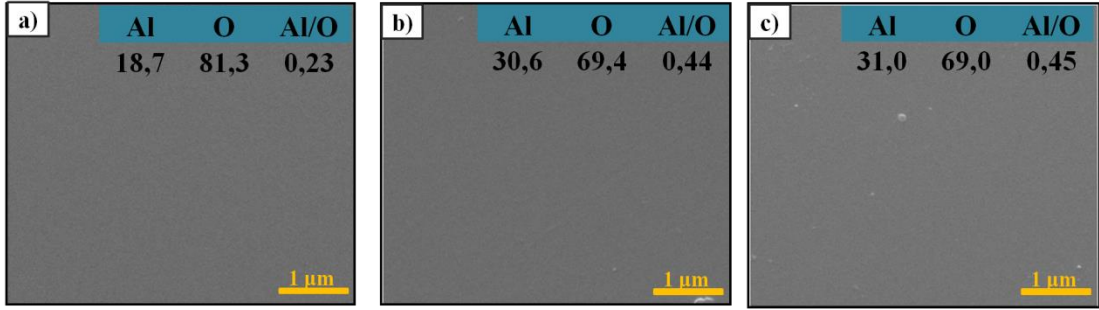
dirençlerinde bariz bir değişim görülmemiştir. Diğer yandan 200 nm kadar ince kalınlıktaki filmlerde de yüksek dirençler hesaplanmıştır. Yüksek dirençli alümina filmlerin arka kontak ile alttaş arasında monolitik entegre güneş gözeleri için gerekli olan yalıtkan tabaka özelliğini sağladığı görülmektedir.



Şekil 4.12. a) 200nm, b) 430nm ve c) 630nm kalınlıklara sahip RF saçtırma yöntemiyle AISI 430 folyolara kaplanan  $Al_2O_3$  ince filmler

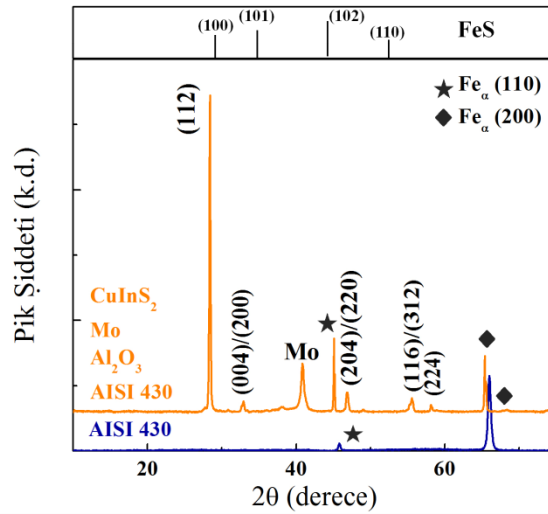
Ar atmosferinde kaplanan filmlerin atomik kompozisyonunu incelemek amaçlı soda kireç cam üzerine kaplanan filmlerin EDAX analizi yapılmıştır. 200, 430 ve 630 nm kalınlığındaki filmlerin Al/O oranı 0,23 ile 0,45 arasında değişmektedir (Şekil 4.13.). Kalınlık artıkça stokiometrik oran 0,66 değerine yaklaşılsa da üretilen filmlerin oksijen zengini olduğu söylenebilir. SEM yüzey görüntüleri ile çatlaksız ve kusursuz filmler elde edildiği görülmektedir (Şekil 4.13.).





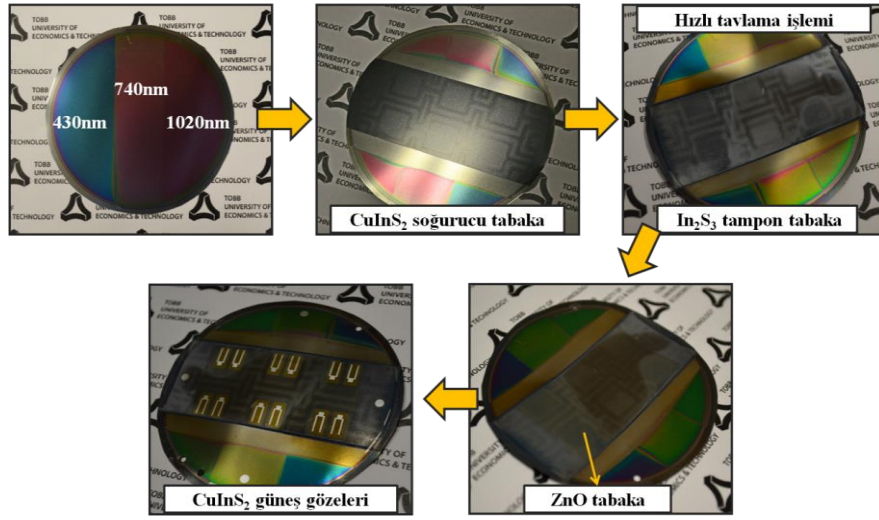
Şekil 4.13. a) 200 nm, b) 430 nm ve c) 630 nm kalınlıklardaki  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ince filmlerin SEM görüntüleri ve EDAX analizleri

X-ışın kırınımı ile paslanmaz çelik folyoların üzerine üretilen  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakaların kristal yapısı incelenmiştir (Şekil 4.14.). Oda sıcaklığında üretilen alümina filmlerin amorf yapıya sahip olduğu bilinmektedir ve X-ışın kırınımı ile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmlerin amorf yapıya sahip olduğu görülmektedir. Amorf yapıdaki alüminada, ortalama serbest yol arttığından alttaştan gelecek safsızlık atomlarının difüzyonu azalacaktır ve bariyer tabakanın işlevi artacaktır [28]. Diğer yandan hızlı tavlama işlemi uygulanan soğurucu tabakaların kristal yapısında iki temel pik yaklaşık  $27,9^\circ$  ( $2\theta$ ) ve  $46,3^\circ$  'de görülmüştür. Filmin kristalit boyutu Debye-Scherrer ile yaklaşık olarak 62 nm olarak hesaplanmıştır.



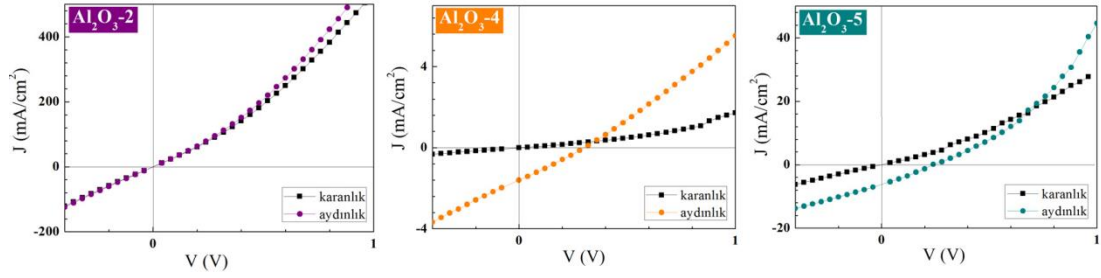
Şekil 4.14. Paslanmaz çelik ve  $\text{CuInS}_2/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  yapının X-ışını kırınımı

Şekil 4.15.'de 8 cm çapında paslanmaz çelik folyoya kaplanan farklı kalınlıklardaki alümina filmler ve güneş gözeleri görülmektedir. Tüm kalınlıklardaki alümina filmlerin üzerine  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakalar homojen bir şekilde kaplanmıştır. SEM kesit görüntüleri ile soğurucu tabakaların yaklaşık olarak 2  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip olduğu görülmüştür. Hızlı tavlama işleminden sonra geniş alan folyolarda az da olsa eğilme görülmüştür. Üretilen güneş gözelerinin aktif alanı  $0,37 \text{ cm}^2$ 'dir.



Şekil 4.15. 8 cm çapında folyo üzerine üretilen güneş gözelerinin üretim şeması

Paslanmaz çelik folyolar üzerine büyütülen güneş gözelerinin J-V karakteristikleri Şekil 4.16.'da gösterilmiştir. Çizelge 4.10.'da güneş gözelerinin aygıt parametreleri özetlenmiştir. Folyoda oluşan stresten dolayı 430 nm kalınlığa sahip örnekte kısa devreye sebep olmuş olabilir. Diğer yandan alümina film kalınlığı arttıkça akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ )  $1,65 \text{ mA/cm}^2$ 'den  $6,50 \text{ mA/cm}^2$ 'ye çıkmıştır. Fe difüzyonunun azalmasıyla akım yoğunluğunun artması başka gruplar tarafından ön görülmüştür [28]. Bariyer tabaka kalınlığının artması ile akım yoğunluğunun ve FF ile birlikte verimin arttığı görülmüştür.



Şekil 4.16. Farklı kalınlıklardaki  $Al_2O_3$  bariyer tabakalar için güneş gözesi J-V karakteristiği

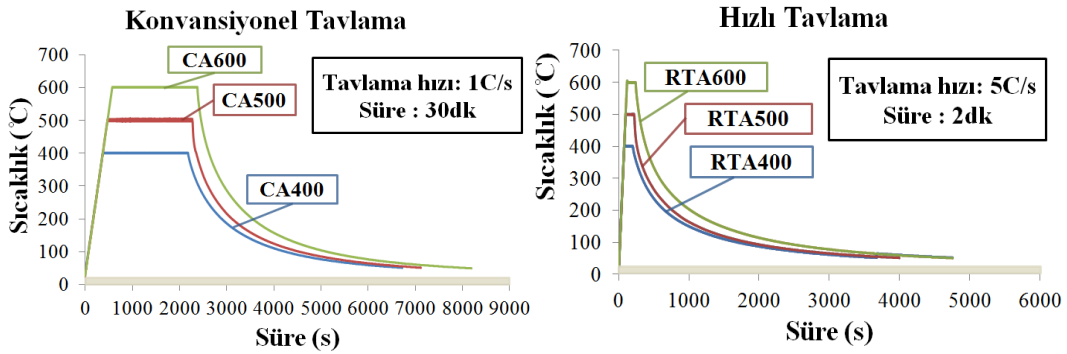
Çizelge 4.10. Farklı kalınlıklardaki  $Al_2O_3$  bariyer tabakalar için güneş gözesi aygıt parametreleri

Numune	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)
$Al_2O_3$ -2	-	-	-	-	-	-
$Al_2O_3$ -4	1,65±0,07	0,30±0,004	0,26±0,09	5,9x10 <sup>2</sup>	3,3x10 <sup>3</sup>	0,10±0,02
$Al_2O_3$ -5	6,50±0,29	0,20±0,002	0,33±0,04	8,5x10 <sup>1</sup>	1,7x10 <sup>2</sup>	0,32±0,02

#### 4.2.3. $CuInS_2$ Soğurucu Tabakaya Uygulanan Farklı Tavlama İşlemlerinin Difüzyon Bariyer Tabakanın Rolüne ve Güneş Gözesi Performansına Etkisi

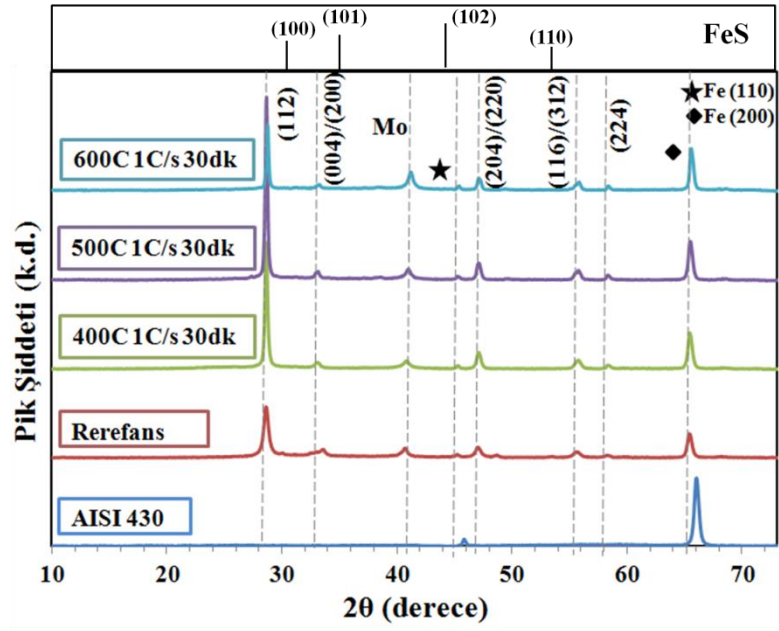
Bu bölümde çelik folyolar üzerine üretilen güneş gözelerinin tavlama işlemleri sonrası soğurucu tabakaların kristallenmeleri ve aygıt performansını etkileyen Fe difüzyon mekanizmasını incelemek amaçlanmıştır. Sprey piroliz yöntemiyle üretilen ince filmlerin nano kristalit olduğu bilinmektedir [96,97]. Bu sebeple sprey piroliz yöntemiyle üretilen soğurucu tabakalarda sıcak iyileştirme işlemleri kristallenmeyi arttırmak için hayati öneme sahiptir. Endüstriyel olarak üretilen güneş gözelerinde fazlasıyla toksik olan sülfürizasyon/selenizasyon iyileştirme işlemleri uygulanmaktadır [98]. Bu çalışmada ise nitrojen ortamında hiçbir toksik malzeme kullanılmadan soğurucu

tabakalara tavlama işlemleri uygulanmıştır. Tavlama işlemi sırasında Fe ya da istenmeyen diğer atomların difüzyonunu incelemek için paslanmaz çelik folyolar üzerine üretilen  $\text{CuInS}_2$  filmlere konvansiyonel ve hızlı tavlama uygulanmıştır. Şekil 4.17.'de  $\text{CuInS}_2/\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AISI 430}$  yapılarına uygulanan farklı tavlama işlemlerinin sıcaklık-zaman profili gösterilmiştir.

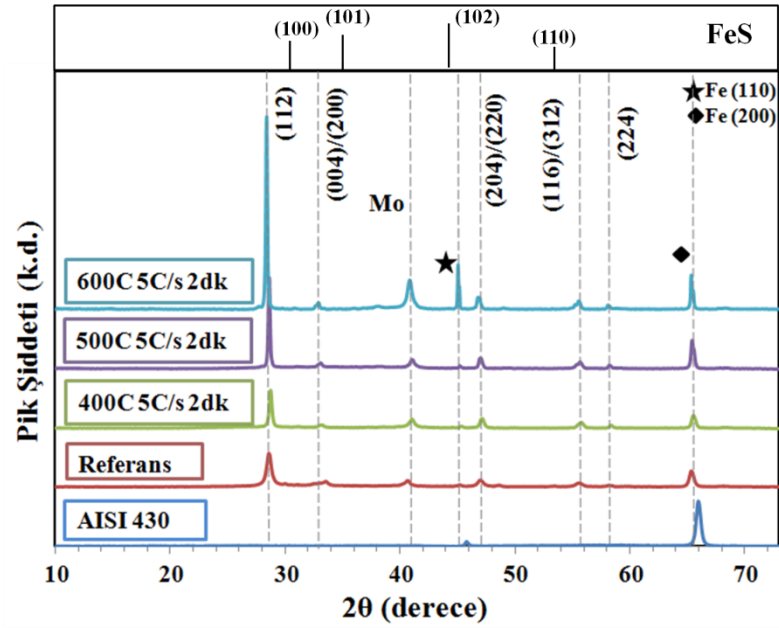


Şekil 4.17. Tavlama işlemlerinin sıcaklık profili

Konvansiyonel ve hızlı tavlama işlemleri ile 400, 500 ve 600 °C sıcaklıklara kadar tavlanan örneklerin krsitalografik yapıları X-ışın kırınımı ile incelenmiştir (Şekil 4.18. ve 4.19.). Referans ve tavlanan  $\text{CuInS}_2$  soğurucu tabakaların  $27,9^\circ$  ( $2\theta$ ) ve  $46,3^\circ$  ( $2\theta$ )'lerde iki temel piki görülmektedir. 500 °C sıcaklıkta 1 °C/s hız ile tavlanan örnek diğer konvansiyonel tavlama işlemi uygulanan örneklere oranla daha yüksek kristallenme göstermiştir (Şekil 4.18. ve Çizelge 4.12.).

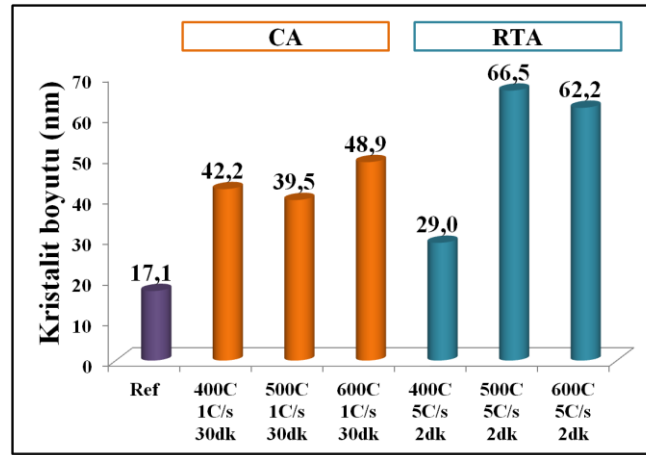


Şekil 4.18. Konvansiyonel tavlama sonrası CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakanın X-ışını kırınımı



Şekil 4.19. Hızlı tavlama sonrası CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakanın X-ışını kırınımı

Hızlı tavlama işlemi uygulanan örneklerde sıcaklık arttıkça pik şiddetlerinin arttığı görülmüştür (Şekil 4.19.). 500 °C ve 600 °C sıcaklıklarda hızlı tavlanan örneklerin kristalit boyutlarının bariz bir şekilde arttığı görülmüştür. Tüm örnekler için paslanmaz çelik alttaşılarından gelen Fe (110) ve (220) düzlemlerine ait pikler gözlemlenmiştir ayrıca yaklaşık 44°'de FeS pikleri ile de örtüşmektedir. Bu durumda ikincil fazlar da etkili olmuş olabilir.

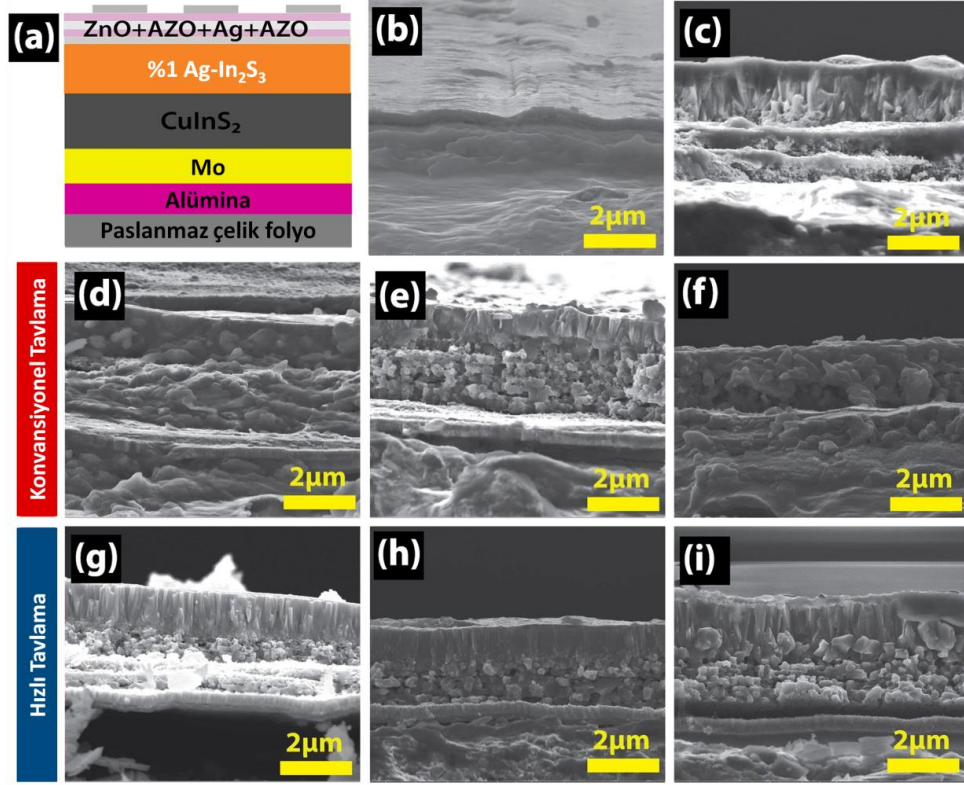


Şekil 4.20. Farklı tavlama işlemleriyle soğurucu tabaka kristalit boyutunun değişimi

Çizelge 4.11. Referans farklı tavlama işlemleri uygulanan örneklerin kristalit boyutu ve dislokasyon yoğunlukları

	Numune	Kristalit boyutu (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (cm <sup>-2</sup> )
	Referans	17	3,41 x 10 <sup>11</sup>
Konvansiyonel tavlama	CA400	42	5,61 x 10 <sup>10</sup>
	CA500	40	6,40 x 10 <sup>10</sup>
	CA600	49	4,19 x 10 <sup>10</sup>
Hızlı tavlama	RTA400	29	1,19 x 10 <sup>11</sup>
	RTA500	67	2,26 x 10 <sup>10</sup>
	RTA600	62	2,58 x 10 <sup>10</sup>

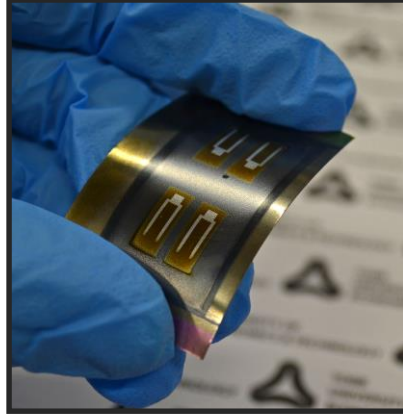
Örneklerin kristalit boyut ve dislokasyon yoğunluğunun Williamson-Hall ve Williamson-Shallman eşitliği ile hesaplandığı not edilmelidir. Bu yöntemler Mo arka kontaklar için Bölüm 2.'de tartışılmıştır. Çizelge 4.11.'de tavlama işlemi ile soğurucu tabakanın kristalit boyutu yaklaşık 2-3 katına çıkmıştır. Hızlı tavlama işlemi sonrası kristalit boyutlar konvansiyonel tavlama işlemine göre daha fazla artmakla beraber dislokasyon yoğunluğunda iki çeşit tavlama işlemi arasında çok büyük bir fark görülmemiştir. Referans örneğe oranla dislokasyon yoğunluğu yaklaşık 10 kat azalmıştır. Bu davranış linear hataların (dislokasyon) ve bunların büyümesinin küçük kristalit boyutlarında artmış olmasıyla açıklanabilir [99].



Şekil 4.21. Paslanmaz çelik folyo üzerine üretilen CuInS<sub>2</sub> güneş gözelerinin SEM kesit görüntüleri: a) Güneş gözelerinin şematik gösterimi, b) Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SS folyo, c) referans, CA işlemi uygulanan örnekler d) 400 °C, e) 500 °C ve f) 600 °C, RTA işlemi uygulanan örnekler g) 400 °C, h) 500 °C ve i) 600 °C sıcaklıklarda



SEM kesit görüntüleri Şekil 4.21.'de verilen güneş gözelerinin tavlama işlemlerinden sonra  $\text{CuInS}_2$  ve  $\text{In}_2\text{S}_3$  tabakalar için kristalit boyutlarının arttığı görülmektedir. X-ışın kırınımı ile en fazla 66nm kristalit boyutu hesaplanmıştır fakat SEM kesit görüntülerinden  $\text{CuInS}_2$  tabakaların kristalit boyutlarının tavlama işlemi sonrası 100-150 nm'nin üzerine çıktığı görülmektedir. Şekil 4.21.b)'de paslanmaz çelik üzerine kaplanan alümina ve Mo filmler görülmektedir. Dektak profilometre ile kalınlıkları ölçülen alümina filmlerin yaklaşık olarak 1 $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip olduğu SEM kesit görüntüsüyle de kontrol edilmiştir.



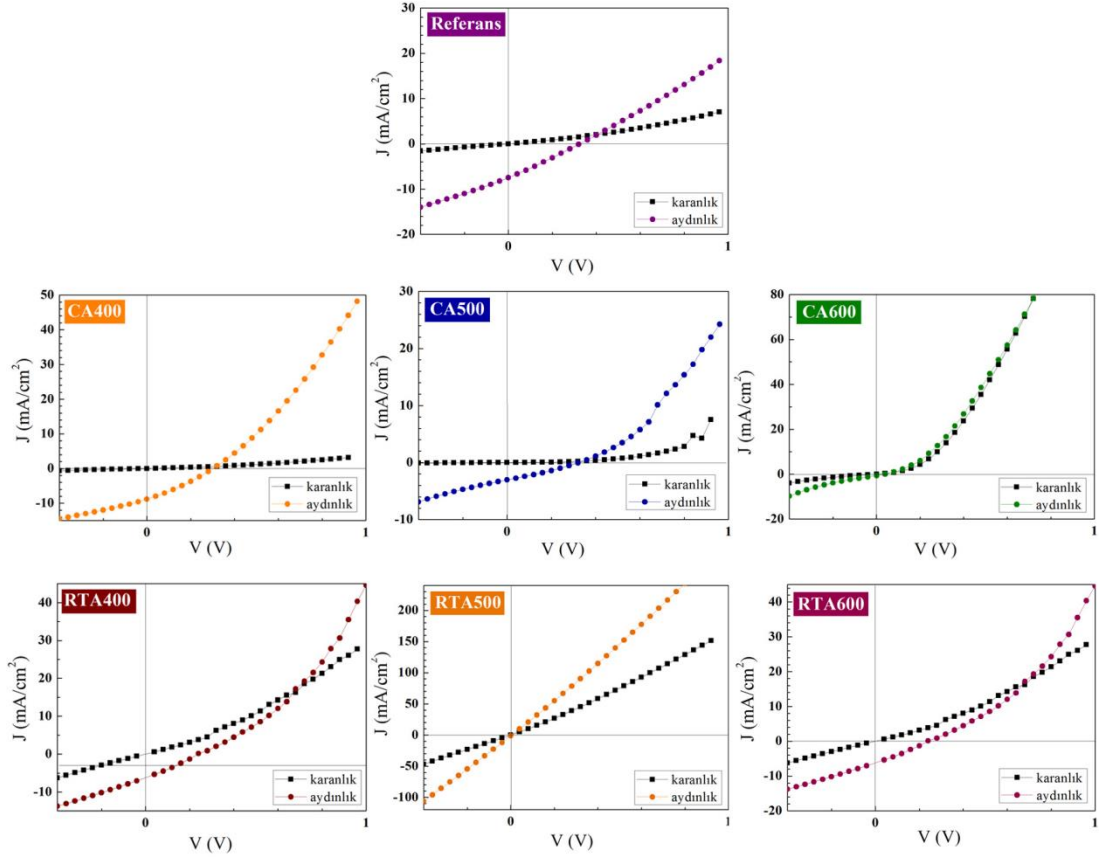
Şekil 4.22. Bükülebilir paslanmaz çelik folyo üzerine üretilen  $\text{CuInS}_2$  güneş gözeleri

Şekil 4.22.'de AISI 430 çelik folyo alttaş kullanılarak üretilen  $\text{CuInS}_2$  güneş gözelerinin fotoğrafı görülmektedir. Boyutu 3x4,5  $\text{cm}^2$  olan folyonun üzerine filmlerin tutunduğu ve eğilip büküldükten sonra filmlerde bir dökülme olmadığı gözlemlenmiştir.

Bükülebilir güneş gözelerinin farklı tavlama işlemlerinin aygıt performansına etkisi karanlık ve AM0 koşullarında aydınlık I-V ölçümleri ile incelenmiştir. Şekil 4.23.'de referans ve farklı tavlama işlemleri uygulanan güneş gözelerinin J-V karakteristikleri görülmektedir. Tavlama sıcaklığı arttıkça akım yoğunluğunun ( $J_{sc}$ ) azalması Fe difüzyonunun artmasıyla açıklanabilir. Tavlama işlemi soğurucu tabakanın kristalit



boyutunu arttırsa da (Şekil 4.20. ve 4.21.) istenmeyen atomların güneş gözelerine difüzyonu aygıt verimini olumsuz yönde etkilemektedir.

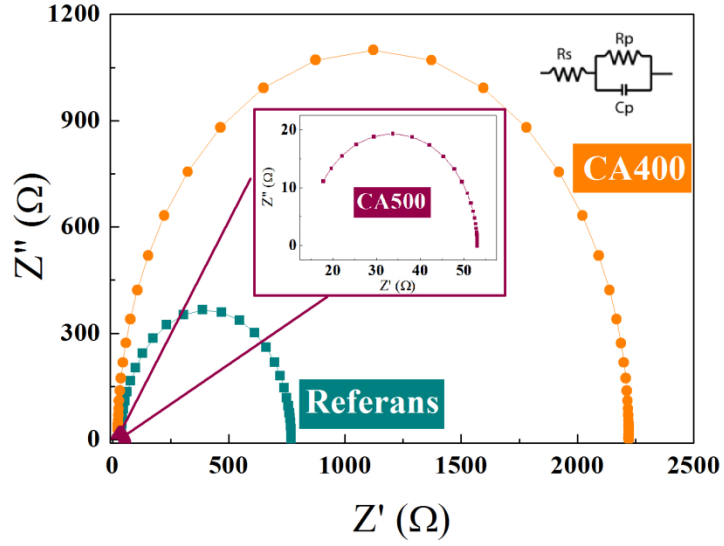


Şekil 4.23 Farklı tavlama işlemleri uygulanan güneş gözelerinin J-V karakteristiği

Çizelge 4.12. Farklı tavlama işlemleri uygulanan güneş gözelerinin aygıt parametreleri

Numune	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)
Referans	7,48±0,34	0,33±0,004	0,26±0,03	1,0x10 <sup>2</sup>	6,3x10 <sup>2</sup>	0,47±0,04
CA400	8,85±0,40	0,30±0,004	0,30±0,03	82,6	1,3x10 <sup>3</sup>	0,59±0,05
CA500	3,03±0,14	0,30±0,004	0,28±0,04	2,3x10 <sup>2</sup>	5,0x10 <sup>3</sup>	0,21±0,02
CA600	-	-	-	-	-	-
RTA400	6,52±0,29	0,21±0,003	0,26±0,03	1,0x10 <sup>2</sup>	3,6x10 <sup>2</sup>	0,27±0,02
RTA500	-	-	-	-	-	-
RTA600	6,50±0,29	0,20±0,002	0,33±0,04	85,1	1,7x10 <sup>2</sup>	0,32±0,02

Çizelge 4.12.'de AM0 aydınlık ortamda ölçülen güneş gözelerinin aygıt parametreleri özetlenmiştir.  $R_{sh}$  değeri konvansiyonel tavlama işlemiyle artarken hızlı tavlama işleminden sonra referans örneğe göre azalmıştır. Yüksek verimli güneş gözelerinde bu değerlerin artması beklenirken  $R_s$  değerinin düşmesi ile yüksek FF değeri elde edildiği bilinmektedir. En düşük  $R_s$  değeri olan CA400 örneğinde  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  değerleri sırasıyla 8,85 mA/cm<sup>2</sup> ve 0,30 V değerleri görülmüştür. Artan FF ile bu örnek için % 0,59 verim değeri hesaplanmıştır.



Şekil 4.24. Konvansiyonel tavlama yapılan örneklerin Nyquist grafikleri ve eşdeğer devre gösterimi

Frekans bağımlı elektriksel iletkenlik ölçümleri sırasında Solartron SI 1260 Impedance/Gain-Phase Analyzer ve 1287 Electrochemical Interface kullanılmıştır. 1Hz - 1MHz frekans aralığında oda sıcaklığında karanlık ortamda alternatif akım ölçümleri konvansiyonel tavlama işlemi uygulanan örnekler için yapılmıştır. Fakat CA600 isimli örnek J-V ölçümlerinde diyot özelliği göstermediğinden, frekans bağımlı ölçümlerde referans, CA400 ve CA500 örnekler kullanılmıştır. Şekil 4.24.'de bazı örnekler için Nyquist grafiği ve eşdeğer devre gösterilmiştir. Eşdeğer devre parametreleri Z-View programı ile fit edilen verilerden hesaplanmıştır. Tek yarı-daire şekle sahip Nyquist grafikler tek-zaman sabiti prosesin varlığını göstermektedir. Kontak direnci  $R_s$ , tüm örnekler için  $\Omega$  mertebelerindeyken  $R_p$  değeri tavlama sıcaklığı artınca azalmıştır (Çizelge 4.13.).  $C_p$  değeri tavlama işlemi ile bariz bir şekilde değişim göstermemiştir.

Çizelge 4.13. Seçilen güneş gözelerinin eşdeğer devre parametreleri

Numune	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (F)
Referans	37,8±0,95	7,32x10 <sup>2</sup> ±4,34	5,70x10 <sup>-9</sup> ±6,7x10 <sup>-10</sup>
CA400	22,9±2,62	2,20x10 <sup>3</sup> ±40,2	5,80x10 <sup>-9</sup> ±1,6x10 <sup>-10</sup>
CA500	14,2±0,54	38,8±0,56	12,90x10 <sup>-9</sup> ±4,7x10 <sup>-10</sup>

Bu çalışma kapsamında literatürde ilk defa paslanmaz çelik folyo alttaşlar üzerine spreylendirilmiş piroliz yöntemiyle üretilmiştir. Yapılan çalışmalarda farklı arka kontak dizaynları ve bariyer tabakaları çalışılmıştır. 50 nm Ti filmler ile birlikte Mo arka kontakların Fe difüzyonunu önemli ölçüde azaltarak % 0,41 verim değerine ulaşmıştır. Ti+Mo yapısı laboratuvar boyutlarında güneş gözeleri için uygun birer bariyer tabaka dizaynı olabilir. Diğer yandan Mo arka kontaklar ile paslanmaz çelik folyolar arasında yalıtkan bir malzeme kullanılması özellikle monolitik entegre güneş gözeleri için bir gerekliliktir [23]. Bu sebeple termal genleşme katsayısı Mo ve AISI 430 folyo arasında köprü kuran alümina filmler seçilmiştir. Farklı kalınlıklarda kaplanan alümina filmler yaklaşık 1010  $\Omega$ .cm civarında yığın direncine sahiptir. Monolitik entegre güneş gözeleri için gerekli olan yalıtkanlık alümina filmler ile sağlanmıştır. Verim değerleri ENERLAB'da cam alttaş üzerine üretilen CuInS<sub>2</sub> güneş gözelerinde % 1,16 iken paslanmaz çelik alttaşlarda bu değer en yüksek % 0,59 değerine ulaşmıştır. Burada uygulanan tavlama işleminin farklı olduğunu not etmek gerekir. Aynı tavlama işlemi uygulandığında bu değer 200 nm Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bariyer tabaka içeren SSAI<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-1 örneğinde % 0,47'dir. Konvansiyonel ve hızlı tavlama işlemlerinin güneş gözelerinin aygıt performanslarına etkileri incelenmiştir. Tavlama işlemlerinden sonra CuInS<sub>2</sub> tabakaların X-ışın kırınımı ve SEM kesit görüntülerinden kristalit boyutlarının büyüdüğü görülmüştür. Diğer yandan tavlama sıcaklığının artması büyük olasılıkla Fe difüzyonunu arttırdığından güneş gözelerinin performansını olumsuz yönde etkilemiştir. Burada 1 $\mu$ m'den daha kalın bariyer tabakalar kaplamak, güneş gözelerini üretirken uygulanan proses parametrelerinin değiştirmek, CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heteroeklemleri iyileştirmek ve sülfürizasyon/selenizasyon uygulamak gibi

işlemler ile daha yüksek verimler elde edilecektir. Bu örneklerde sülfürizasyon/selenizasyon iyileştirme prosesleri ya da dışarıdan sodyum (Na) katılması gibi işlemler uygulanmadığını not etmek gerekir.

## 5. CIS-CIGS İNCE FİLM GÜNEŞ PİLLERİ İÇİN GEÇİRGEN İLETKEN OKSİT TABAKALARIN BÜYÜTÜLMESİ VE OPTİMİZASYONU

Kadmiyum oksit (CdO) ince filmin 1907 yılında Badeker tarafından büyütülmesi ile ilk kez optik olarak geçirgen ve elektriksel iletkenlik sağlayan oksit filmler raporlandı [100]. Sonrasında ticari önem de kazanan indiyum oksit ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), kalay oksit ( $\text{SnO}_2$ ) ve çinko oksit ( $\text{ZnO}$ ) gibi geçirgen iletken oksit malzemeler geniş uygulama alanlarında kullanılabilir. Geçirgen iletken oksitler organik LED (ışık yayan diyot), düz panel ekranlar, güneş pilleri gibi teknolojik alanlarda kullanılmaktadır [101-103]. Bu aygıtların performansı geçirgen iletken oksitlerin optik ve elektriksel özellikleriyle doğrudan ilintilidir. 350 °C sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanan kalay katkılı indiyum oksit (ITO) düşük yüzey direnci ( $R_{\text{yüzey}}=13 \Omega/\square$ ) ve görünür bölgede yaklaşık %90 optik geçirgenlikle en yaygın kullanılan geçirgen iletken oksitlerdendir [104,105]. Ancak indiyum kullanımı maliyet ve bulunabilirlik gibi konulardan dolayı dezavantajlı olması sebebiyle alternatif olarak çinko oksit ince filmler kullanılmaya başlanmıştır. Alüminyum katkılı çinko oksit ise (Al:ZnO) çinko oksite kıyasla daha düşük elektriksel direncinden dolayı ince film güneş gözelerinde en yaygın kullanılan diğer bir geçirgen iletken oksit malzemedir [103-106].

Temel olarak 3 eV ya da daha fazla bant aralığına sahip olan katılanmamış oksitler oda sıcaklığında yalıtkan özellik gösterirler. Kısa dalga boylarında (UV) geçirgenlik-dalgaboyu grafiğinin kesme noktası malzemenin bant aralığı ile doğrudan ilintilidir ve daha uzun dalga boyu (IR) sınırları serbest taşıyıcı rezonans plazma frekansı ile ilişkilidir [100]. Bu optik özellikler malzemenin taşıyıcı yoğunluğu ve mobilite gibi özelliklerinden doğrudan etkilenir. Geçirgen iletken oksit tabakaların fotovoltaik elektrot uygulamalarında solar spektrumu tamamen geçirmesi beklenmektedir. Bu sebeple geçirgen oksit tabakaların bant aralığının en az 3 eV olması gerekmektedir. Böylece 0,4  $\mu\text{m}$  dalga boylarına kadar optik geçirgenlik sağlayabilirler. Bunun yanı sıra serbest-taşıyıcı plazma rezonans soğrulması en az 1,5  $\mu\text{m}$  dalga boylarına kadar sağlanmış olur

[100]. Bu bağlamda Fortunato farklı geçirgen oksit tabakaların fotovoltaik uygulamalarda kullanımını açıklamıştır [100]. Çizelge 5.1.'de fotovoltaik endüstrisinde kullanılan geçirgen oksit tabakaların bir özeti verilmiştir.

Çizelge 5.1. Güneş gözelerinde kullanılan geçirgen iletken oksit tabakalar [100]

Güneş gözesi tipi	Kullanılan geçirgen iletken oksitler	Geçirgen iletken tabaka özellikleri	Malzemelerin kullanımı
Katkısız ince tabakalı heteroeklem (HIT) hücresi	İndiyum kalay oksit (ITO)	İyi ara yüzey özellikleri, iyi iletkenlik, düşük sıcaklıkta kaplama, ışık yakalama	İndiyum çinko oksit (IZO), indiyum içermeyen malzemeler, ZnO
Bakır indiyum galyum diselenid (CIGS)	ZnO/Al:ZnO	CdS ile ara yüzey kararlılığı, düşük sıcaklıkta kaplama, difüzyon ve kısa devre oluşumuna engel, eklem özelliklerinin iyileşmesi	Tek-tabaka geçirgen iletken oksitler CdS ve iki tabaka içeren yapılara dönüşür
Kadmiyum telürid (CdTe)	Kalay oksit (SnO <sub>2</sub> ) Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> /Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>	CdS/CdTe ile kararlı ara yüz oluşumu, difüzyon bariyer tabaka	ZnSnO <sub>x</sub> katkılama, tek-tabaka geçirgen iletken oksit
Nano-hibrit polimer hücresi	ZnO, SnO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>	Nanoyapılar, iş-fonksiyonu uygunluğu, taşıyıcı iletimi için doğru katkılama seviyesi	Kendi kendine organize olan yapılar, çekirdek-kabuk yapılar, geleneksel olmayan yeni geçirgen iletken oksit yapılar
Grätzel hücresi	TiO <sub>2</sub>	Yüksek elektron mobiliteye sahip nanoyapı	Geliştirilmiş TiO <sub>2</sub> morfoloji ve uygun katkılama malzemeleri, TiO <sub>2</sub> içermeyen yapılar
Amorf silisyum (a-Si)	SnO <sub>2</sub> , ITO ve ZnO; bazı hücrelerde iki katman TCO kullanılır.	Sıcaklık ve kimyasal kararlılık ve her bir geçirgen iletken oksit tabaka için uygun yapı	Yüksek iletkenlik, yapısal uyum ve geçirgen iletken oksit yapılar için omik kontak olması

Bakır indiyum sülfür ( $\text{CuInS}_2$ ) güneş pilleri için ZnO ve Al:ZnO geçirgen iletken oksit tabakalar genel olarak RF magnetron saçtırma yöntemi ile büyütülmektedir. Yaklaşık olarak 1  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip olan Al:ZnO tabakalar yüksek alttaş sıcaklıklarında kaplandığında istenilen optik özellikleri ve iletkenliği sağlamaktadır [107]. Geçirgen iletken oksit tabakaların kalitesinin güneş gözesinin performansını etkileyen en önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Bu sebeple tezin bu bölümünde güneş gözelerinde üst kontak olarak kullanılmak üzere ZnO ve Al:ZnO ince filmler optimize edilmiştir.

TOBB ETÜ Enerji Araştırmaları Laboratuvarı'nda (ENARLAB) soğurucu tabakalar sprej piroliz yöntemi ile atmosferik ortamda düşük maliyetlerde üretilmektedir. Ultrasonik sprej piroliz yöntemi ile üretilen  $\text{CuInS}_2$  ince film soğurucu tabakalar önceki çalışmalarımızda rapor edilmiştir [108-110]. Bu yöntem ile büyütülen  $\text{CuInS}_2$  kalkopirit soğurucu tabakalara uygulanan selenizasyon ve sülfürizasyon iyileştirme işlemlerinin kristal yapıyı geliştirdiği/iyileştirdiği ve böylece güneş pili verimini arttırdığı bilinmektedir [111,112]. Fakat bu iyileştirme işlemleri hidrojen sülfür gazı ve/veya selenyum içerikli kimyasallar gibi zararlı malzemelerin kullanımını gerektirmektedir. Bu tez kapsamında yapılan çalışmalarda kullanılan  $\text{CuInS}_2$  ince film güneş pillerinin üretimi sırasında bu tip zararlı kimyasallar ve iyileştirme yöntemleri kullanılmamıştır. RF magnetron saçtırma yöntemi ile kaplanan çinko oksit (ZnO) ve alüminyum katkılı çinko oksit (AZO) tabakalar yüksek güçlerde kaplandığında  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklemlerde kısa devreye sebep olmaktadır. RF saçtırma yöntemi ile elde edilen yüksek enerjili parçacıkların soğurucu tabakaya nüfuz etmesi bunun sebebi olarak düşünülmektedir. Burada geçirgen iletken tabakanın optimizasyonu sprej piroliz yöntemi ile üretilen  $\text{CuInS}_2$  ince film güneş pilleri için gereklilik haline gelmiştir. Son yıllarda metal ara tabaka içeren geçirgen iletken oksit sandviç yapılar optoelektronik aygıtlarda, OLED ve organik fotovoltajik uygulamalarda geniş alanlara uygulanabilirliği ile dikkat çekmektedir [107,113]. Endüstriyel boyutlarda üretimden bahsedildiğinde oda sıcaklığında kaplama yapma olanağı çok ince AZO/metal/AZO yapıları iki kat daha avantajlı hale getirmektedir [113]. Isıl işlem uygulanmadan geniş alanlara homojen



kaplama olanağı sağlayan sandviç yapılar bu tez kapsamında çalışılmıştır. Molibden (Mo), bakır (Cu) ve gümüş (Ag) olmak üzere üç farklı metal ara tabaka olarak seçilmiştir. Bu çalışma ile literatürde ilk defa kalkopirit ince film güneş gözeleri için sandviç yapıda geçirgen iletken oksit malzemeler kullanılmıştır.

## **5.1. Deneysel Yöntemler**

Deneylerde kullanılacak 26x76x1 mm<sup>3</sup> boyutlarında soda kireç çam alttaşlar standart temizlik işlemine tabi tutulmuştur. Öncelikle ultrasonik banyoda Alconox® içeren suyun içinde 10 dk bekletilen camlar fırında kurutulduktan sonra 10 dk aseton ile ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Yüzeyi temizlenen camlar fırında kurutularak kaplamaya hazır hale getirilmiştir.

### **5.1.1. Çinko Oksit (ZnO) Tabaka**

Bu bölüm kapsamında ZnO ince filmler CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heteroeklem üzerine kaplanmak için optimize edilmiştir. ZnO filmler yaklaşık 50-100 nm arası kalınlığa sahip olmalıdır. Bu sebeple öncelikle ZnO filmler optik, elektriksel ve yapısal özelliklerini incelemek adına standart temizlik işlemine tabi tutulan cam alttaşlara kaplanmıştır. Kaplamalar Çizelge 5.2.'de gösterilen parametrelerde Vaksis Midas PVD MT/2M2T sistemi kullanılarak RF magnetron saçtırma yöntemiyle yapılmıştır. % 99,99 saflıkta 2,54 cm yarıçapında seramik ZnO hedef kullanılmıştır. Hedefin temizliğini sağlamak için ZnO hedefler 5 dk ön saçtırma işlemine tabi tutulmuştur.

Çizelge 5.2. ZnO ince filmlerin RF saçtırma yöntemiyle kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.)

Numune	Kazan basıncı (Torr)	RF saçtırma gücü (W)	Kaplama süresi (dk)	Ar akışı (sccm)
ZnO-1			60	
ZnO-2			90	
ZnO-3	7x10 <sup>-6</sup>	60	120	
ZnO-4			9	44,5
ZnO-5			12	
ZnO-6			18	
ZnO-7		30	18	

### 5.1.2. Geleneksel Geçirgen İletken Oksit Tabakalar

AZO filmlerin istenilen özellikleri sağlaması için öncelikle kalınlık kontrolü yapılmıştır. Farklı RF saçtırma güçlerinde yapılan deneyler Çizelge 5.3.'de özetlenmiştir. Filmler standart temizlik işlemine tabi tutulan soda kireç camlara kaplanmıştır. Hedefin temizliğini sağlamak için AZO hedefler 5 dk ön saçtırma işlemine tabi tutulmuştur. Yapılan kalınlık deneylerinin ardından AZO filmlerin yüksek geçirgenlik ve düşük dirence sahip olmaları için alttaş ısıtılmıştır. Alttaş kaplama yapmadan önce vakum ortamında 150 °C ve 200 °C sıcaklıklara ısıtılmıştır.

Çizelge 5.3. AZO ince filmlerin RF saçırma yöntemiyle kaplama parametreleri

Numune	Kazan Basıncı (Torr)	RF saçırma gücü (W)	Süre (dk)	Ar akışı (sccm)	Kaplama sıcaklığı (°C)
Al:ZO-1	7x10 <sup>-6</sup>	60	30	44,5	25
Al:ZnO-2		80	30		
Al:ZnO-3		100	30		
Al:ZnO-4		100	60		
Al:ZnO-5		100	30		
Al:ZnO-6		100	60		

### 5.1.3. AZO/metal/AZO Sandviç Yapılar ve Güneş Gözesi Üretimi

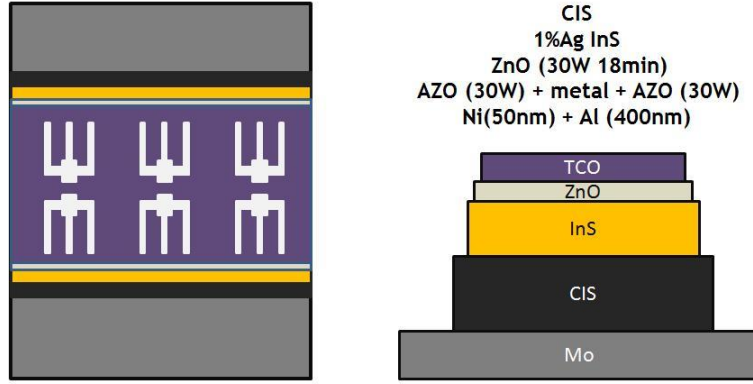
AZO/metal/AZO sandviç yapılar elektriksel ve optik özelliklerini incelemek üzere soda kireç cam yüzeylere RF magnetron saçırma yöntemiyle kaplanmıştır. Bu yapıların üretiminde sabit 1,48 W/cm<sup>2</sup> güç yoğunluğunda kaplamalar yapılmıştır. Bu yapıların kaplama parametreleri Çizelge 5.4.'de özetlenmiştir. Aynı şekilde AZO/metal/AZO yapılarda da AZO seramik hedeflere 5 dk ön saçırma işlemi uygulanmıştır.

Çizelge 5.4. AZO/metal/AZO sandviç yapıların RF saçırma yöntemiyle kaplama parametreleri (tüm kaplamalar oda sıcaklığında yapılmıştır.)

Numune	Kazan basıncı (Torr)	RF saçırma gücü (W)	Kaplama süresi	Ar akışı (sccm)
AZO-30			30dk	
AZO/Mo/AZO-1			12dk/60s/12dk	
AZO/Mo/AZO-2			12dk/120s/12dk	
AZO/Mo/AZO-3			12dk/180s/12dk	
AZO/Cu/AZO-1	7x10 <sup>-6</sup>	30	12dk/90s/12dk	44,5
AZO/Cu/AZO-2			12dk/120s/12dk	
AZO/Cu/AZO-3			12dk/180s/12dk	
AZO/Ag/AZO-1			15dk/60s/15dk	
AZO/Ag/AZO-2			15dk/75s/15dk	
AZO/Ag/AZO-3			15dk/90s/15dk	

Farklı metal ara tabakaların geçirgen iletken oksit tabakanın kalitesine ve güneş gözesi verimine etkisini incelemek amaçlı AZO/metal/AZO sandviç yapılar ZnO/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/CuInS<sub>2</sub>/Mo güneş gözelerin üzerine kaplanmıştır. Sono-Tek FlexiCoat USP sistem kullanılarak spreylendirme yöntemiyle standart CuInS<sub>2</sub> soğurucu tabakalar Mo kaplı camların 300 °C sıcaklıkta kaplanmıştır. Stokiyometrik oranı 9,40/5,50/16,00 olan soğurucu tabakalar 2 ml/dk hız ile 300 °C sıcaklıkta kaplanmıştır. Vaksis CVD-Handy/Tube hızlı ısı tavlama fırını ile numuneler 5 °C /s hızla çıkılan 600 °C sıcaklıkta 2 dk tavlansmıştır. Tavlanan örneklerin üzerine heteroeklemi oluşturmak için % 1 gümüş (Ag) katkılı In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tampon tabaka spreylendirme yöntemi ile 300 °C sıcaklıkta kaplanmıştır [114,115]. 50 nm ZnO ince film örneklerin üzerine RF magnetron saçırma yöntemiyle oda sıcaklığında kaplanmıştır. Seçilen AZO, AZO/Mo/AZO, AZO/Cu/AZO ve

AZO/Ag/AZO sandviç yapılar oda sıcaklığında  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  güneş gözelerinin üzerine kaplanmıştır (Şekil 5.1.). Güneş gözeleri mekanik kazıma yöntemi ile birbirinden ayrılmıştır.



Şekil 5.1. ENARLAB'da üretilen kalkopirit tabanlı ince film güneş gözesinin şematik gösterimi

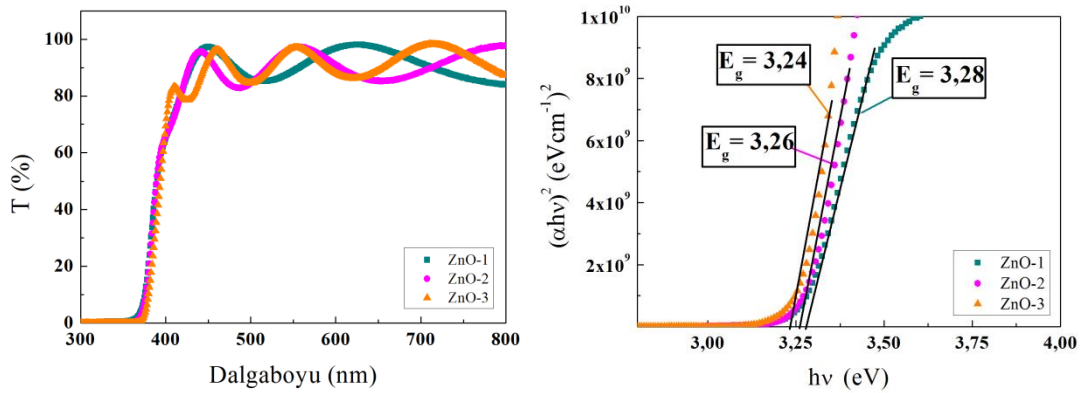
## 5.2. Deneysel Sonuçlar

Kalkopirit güneş gözelerinde Al:ZnO tabaka ile tampon tabaka arasına kaplanan i-ZnO tabakaların kalınlığı genel olarak 50-100 nm arasında değişmektedir [116]. Çok ince ve yüksek dirence sahip ZnO filmler ince film güneş gözelerinde aygıt performansını etkilediğinden n tipi ZnO (Al:ZnO) tabakalar ile birlikte çalışılmıştır. Bölüm 5.2.1.'de ZnO ince filmler tartışılırken Bölüm 5.2.2.'de endüstriyel olarak kullanılan n-ZnO ile ilgili sonuçlar verilmiştir. Ayrıca yüksek saçtırma güçlerinde çalışıldığında  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklemlerde hasar oluştuğundan oda sıcaklığında düşük güçlerde üretime elverişli sandviç yapıda geçirgen oksit tabakalar Bölüm 5.2.3.'de incelenmiştir.

### 5.2.1. Çinko Oksit (ZnO) Tabaka

Katkısız ZnO ince filmler oda sıcaklığında saf Ar ortamında büyütüldüklerinde  $10^4$ - $10^5$   $\Omega$ .cm mertebelerinde dirençlere sahip olabilmektedirler [117]. ZnO tabakaların CuInS<sub>2</sub> tabanlı güneş gözelerinde aygıt performansını geliştirdiği bilinmektedir [118]. Cooray [118] bu durumu şu şeklide açıklamaktadır: ZnO tabakalar, n-ZnO kaplama sırasında soğurucu tabakayı yüksek enerjili parçacıklardan korurken Al:ZnO tabakanın tanecik boyutunu iyileştirmede uyarıcı bir rol oynamaktadır. Daha iyi kristallenen Al:ZnO tabaka daha düşük dirençlere sahip olmaktadır. Diğer yandan ZnO filmlerin Al:ZnO göre çok dirençli olduğu bilinmektedir. Bu sebeple i:ZnO filmin kalınlığının artması akımı kötü yönde etkileyeceğinden güneş gözesi performansı kötüleşecektir. Yapılan deneylerde ZnO filmlerin kalınlığı 50 nm ile 100 nm arasında değiştirilerek uygun optik ve elektriksel özellikler sağlanmaya çalışılmıştır.

Öncelikli olarak ZnO filmlerin kalınlıklarını ve elektriksel dirençlerini kontrol edebilmek için deneyler yapılmıştır. Deneysel kısımda Çizelge 5.2.'de saçırma yönteminde kullanılan parametreler verilmiştir. ZnO-1, ZnO-2 ve ZnO-3 isimli örneklerin kalınlık, elektriksel direnç ve bant aralıkları Çizelge 5.5.'de gösterilmiştir.



Şekil 5.2. ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve  $(\alpha hv)^2$ - $hv$  grafikleri

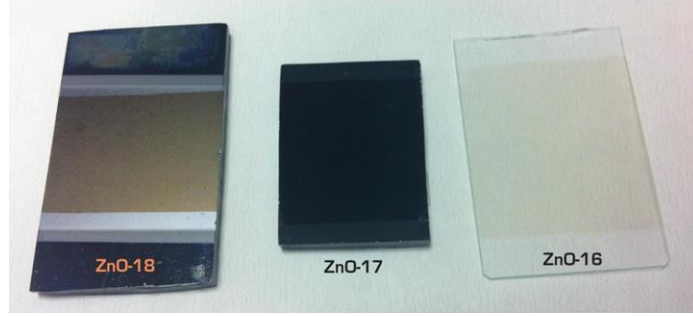
Çizelge 5.5. ZnO örneklerin kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri

Numune	Kalınlık (nm)	R <sub>yüzey</sub> (Ω/□)	R <sub>yığın</sub> (Ω.cm)	E <sub>g</sub> (eV)
ZnO-1	350	1,00 x 10 <sup>6</sup>	37,5	3,28
ZnO-2	520	6,97 x 10 <sup>5</sup>	36,2	3,26
ZnO-3	700	5,10 x 10 <sup>6</sup>	3,57x10 <sup>2</sup>	3,24

Şekil 5.2.'de ZnO örneklerin görünür ışık dalga boyunda %80'in üzerinde optik geçirgenliği sağladığı görülmektedir. Kalınlıkları Dektak profilometre ile hesaplanan örneklerin 4-nokta prob metodu ile yüzey dirençleri hesaplanmıştır (Çizelge 5.5.). Filmlerin optik yasak bant aralığı Tauc model [119] ve David-Mott [120] model ile hesaplanabilir [121]:

$$ahv = D(hv - E_g)^n \quad (5.1)$$

Burada hv foton enerjisini, E<sub>g</sub> optik yasak bant aralığını gösterirken D bir sabittir. Direk geçişlerde n 1/2 ya da 2/3 değerlerini alabilir. Şekil 5.2.'de verilen (αhv)<sup>2</sup>-hv ilişkisi kullanılarak E<sub>g</sub> değeri ZnO filmler için bu grafiğin lineer kısmın ekstrapolasyonu ile elde edilir. Optik yasak bant aralığı değerleri Çizelge 5.5.'de özetlenmiştir. Bant aralıkları literatür ile uyumlu [122,123] olsa da ZnO filmlerin kalınlığını 100 nm'nin altında olabilmesi için 60 W güç ile daha düşük kaplama süreleri çalışılmıştır. 18 ve 12 dk'lık kaplamaların ardından Dektak profilometre ile elde edilen sonuçlarda sırasıyla yaklaşık 100, 70 ve 50 nm kalınlıklar ölçülmüştür.



Şekil 5.3. Soda kireç cam (ZnO-16), Mo kaplı cam (ZnO-17) ve  $\text{Cu(In,Ga)S}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklem (ZnO-18) üzerine 60 W RF saçırma gücünde 12 dk süreyle kaplanan ZnO örneklerin fotoğrafları

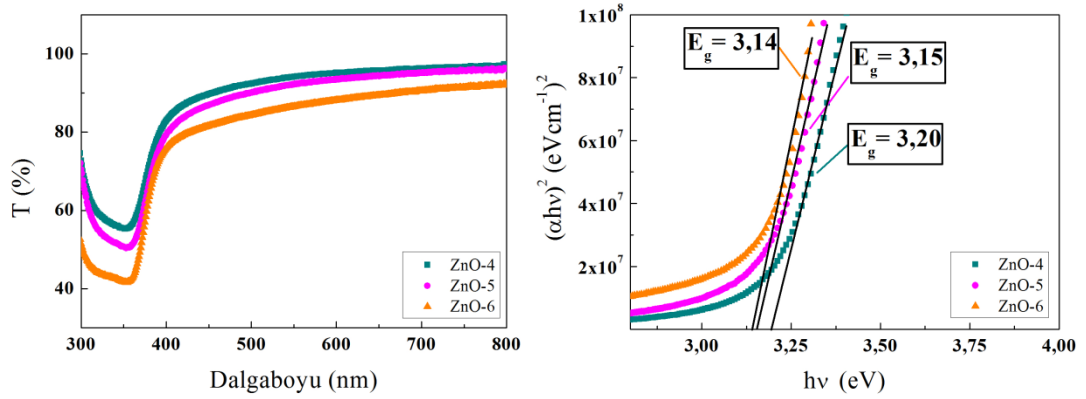
Optik ve elektriksel özellikleri incelenen filmlerin  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  eklem üzerinde de kararlı bir şekilde tutunmasını incelemek amaçlanmıştır. Bu sebeple seçilen 70 nm kalınlığa sahip ZnO filmler cam, Mo kaplı cam ve  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  eklem üzerine kaplanmıştır (Şekil 5.3.). Aynı şartlar altında kaplanan ZnO-16, ZnO-17 ve ZnO-18 isimli örneklerde cam üzerine büyütülen ZnO örnek tekrar edilmiştir. Böylece yapılan kaplamaların tekrarlanabilirliği test edilmiştir. Örneklerin optik ve elektriksel özellikleri Çizelge 5.6.'de özetlenmiştir. ZnO filmlerin literatür ile uyumlu  $10^4 \Omega.\text{cm}$  yakın yığın dirençleri olduğu görülmüştür. Optik geçirgenlikleri % 80'nin üzerinde olan filmlerin bant aralıkları 3,14 ile 3,20 eV arasında değişmektedir.

Çizelge 5.6. ZnO örneklerin kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri

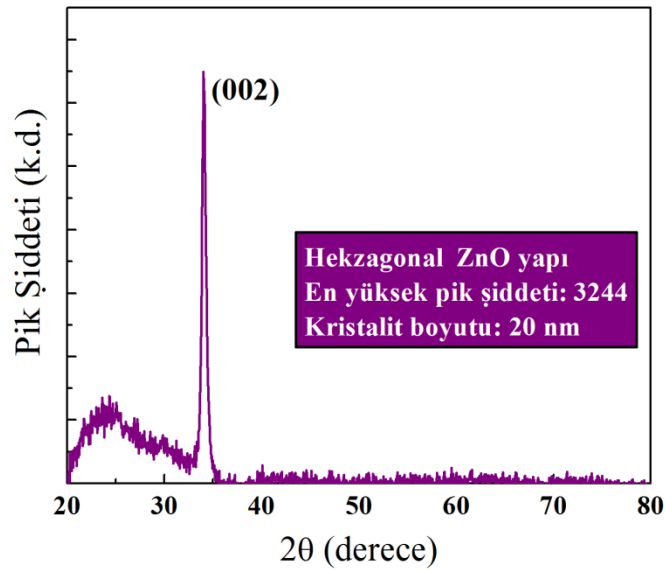
Numune	Kalınlık (nm)	$R_{\text{yüzey}} (\Omega/\square)$	$R_{\text{yığın}} (\Omega.\text{cm})$	$E_g$ (eV)
ZnO-4	50	$6,37 \times 10^8$	$3,19 \times 10^3$	3,14
ZnO-5	70	$6,86 \times 10^8$	$4,80 \times 10^3$	3,15
ZnO-6	100	$6,21 \times 10^8$	$6,21 \times 10^3$	3,20



X-ışını kırınım cihazı ile alınan ölçümün sonucunda ZnO yapının temel piklerinden [124] (002) düzlemi ZnO-5 örneğinde 34,03 (20°) de en yüksek pik şiddetini vermiştir (Şekil 5.5.). Yaklaşık 20 nm kristalit boyutu XRD verilerinden Debye-Scherrer formülü yardımıyla hesaplanmıştır. Bölüm 2.'de kristalit boyutu hesabı detaylı bir şekilde verilmiştir.



Şekil 5.4. ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve  $(\alpha hv)^2$ - $h\nu$  grafikleri

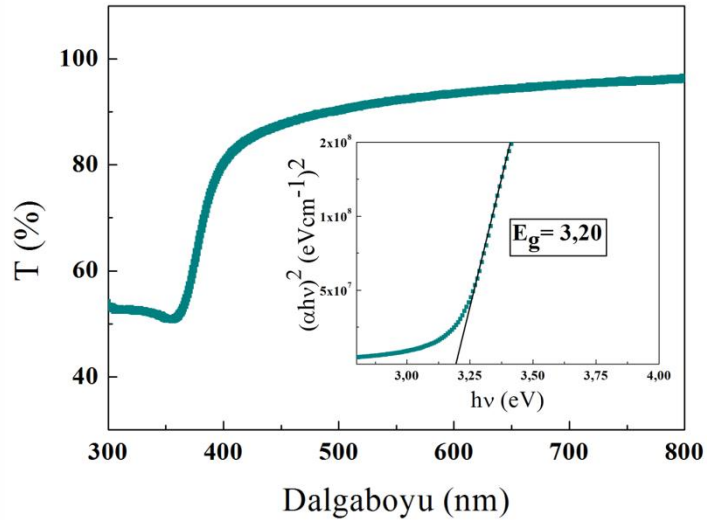


Şekil 5.5. ZnO-5 isimli örneğin X-ışını kırınımı

60 W güçte saçtırma yöntemiyle büyütülen örneklerin CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> eklem üzerine kaplanmasıyla yapılan çalışmalara Al:ZnO kaplamalar ile devam edilmiştir. Bu çalışmalar sırasında yüksek enerjili parçacıkların eklem özelliklerini bozduğu saptanmıştır. Bu sebeple geçirgen iletken oksit ve ZnO tampon tabaka daha düşük güçlerde kaplanmıştır. Geçirgen iletken oksit için daha detaylı çalışma bölüm 5.2.3.'de anlatılmıştır. Kaplama parametrelerinde yapılan değişiklikler ile en uygun yapının 30 W güç ile 18 dk kaplanarak elde edildiğine karar verilmiştir. Bu çalışmalar sırasında yapılan tüm örnekler burada tartışılmayacaktır. En iyi örnek için Çizelge 5.5.'de bazı deneysel sonuçlar özetlenmiştir. Ayrıca Şekil 5.6.'de görüldüğü gibi ZnO-7 örneği geniş bant aralığı ile optik geçirgenliği yüksek ölçüde sağlamaktadır.

Çizelge 5.7. ZnO-7 kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri

Numune	Kalınlık (nm)	R <sub>yüzey</sub> (Ω/□)	R <sub>yığın</sub> (Ω.cm)	E <sub>g</sub> (eV)
ZnO-7	50	6,09 x 10 <sup>8</sup>	3,04 x 10 <sup>3</sup>	3,20



Şekil 5.6. ZnO-7 isimli örneğin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve  $(\alpha hv)^2$ - $hv$  grafikleri

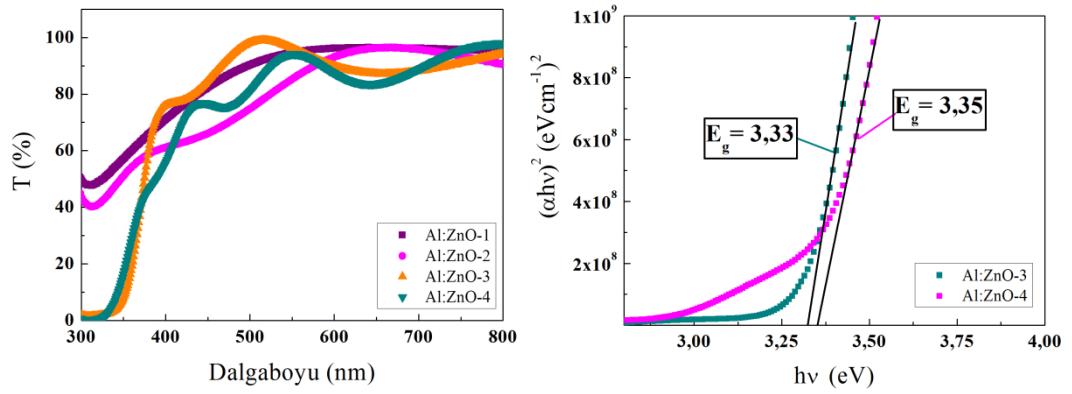
### 5.2.2. Geleneksel Geçirgen İletken Oksit Tabakalar

ZnO kaplamalarda olduğu gibi Al katkılı ZnO ince film üretiminde de öncelikli olarak filmlerin istenilen optik ve elektriksel özellikleri sağlanması için farklı saçırma güç ve süre deneyleri yapılmıştır. 60 W, 80 W ve 100 W güçlerde kaplanan filmlerin direnç değerleri Çizelge 5.8.'de verilmiştir. Kaplanan filmlerin belli süre geçtikten sonra da direnç değerlerini koruyup korumadığını istikrarlı kalıp kalmadığını kontrol etmek için filmler belli bir süre atmosfer ortamında bekletilmiştir. Bunun sonucunda 100 W gücün altında kaplanan filmlerde dökülmeler gözlemlenmiştir.

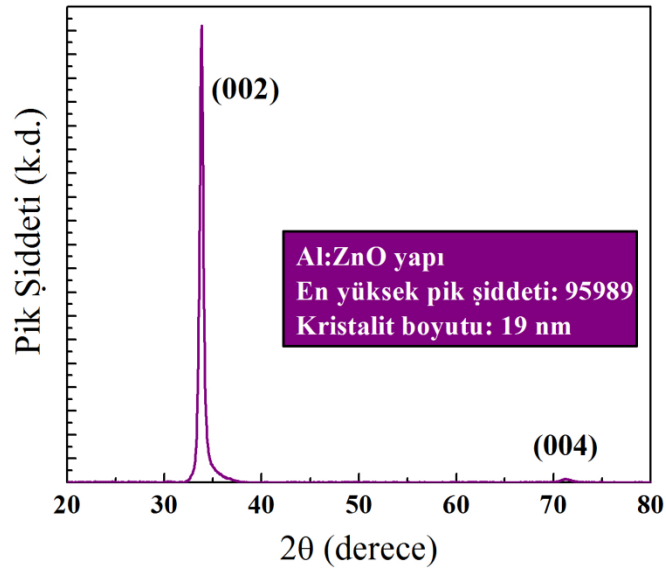
Çizelge 5.8. Al:ZnO örneklerin yüzey dirençleri

Numune	R <sub>yüzey</sub> ( $\Omega/\square$ )
Al:ZnO-1	$2,64 \times 10^7$
Al:ZnO-2	$9,06 \times 10^4$
Al:ZnO-3	$7,91 \times 10^2$
Al:ZnO-4	$1,15 \times 10^2$

Çizelge 5.8.'de görüldüğü gibi 60 W ve 80 W güçlerde kaplanan örneklerde yüksek dirençler elde edilmiştir. 100 W güç ile 30 dk ve 60 dk süre ile yapılan kaplamalarda yüzey dirençleri  $k\Omega/\square$  mertebelerinin altına inmiştir. Şekil 5.7.'de optik geçirgenlikleri verilen örneklerin görünür bölgede yaklaşık % 80 geçirgenlik sağladığı gözlemlenmiştir. 100 W güçlerde kaplanan Al:ZnO filmler için 3,33 ve 3,35 eV bant aralığı hesaplanmıştır. Bu değerler literatürde raporlanan % 2 Al katkılı ZnO filmler ile benzerlik göstermektedir [125,126].



Şekil 5.7. Al:ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve  $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$  grafikleri



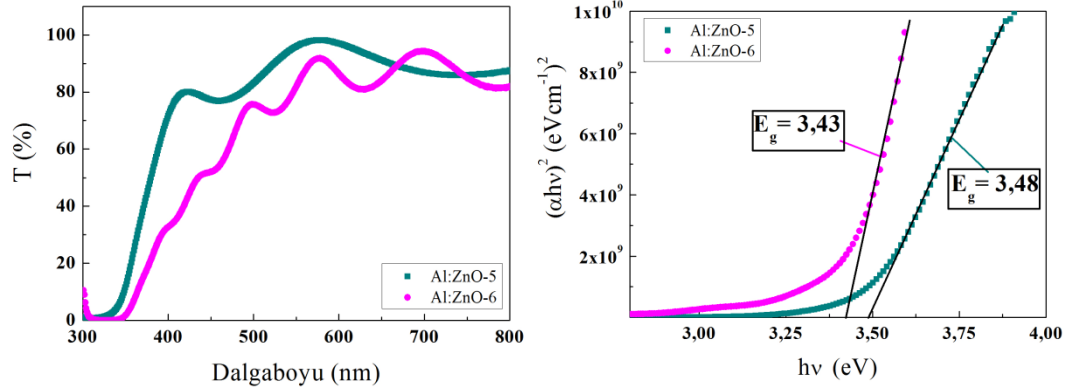
Şekil 5.8. 100 W güç ile 60 dk kaplanan Al:ZnO örneğin X-ışını kırınımı

Oda sıcaklığında kaplanan Al:ZnO-4 örneğin XRD pikleri Şekil 5.8.'de görülmektedir. Debye-Scherrer formülü yardımıyla hesaplanan kristalit boyutu yaklaşık 19 nm'dir. ZnO temel (002) düzlemi oldukça yüksek yoğunlukta 33,83 ( $2\theta^\circ$ )'de pik vermiştir [124].

Çizelge 5.9. Al:ZnO örneklerin kalınlık, bant aralığı, yüzey ve yığın direnci değerleri

Numune	Kalınlık (nm)	$R_{yüzey}$ ( $\Omega/\square$ )	$R_{yığın}$ ( $\Omega.cm$ )	$E_g$ (eV)
Al:ZnO-5	340	337,75	$1,15 \times 10^{-2}$	3,48
Al:ZnO-6	800	30,08	$2,41 \times 10^{-3}$	3,43

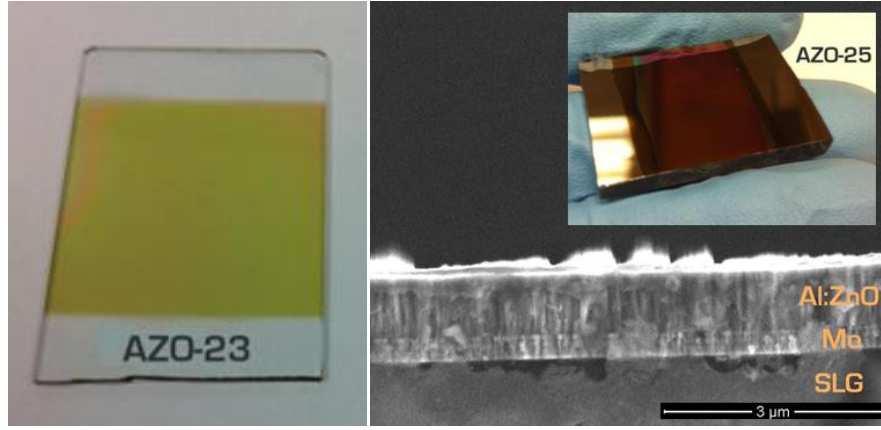
Çizelge 5.8.'de görüldüğü gibi filmlerin yüzey dirençleri RF saçırma gücünün artmasıyla azalmaktadır. Diğer yandan alttaşı ısıtmak filmlerin dirençlerinin daha da düşürmüştür (Çizelge 5.9.). Bu durum daha fazla  $Al^{+3}$  iyonun kristalin içinde yer alması ve kristallenmenin artması ile açıklanabilir [127]. Alttaşı ısıtılarak büyütülen Al:ZnO filmlerin yasak bölge bant aralıkları 30 dk ve 60 dk için sırasıyla 3,33 ve 3,35 eV değerlerinden 3,48 ve 3,43 eV değerlerine beklendiği gibi çıkmıştır. Bu değerler Al katkılı ZnO filmler için literatürde raporlanan aralıktadır [122,126].



Şekil 5.9. Al:ZnO örneklerin % optik geçirgenlik-dalga boyu ve  $(\alpha hv)^2-hv$  grafikleri

Aynı şekilde optik ve elektriksel özellikleri incelenen Al:ZnO filmlerin  $CuInS_2/In_2S_3/ZnO$  eklem üzerinde de kararlı bir şekilde tutunmasını incelemek amaçlanmıştır. Bu sebeple seçilen 100 W güçte 30 dk ve 60 dk kaplanan Al:ZnO filmler cam, Mo kaplı cam ve  $CuInS_2/In_2S_3$  eklem üzerine kaplanmıştır. Aynı şartlar altında kaplanan Al:ZnO-20, Al:ZnO-23 ve Al:ZnO-25 isimli örneklerde cam üzerine büyütülen

Al:ZnO örnekler tekrar edilmiştir. SEM kesit görüntüsü yardımıyla Al:ZnO-5 ve 6 isimli örneklerin kalınlıkları hesaplanmıştır (Çizelge 5.9.). SEM kesit görüntüsü 100 W güç ile 60dk kaplanan Al:ZnO filmlerin düzgün kristallendiğini göstermektedir (Şekil 5.10.).

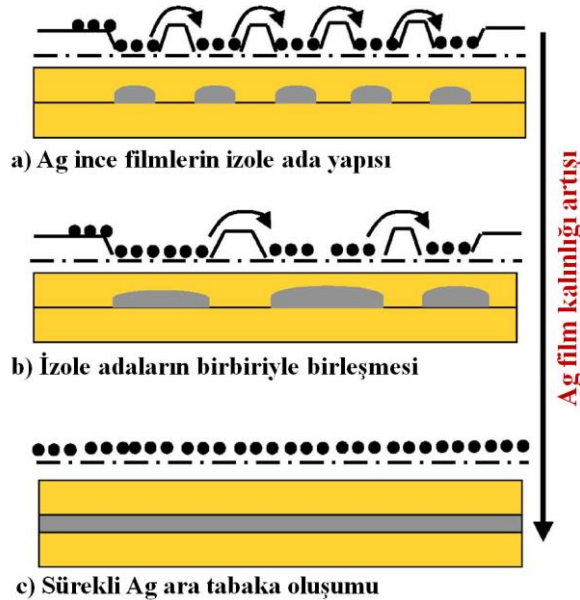


Şekil 5.10. Soda kireç cam (AZO-23) ve Mo kaplı cam (AZO-25) ) üzerine 100 W RF saçırma gücünde 60 dk süreyle 200 °C alttaş sıcaklığında büyütülen Al:ZnO örneklerin fotoğrafları ve AZO/ZnO/Mo SEM kesit görüntüsü

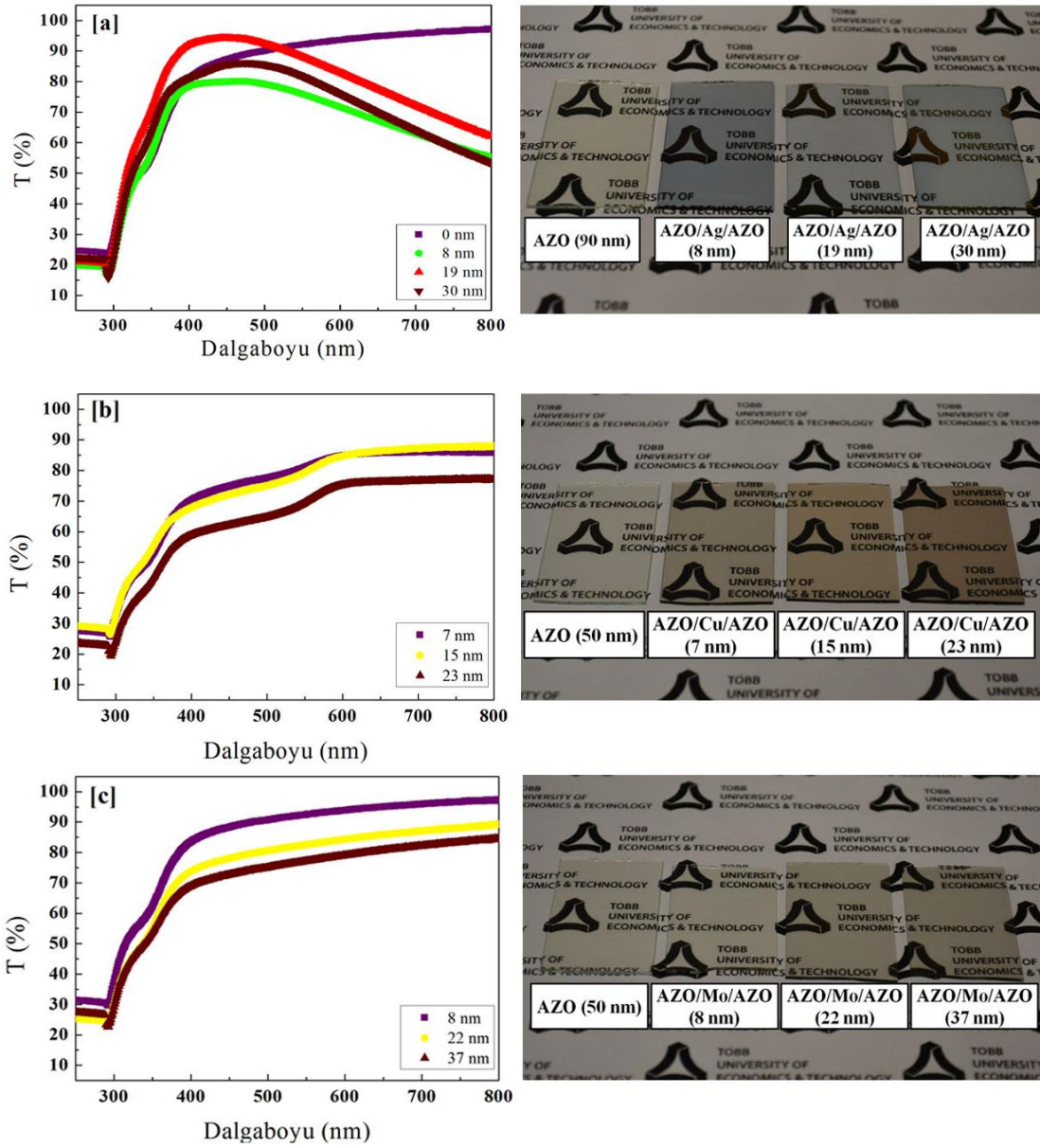
Optik geçirgenlikleri ve yasak bölge bant aralıkları literatür ile uyumlu olan örnekler alttaşın ısıtılması ile oda sıcaklığında kaplama yapılan örneklere göre daha iyi iletkenlik göstermişlerdir. Çizelge 5.8. ve 5.9.'da görüldüğü gibi aynı güçlerde 30dk ve 60dk kaplanan Al:ZnO filmler oda sıcaklığında sırasıyla 790,84 ve 115,18  $\Omega/\square$  yüzey direncine sahipken, alttaş ısıtılarak büyütüldüklerinde 337,75 ve 30,08  $\Omega/\square$  değerlerine düşmüşlerdir. Sonuç olarak 200 °C alttaş sıcaklığında 100 W güç ile 60 dk büyütülen Al:ZnO film uygun optik ve elektronik özellikleri ile ince film güneş gözelerinde kullanılabilir.

### 5.2.3. AZO/metal/AZO Sandviç Yapılar

İki geçirgen oksit tabaka arasına çok ince metal kaplanmasıyla elde edilen sandviç yapılar oda sıcaklığında kaplansa da istenilen özellikleri sağlaması sebebiyle son zamanlarda dikkat çekmektedir. Özellikle organik fotovoltaik ve OLED uygulamalarında kullanılmak üzere alternatif geçirgen elektrotlar olarak çalışılmışlardır [128,129]. Çeşitli gruplar cam veya bükülebilir polimer tabanlı alttaşlar kullanarak bu yapıları incelemişlerdir [113,128-130]. H. Han ve arkadaşları çok ince metal tabakaların metal oksit ince filmler arasında nasıl elektriksel iletimi sağladığını incelemişlerdir [131]. Şekil 5.11.'de metal oksit ince filmler arasına gümüş (Ag) filmin sürekli bir tabaka oluşturmasının iletim mekanizmasına etkisi gösterilmiştir. Sürekli bir metal film elde edebilmek için belli bir kalınlığı geçmek gerekmektedir, diğer yandan metal filmin kalınlığının artmasının optik geçirgenlikte kayıplara sebep olduğu bilinmektedir (Şekil 5.11). Bu noktada ara tabaka olarak büyütülen metal filmlerin geçirgen iletken oksit ile birlikte optimize edilmesi gerekmektedir.



Şekil 5.11. Çok ince Ag film kalınlığının iletim mekanizmasına etkisinin şematik gösterimi [131]



Şekil 5.12. Farklı metal ara katman içeren AZO/metal/AZO sandviç yapılar ve a)Ag, b) Cu ve c)Mo metal kalınlığı - % optik geçirgenlik (T) ilişkileri

200 °C alttaş sıcaklığında büyütülen Al:ZnO filmler yaklaşık  $30 \Omega/\square$  kadar düşen yüzey direnci ve yüksek optik geçirgenlik özellikleri ile ince film güneş pili uygulamalarında kullanılabilir. Fakat spreylendirilmiş CuInS<sub>2</sub>/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> heteroeklemlerde



geçirgen iletken oksit tabakanın büyütülmesi sırasında yaşanan kısa devre sorunu saçtırma gücünün daha düşürülmesi ile çözülmeye çalışılmıştır. Bu problemin sebebinin saçtırma işlemi sırasında oluşan yüksek enerjili parçacıklar olabileceği düşünülerek saçtırma gücü 30 W'a kadar düşürülmüştür. Ayrıca alttaş ısıtılarak da  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  eklem özellikleri bozulduğundan oda sıcaklığında kaplama yapmak avantajlı görünmektedir. Bölüm 5.2.2.'de tartışıldığı gibi düşük güçlerde ve oda sıcaklığında kaplanan Al:ZnO filmlerde düşük iletkenlikler ölçülmüştür. Bu bölümde bu kritik sorunu çözmek adına iki Al:ZnO tabaka arasına Mo, Cu ve Ag olmak üzere üç farklı metal tabaka incelenmiştir.

Şekil 5.12.'de görüldüğü gibi örneklerin optik geçirgenlikleri metal ara tabakanın kalınlığı ile ilintilidir. Farklı metaller ile yapılan sandviç tabakalar farklı optik geçirgenlikler göstermektedir. Genel olarak çok ince metal ara tabakaların optik geçirgenlikte çok büyük kayıplara sebep olmadığı görülmüştür. Örneğin Cu için metal kalınlığı 20 nm üzerine çıktığında en yüksek optik geçirgenlik % 70'lere kadar düşüyor ki bu geçirgen iletken oksitler için istenmeyen bir durumdur. Optik geçirgenlik sağlanırken malzemenin elektriksel iletkenliği de istenilen değerlerde olmalıdır. Geçirgen iletken oksit sandviç yapılar için yüzey direnci denklem 5.2'de gösterildiği gibi hesaplanmaktadır [107,113]. Bu yaklaşıma göre elektriksel iletimde metale göre oldukça dirençli Al:ZnO tabakalar ile paralel bağlı olan metal tabakalar etkin olmaktadır.

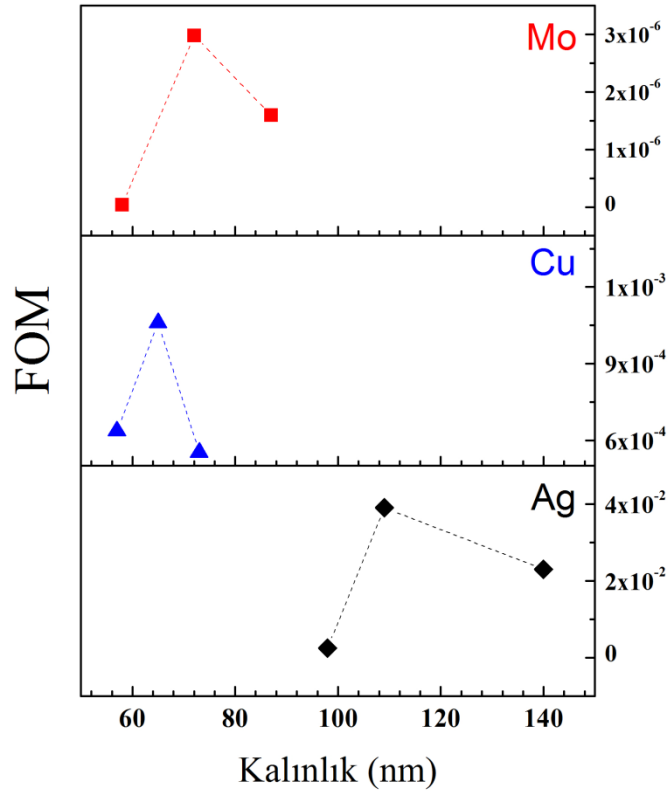
$$\frac{1}{R_{\text{yüzey}}} = \frac{1}{R_{\text{AZO}}} + \frac{1}{R_{\text{metal}}} + \frac{1}{R_{\text{AZO}}} \quad (5.2)$$

Çizelge 5.10. AZO/metal/AZO sandviç yapıların yüzey dirençleri

Numune	R <sub>yüzey</sub> (Ω/□)
Al:ZnO (referans- 90nm)	6,50x10 <sup>6</sup> ±2,22x10 <sup>5</sup>
Al:ZnO/Mo/Al:ZnO (45nm/8nm/45nm)	1,13x10 <sup>7</sup> ±9,08x10 <sup>5</sup>
Al:ZnO/Mo/Al:ZnO (45nm/22nm/45nm)	4,91x10 <sup>4</sup> ±5,32x10 <sup>2</sup>
Al:ZnO/Mo/Al:ZnO (45nm/37nm/45nm)	4,66x10 <sup>4</sup> ±5,32x10 <sup>2</sup>
Al:ZnO/Cu/Al:ZnO (25nm/7nm/25nm)	1,88x10 <sup>2</sup> ±3,45
Al:ZnO/Cu/Al:ZnO (25nm/15nm/25nm)	93,2±1,35
Al:ZnO/Cu/Al:ZnO (25nm/23nm/25nm)	46,9±0,05
Al:ZnO/Ag/Al:ZnO (25nm/8nm/25nm)	25,7±0,44
Al:ZnO/Ag/Al:ZnO (25nm/19nm/25nm)	7,62±0,06
Al:ZnO/Ag/Al:ZnO (25nm/30nm/25nm)	5,78±0,05

Filmlerin yüzey dirençleri Çizelge 5.10.'da gösterilmiştir. Beklendiği gibi çok ince Ag filmler iletkenliği diğer metallere göre oldukça fazla arttırmıştır. Genel olarak metal ara tabakanın kalınlığının artması filmlerin dirençlerini düşürürken Şekil 5.12.'de görüldüğü gibi optik geçirgenlikte kayıplara sebep olmaktadır. Haacke'nin başarımlık ölçüsü (figure of merit-FOM) hesabı ile elde edilen sandviç yapıların geleneksel geçirgen iletken oksitlere alternatifi olarak nasıl bir performansa sahip olduğu incelenmiştir [132]:

$$\varphi_{TC} = \frac{T_{(550\text{ nm})}^{10}}{R_s} \quad (5.3)$$



Şekil 5.13. Metal yapılar ve kalınlıklarına göre FOM değişimi

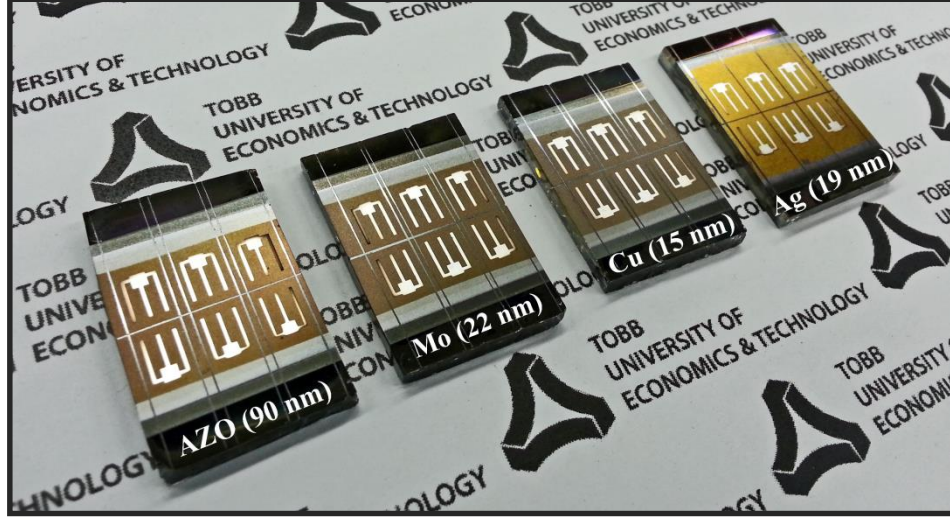
Burada 550 nm dalga boyunda optik geçirgenliğin yüzey direnci ile olan ilişkisi kullanılmıştır. Şekil 5.13.'de metal yapılara ve kalınlıklarına göre FOM değişimi gösterilmiştir. Bu verilerden yola çıkarak seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapıların yüzey dirençleri ve FOM değerleri Çizelge 5.11.'de özetlenmiştir. FOM hesapları temel alındığında değerlerin büyümesi yapının geleneksel olarak kullanılan geçirgen iletken oksit yapıya o kadar yaklaştığını göstermektedir. Bu çalışmada geleneksel olarak büyütülen Al:ZnO filmin FOM değeri  $8,51 \times 10^{-3}$  olarak hesaplanmıştır.

Çizelge 5.11. Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapıların kalınlık, yüzey direnci, % geçirgenlik ve FOM değerleri

Numune	Kalınlık (nm)	$R_{\text{yüzey}} (\Omega/\square)$	T (%) 550 nm dalga boyunda	FOM
<b>AZO (ref)</b>	90	$6,50 \times 10^6$	92	$6,79 \times 10^{-8}$
<b>AZO/Mo/AZO</b>	25/22/25	$4,91 \times 10^4$	83	$2,98 \times 10^{-6}$
<b>AZO/Cu/AZO</b>	25/15/25	93,2	79	$1,06 \times 10^{-3}$
<b>AZO/Ag/AZO</b>	45/19/45	7,62	87	$3,91 \times 10^{-2}$

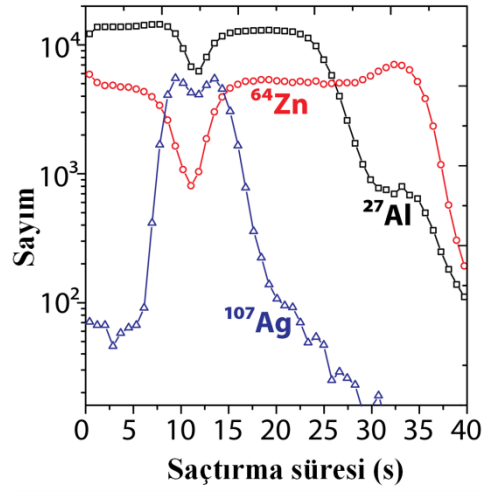
Cam alttaşlara büyütülen sandviç geçirgen iletken oksit tabakaların FOM değerleri çalışıldıktan sonra bu yapılar  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklemler üzerine kaplanarak güneş göze performansı incelenmiştir. Çalışmada kullanılan güneş gözeleri standart olarak üretilmiş sadece geçirgen iletken oksit yapılar değiştirilmiştir. DC elektriksel ölçümler oda sıcaklığında bilgisayar kontrollü Keithley 2400 I-V kaynak-ölçüm sistemi ile fiziksel kontak prob yardımıyla yapılmıştır. 150 W Xenon ark lamba ve AM0 filtre barındıran Lot-Oriel solar simülatör güneş gözelerini aydınlatmak için kullanılmıştır. Seçilen sandviç yapıların aygıt parametreleri Çizelge 5.12.'de gösterilmiştir. AZO/Ag/AZO yapıda iletkenliğin artması daha çok elektron toplanarak akım yoğunluğunu  $10,2 \text{ mA/cm}^2$ 'ye kadar arttırmıştır. Böylece FF değeri artarak güneş göze verimliliği % 1,16 olarak Ag ara tabaka için hesaplanmıştır.

Çizelge 5.12. Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapılar için güneş gözesi aygıt parametreleri (Resimde seçilen yapılar için ENARLAB’da üretilen güneş gözeleri gösterilmiştir.)

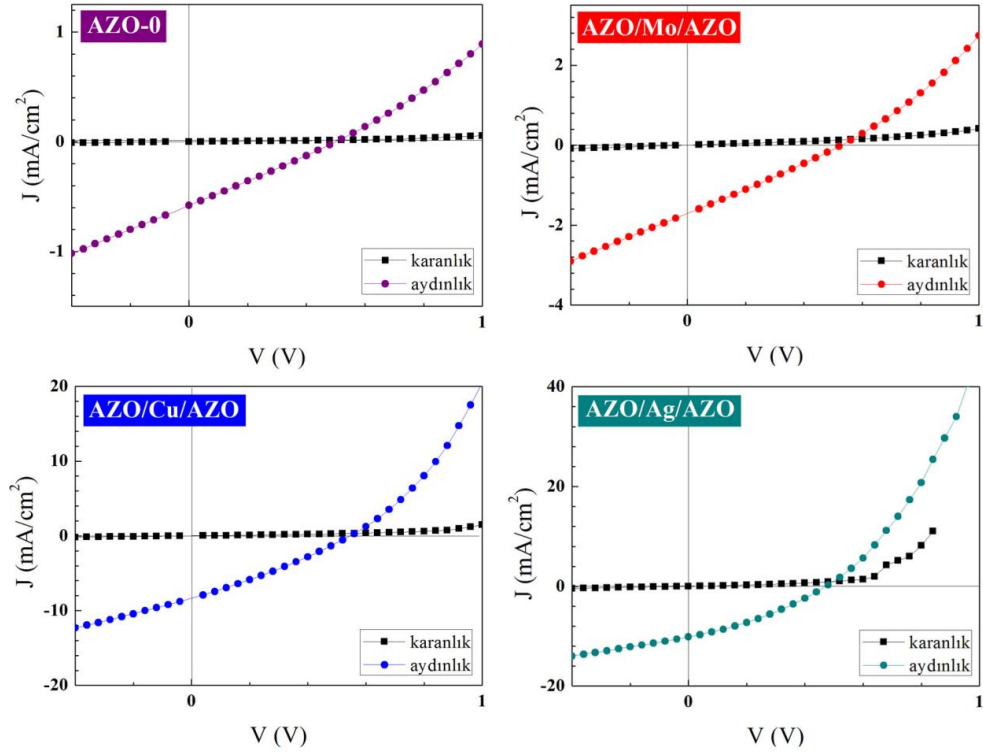


Numune	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{sh}$ ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)
AZO (ref)	0,58±0,02	0,50±6x10 <sup>-3</sup>	0,26±0,03	4,7x10 <sup>4</sup>	1,3x10 <sup>5</sup>	0,06±4x10 <sup>-3</sup>
AZO/Mo/AZO	1,71±0,08	0,53±6x10 <sup>-3</sup>	0,26±0,03	2,1x10 <sup>4</sup>	1,7x10 <sup>4</sup>	0,18±0,01
AZO/Cu/AZO	8,35±0,38	0,55±7x10 <sup>-3</sup>	0,29±0,03	3,8x10 <sup>2</sup>	1,0x10 <sup>4</sup>	0,99±0,08
AZO/Ag/AZO	10,2±0,46	0,47±6x10 <sup>-3</sup>	0,33±0,02	1,4x10 <sup>2</sup>	1,9x10 <sup>3</sup>	1,16±0,04

Bilindiği üzere güneş pillerinde J-V karakteristiği aygıtın performansını gösterir. Kontak direncinin de aygıt performansını etkileyen önemli parametrelerden biri olduğu bilinmektedir. Bu dirençler ile doğrudan ilintili olan seri direnç ( $R_s$ ) değerleri Mo, Cu ve Ag içeren yapılarda kademeli olarak azalmıştır (Çizelge 5.12.). Böylece aygıtların J-V karakteristiğinde eğrinin daha kare bir yapı almaya başladığı görülmüştür (Şekil 5.15.). % 1,16 verim hesaplanan örnek için alınan SIMS ölçümü ile AZO/Ag/AZO yapı için elementlerin geçişleri Şekil 5.14.’de görülmektedir. Çok ince sandviç geçirgen iletken oksit yapılar için AZO yapıların arasında Ag filmin geçişi görülmektedir.

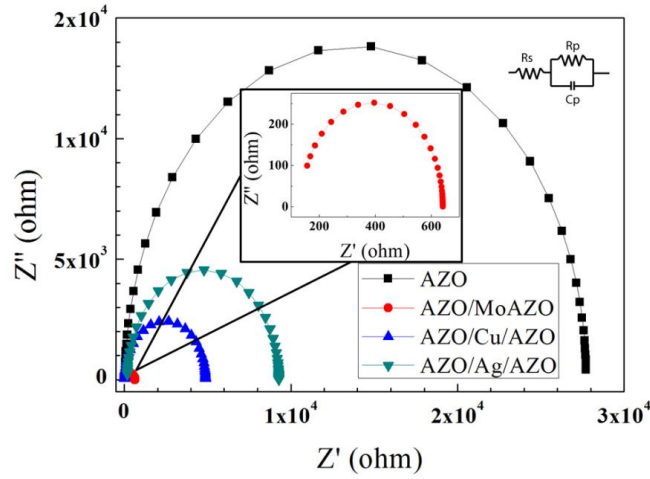


Şekil 5.14. AZO/Ag/AZO örnek için SIMS grafiği



Şekil 5.15.. Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapılar için güneş gözesi J-V karakteristiği

Direkt akım ile alınan I-V ölçümleri sonucunda AZO/Ag/AZO yapının spreylendirme işlemi ile büyütülen kalkopirit güneş gözeleri için uygun olduğu görülmektedir. Bu aygıtların alternatif akım iletkenlikleri Solartron SI 1260 Empedans/Kazanç-Faz Analizörü ve SI 1287 Elektrokimyasal Arayüz cihazlar yardımıyla ölçülmüştür. Empedans verileri oda sıcaklığında 0V DC ve 1 Hz-100 kHz frekans aralığında 25 mV AC gerilimleri uygulanarak elde edilmiştir. Kapasitans-voltaj profili 100 mV AC modülasyon voltajı ile 100 kHz frekansta -0,5V ile 1,5V arası uygulanan voltajda 10 mV aralıklar ile elde edilmiştir. Analiz ve uygun eğri hesaplamaları Z-View (Scribner Associates) yazılımı ile yapılmıştır. J-V ölçümlerinde en yüksek verimi veren güneş gözesi için alınan AC ölçümlerinden elde edilen Nyquist grafiği Şekil 5.16.'de görülmektedir.



Şekil 5.16. Seçilen AZO/metal/AZO yapıların Nyquist grafiği

Tüm örnekler için yarı-daire uygun eğri Nyquist grafiğinden gözlemlenmiştir. Yarı-daire eğri tek zaman sabitini göstermektedir. Eş değer devre Şekil 5.14.'ün içinde görülmektedir ve Çizelge 5.12.'de eş değer devre parametreleri özetlenmiştir. Uygun eğriden elde edilen  $R_s$ ,  $R_p$  ve  $C_p$  değerleri ve hata oranları Z-View yazılımıyla elde edilmiştir. Kontak dirençleri ( $R_s$ ) tüm örnekler için  $200 \Omega$ 'un altındadır. Güneş gözelerinin yığın dirençleri  $R_p$  ile ifade edilir ve Çizelge 5.12.'den görüldüğü üzere bu

değerler AZO/Cu/AZO örneği haricinde kΩ mertebelerinin altındadır. Örneklerin kapasitans ( $C_p$ ) değerleri metal ara tabakaların değişimiyle değişim göstermiştir. AZO/Ag/AZO yapı için değeri 13,5 nF'a kadar çıkmıştır (Çizelge 5.13.).

Çizelge 5.13. Seçilen AZO/metal/AZO sandviç yapılar için eşdeğer devre parametreleri

Numune	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_p$ ( $\Omega$ )	$C_p$ (F)
AZO (ref)	66,7±2,88	27,7±0,14	8,53x10 <sup>-10</sup> ±4,78x10 <sup>-12</sup>
AZO/Mo/AZO	1,37x10 <sup>2</sup> ±7,15	5,04x10 <sup>2</sup> ±9,18	1,54x10 <sup>-9</sup> ±6,70x10 <sup>-11</sup>
AZO/Cu/AZO	17,8±2,00	4,86x10 <sup>3</sup> ±77,3	3,78x10 <sup>-9</sup> ±5,93x10 <sup>-11</sup>
AZO/Ag/AZO	32,5±0,50	50,7±0,54	1,35x10 <sup>-8</sup> ±3,67x10 <sup>-10</sup>

1/C<sup>2</sup>-V grafikleri ile güneş gözelerinin düz bant gerilimi ( $V_{fb}$ ), temel yük taşıyıcı yoğunluğu ( $N_d$ ) gibi önemli parametreleri elde edilir. Mott-Schottky ilişkisi şu denklemle ifade edilir [133,134]:

$$\left(\frac{1}{C}\right)^2 = \frac{2}{A^2 \epsilon \epsilon_0 q N_d} \left(V - V_{fb} - \frac{kT}{q}\right) \quad (5.4)$$

Burada  $\epsilon$  yarıiletkenin dielektrik sabitini A ara yüzeyin alanını (güneş gözesi alanı) göstermektedir.  $V_{fb}$  değeri hesaplanırken 1/C<sup>2</sup>-V grafiğinin ekseni kestiği nokta ( $V_0$ ) ile olan ilişkisinden yararlanılır:

$$V_0 = V_{fb} + \frac{kT}{q} \quad (5.5)$$

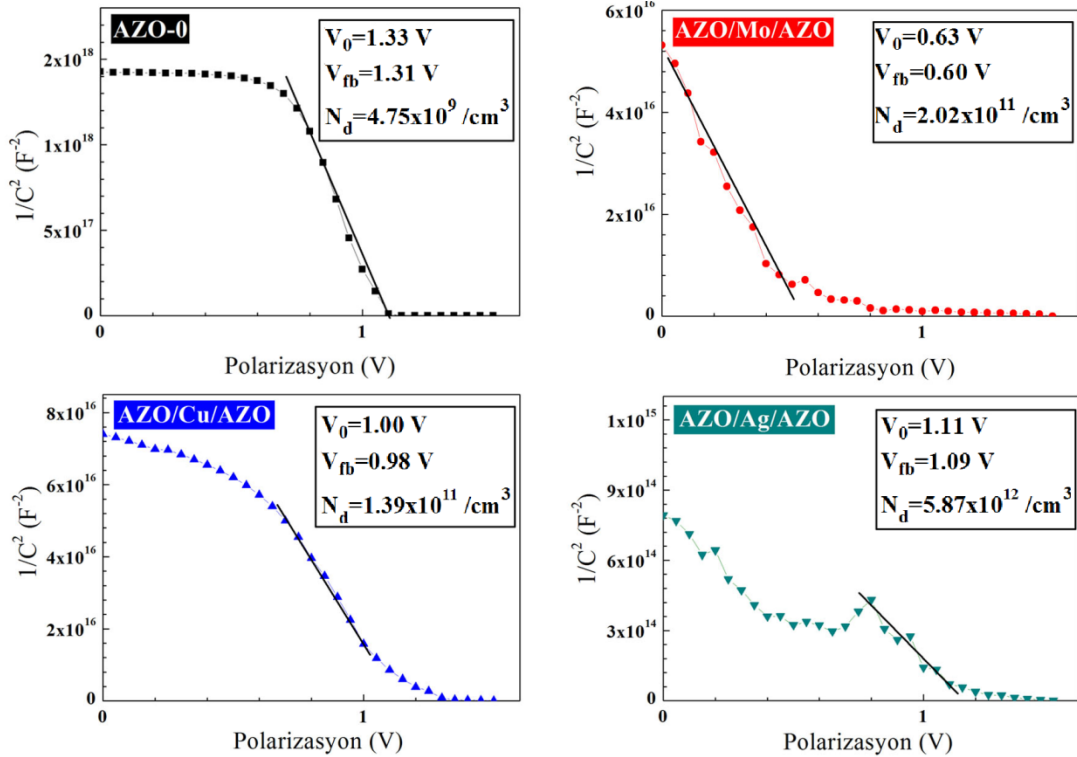
AZO/metal/AZO yapılar için çizilen 1/C<sup>2</sup>-V grafikleri yardımıyla  $V_{fb}$  ve  $N_d$  değerleri hesaplanmıştır. Beklendiği gibi AZO/metal/AZO yapılarda yüzey direnci azaldıkça temel yük taşıyıcı yoğunluğu beklendiği üzere artmış ve 10<sup>12</sup> (cm<sup>-3</sup>) mertebelerine ulaşmıştır (Şekil 5.17.). Referans güneş gözesi için yüksek dirence sahip geçirgen iletken oksit tabaka olduğundan yük taşıyıcı yoğunluğu 1000 kat daha düşük bir değerde



hesaplanmıştır.  $V_{fb}$  enerji-bant diyagramında bant bükülmesinin bittiği noktadaki gerilim olarak tanımlanır. Yani yarıiletkenin bant yapısının ölçütünü gösterir. Tükenim bölgesi (depletion region) genişliği uygulanan gerilim ve  $V_{fb}$  ile doğrudan ilintilidir [134]:

$$W = \left( \frac{2\epsilon\epsilon_0(V_0 - V_{fb} - kT/q)}{q^2n_d} \right)^{1/2} \quad (5.6)$$

Ölçümlerin sonucunda  $V_0$  ve  $V_{fb}$  değerlerine bakıldığında benzer potansiyel değişimleri görülmektedir. Mo ara tabaka için potansiyel değerleri 1V altında ikine diğer örneklerde en az 1V değerler gözlemlenmiştir. Bu durumda  $N_d$  değerinin artması tükenim bölge genişliğini ( $W$ ) azaltacaktır.



Şekil 5.17. Seçilen AZO/metal/AZO yapıların Mott-Schottky grafikleri

Elektriksel ve optik özellikleri incelenen AZO/metal/AZO yapılar arasından seçilen örneklerle yapılan güneş gözeleri bu bölüm kapsamında incelenmiştir. Sonuç olarak farklı metal ara tabakaların geçirgen iletken oksit özelliklerini etkilediği bunun sonucunda da aygıt performansını etkilediği görülmüştür. Yaklaşık 110 nm kalınlığa sahip AZO/Ag/AZO yapı sprey piroliz yöntemiyle büyütülen kalkopirit güneş gözeleri için uygun alternatif geçirgen iletken oksit olarak uygulanabilir. 550 nm dalgaboyunda % 87 optik geçirgenlik sağlayan bu sandviç yapılar aygıt verimini diğer yapılara oranla arttırarak % 1,16 değerine çıkarmıştır. Şunu not etmek gerekir ki büyütülen güneş gözelerinde selenizasyon veya sülfürizasyon gibi ekstra iyileştirme işlemleri uygulanmamıştır. AZO/metal/AZO yapılar çok ince kalınlıklarda olduğundan daha az malzeme kullanımına ve oda sıcaklığında kaplama olanağı sağladığından daha düşük maliyetlerde üretime olanak sağlamaktadır. Diğer yandan bu bölüm kapsamında cam alttaş üzerine büyütülen geleneksel geçirgen iletken oksit tabakalar da optimize edilmiştir.

## 6. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bükülebilir ince film güneş pilleri daha hafif olmaları, kırılğan olmamaları ve seri üretimde daha az yer kaplayan R2R üretime elverişli olmalarıyla geleneksel cam alttaş üzerine üretilen güneş pillerine göre daha avantajlıdır. Modüllerde % 15'in üzerinde verim elde edilen bükülebilir güneş gözelerinde (Çizelge 1.1.) poliimit ya da metal folyolar alttaş olarak seçilmektedir. Bu tez kapsamında poliimit olarak termal dayanımları ile ön plana çıkan Upilex® folyo seçilirken metal folyo olarak termal ve mekanik özellikleri sebebiyle 100 µm kalınlığında AISI 430 paslanmaz çelik kullanılmıştır.

Bakır tabanlı kalkopirit güneş gözelerinde soğucu tabakanın kalitesi arka kontakların kalitesi ile doğrudan ilintilidir. Bu sebepten dolayı, metallerin polimer tabanlı yüzeylere tutunmasının arttırılması için çeşitli yüzey modifikasyonlarının yapıldığı bilinmektedir. Bu tez kapsamında öncelikle Mo arka kontakların Upilex® alttaşa tutunmasını arttırmak ve Mo filmlerin dirençlerini optimize etmek için mikrodalga ve atmosferik plazma yüzey modifikasyonu uygulanmıştır. Atmosferik plazma yöntemi, Ar ortamında uygulanan mikrodalga plazma işlemine göre poliimit folyoların yüzey modifikasyonunda daha başarılı olmuştur. Yüzey enerjilerinin değişimi temas açısı ölçümleriyle incelenmiştir. Yüzey pürüzlülüğü artan ve yüzey serbest enerjisi değişen poliimit folyoların üzerine Mo filmler RF magnetron saçtırma yöntemiyle kaplanmıştır. Filmlerin iletkenlikleri atmosferik plazma uygulanmayan örneğe göre belirgin bir şekilde artmamıştır. Diğer yandan soğurucu tabaka kaplama prosesini mimiklemek için atmosferik ortamda vakum tutucu üzerinde tavlama işlemi uygulanmış ve işlem sonunda filmlerin dirençlerinde artış gözlemlenmiştir. 10 s süre ile atmosferik plazma uygulanan örnek daha az deforme olduğundan tavlama sonrası yüzey direnci referans örneğe oranla yaklaşık 12 kat daha az olarak raporlanmıştır. Filmlerin dirençlerinin artması tavlama işleminin atmosferik ortamda yapılması olabilir. Filmlerin CTE değerleriyle Upilex® CTE değerlerinin birbirinden çok farklı olması ve örnekler tavlınırken vakum tutucu ile sabitlenmesi çatlak oluşumunu tetiklemiş olduğu düşünülmektedir. 10 s atmosferik

plazma uygulanan örnekte çatlak yoğunluğu azalmıştır. Çekme testine tabi tutulan bu örneklerde plazma işlemi uygulanmayan örnek 0,62 kN yüke dayanırken 10 s atmosferik plazma uygulanan örnek 2,17 kN yüke dayanmıştır. Mo/Upilex® ara yüzeyi iyileştirilirken geniş alanlarda Mo filmlerin 1  $\Omega/\square$  altında yüzey direncine sahip olması alttaşın 200 °C' ye ısıtılmasıyla elde edilmiştir. 10 s atmosferik plazma uygulanan Upilex® folyo üzerine 200 °C alttaş sıcaklığında kaplanan filmler 0,80  $\Omega/\square$  yüzey direncine sahiptir. Böylece düşük dirençli ve atmosferik ortamda spreysel piroliz soğurucu tabaka kaplama yöntemine dayanıklı Mo arka kontaklar Upilex® folyo alttaşlarda başarı ile elde edilmiştir.

Arka kontakların optimizasyonunda monolitik entegre güneş gözeleri için Mo filmlerin P1 lazer kazıma işlemleri çalışılmıştır. Geniş alanlarda verim kaybını engellemek amaçlı yapılan P1, P2 ve P3 kazıma işlemleri içinde galvanik yalıtımı sağlayan P1 kazıma işleminde ns ve fs atımlı fiber lazer sistemleri kullanılmıştır. 2-sıcaklık modeline göre ns uzunluğundaki atımlarda lazer atım süresi ( $\tau_L$ ) örgü ısınma süresinden ( $\tau_i$ ) çok daha fazla olduğundan soğurulan lazer enerjisi malzemenin önce erime sıcaklığına ulaşır sonra buharlaşmasına sebep olmaktadır (Şekil 3.25.) Termal dalga malzemenin içine yayılarak ısıdan etkilenen bölgeler oluşmasına sebep olur. Bundan dolayı metal eriyikler ve Mo filmde çatlaklar gözlemlenebilir. fs atımlı lazerde ise elektron soğuma süresi ( $\tau_e$ ) fs atım süresinden ( $\tau_L$ ) daha uzun olduğundan (Şekil 3.26.) kazıma işlemi katı-gaz (katı-plazma) geçişi olmaktadır. ns ve fs atımlı lazerlerde cam ve Upilex® alttaşlarda yapılan deneyler sonucunda fs atımlı ile beklendiği gibi daha düşük enerjilerde daha başarılı (daha keskin kazıma kenarları) P1 kazıma işlemleri elde edilmiştir. fs atımlı lazer sistemi ile yapılan işlemlerin sonucunda Mo filmde eriyik malzeme kalıntılarına ve ısıdan etkilenen bölgelere (HAZ) rastlanmamıştır. Cam ve Upilex® alttaşlarda fs atımlı fiber lazer ile sırayla 10,2 J/cm<sup>2</sup> ve 5,1 J/cm<sup>2</sup> enerji akısı ile Mo filmlerin P1 kazıma işleminde istenilen özellikler elde edilmiştir.

Poliimit tabanlı alttaşların arka kontak optimizasyonundan sonra seçilen AISI 430 paslanmaz çelik folyo üzerine çalışılmıştır. Paslanmaz çelik folyolar mekanik ve termal

olarak poliimit tabanlı alttaşlara göre daha avantajlıdır. Fakat güneş gözesi üretiminde gerekli olan sıcak prosesler alttaştan  $\text{CuInS}_2/\text{CuInGaS}_2$  soğurucu tabakalara Fe ve diğer istenmeyen atomların difüzyonunu tetiklemektedir. Bu sebeple Mo arka kontak ile çelik folyo arasına difüzyon bariyer tabaka gerekli hale gelmektedir. Ti, Cr ve çeşitli nitrat ve oksit tabakalar difüzyon bariyer tabaka olarak kullanılmaktadır. Sprey piroliz yöntemi ile literatürde ilk defa  $\text{CuInS}_2$  güneş gözeleri paslanmaz çelik folyo üzerine kaplanmıştır. Bu çalışmada Ti, Cr ve  $\text{Al}_2\text{O}_3$  filmler bariyer tabaka olarak kullanılmıştır. Referans olarak Mo arka kontaklarda (800 nm) okunan verim değeri % 0,17 iken 50 nm Ti ile verim % 0,41 değerine kadar ulaşmıştır. Monolitik entegrasyon için gerekli olan yalıtımı sağlayan  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$  yapıdaki bariyer tabaka ise % 0,47 verim elde edilmiştir. Farklı kalınlıklarda elde edilen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bariyer tabakalar paslanmaz çelik folyolar üzerine başarı ile kaplanmıştır. Genel olarak  $10^{10}$   $\Omega\cdot\text{cm}$  mertebelerinde yığın direncine sahip olan alümina filmler düşük kalınlıklarda dahi monolitik entegrasyon için gerekli olan yalıtkanlığı sağlamaktadır. Geniş alanlara kaplanan bu filmlerden elde edilen sonuçlarda 1  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki alümina film yapıdaki verim % 0,32 olarak elde edilmiştir. Hızlı tavlama işlemi uygulanan bu örneklerde geniş alanlarda alttaşlarda eğilmelere sebep olmuştur. Kırılgan olan alümina filmler bu proses sırasında zarar görüp soğurucu tabakaya Fe difüzyonuna sebep olmuş olabilir. Kısa devre akım yoğunluğunun azalması ile bu durum anlaşılabilir de daha derin SIMS analizleri gereklidir. Bu çalışma hala devam eden bir çalışma olduğundan SIMS ölçümleri henüz yapılmamıştır. Soğurucu tabakaya uygulanan farklı tavlama işlemleri ile 1  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki alümina bariyer tabakaların bariyer performansları incelenmiştir. Konvansiyonel olarak 400 °C'de 1°C/s artış hızı ile 30 dk tavlanan örnek % 0,59 verime sahiptir. Daha yüksek sıcaklıklarda verimde ve  $J_{sc}$  değerinde düşüş gözlemlenmiştir. Burada bariyer tabakanın daha kalın olması ve/veya sprej piroliz yöntemiyle üretilen  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklemlerin iyileştirilmesi ile daha yüksek verimler elde edilebilir.

Bükülebilir alttaşların arka kontak optimizasyonunun dışında üst geçirgen kontaklar bu tezin kapsamında çalışılan bir başka konudur. Geçirgen iletken oksitlerin sağlanması gereken temel iki şart; görünür bölge de % 80'in üzerinde optik geçirgenlik ve yüksek

elektriksel iletkenlik olarak sıralanabilir. Geleneksel olarak üretilen geçirgen iletken oksit tabakalar cam alttaşlar üzerinde çalışılarak optimize edilmiştir. ZnO ve Al:ZnO filmler sırasıyla oda sıcaklığında ve alttaşın 200 °C'ye ısıtılmasıyla elde edilmiştir. 70 nm ZnO filmler  $4,80 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$  ile literatüre yakın bir yığın direncine ve 3,15 eV ile literatür ile uyumlu bant aralığına sahiptirler. Diğer yandan 200 °C alttaş sıcaklığında kaplanan Al:ZnO filmlerin SEM kesit görüntüsü ve X-ışını kırınımı ile kristallenmelerinin iyi olduğu gözlemlenmiştir ve bu filmlerin yüzey dirençleri  $30,1 \Omega/\square$  olarak raporlanmıştır. Geleneksel olarak elde edilen TCO tabakalar ince film güneş gözelerinin üzerine kaplandığında RF magnetron saçırma kaynaklı yüksek enerjili parçacıklar heteroeklemi bozduğundan aygıtta kısa devreye sebep olmuştur. Bu sebeple ZnO ve AL:ZnO kaplamalar 30 W saçırma gücünde yapılmıştır. 50 nm ZnO filmler üzerine AZO/metal/AZO sandviç yapılar çalışılmıştır. Farklı metal ara tabakalar kullanılarak düşük güçlerde kaplanan Al:ZnO filmlerin yüzey dirençleri düşürülmüştür. Diğer yandan görünür bölgede optik geçirgenliği kaybetmemek için bu metal filmler çok ince kaplanmıştır. Ag, Cu ve Mo metal filmler çalışılmış ve FOM değerleri karşılaştırılarak (yüksek elektriksel iletkenlik ve 550 nm dalga boyunda yüksek optik geçirgenlik) yaklaşık 110 nm kalınlığında AZO/Ag/AZO filmler oda sıcaklığında kaplanarak elde edilmiştir. Cam alttaşlar üzerine üretilen  $\text{CuInS}_2/\text{In}_2\text{S}_3$  heteroeklem güneş gözelerinin farklı AZO/metal/AZO yapılar için aygıt performansları incelenmiştir. Kontak direnci ile ilintili olan  $R_s$  değeri en düşük AZO/Ag/AZO yapıda ( $134 \Omega$ ) elde edilmiştir. Bu örneğin verimi % 1,16 olarak raporlanmıştır. Sonuç olarak spreylendirme ile sonradan sülfürizasyon/selenizasyon gibi iyileştirme işlemi uygulanmadan üretilen  $\text{CuInS}_2$  güneş gözeleri için AZO/Ag/AZO sandviç yapı geçirgen iletken oksit tabaka olarak kullanılmıştır.

## EK-A

### Hata Payı Hesaplamaları

Tez çalışmalarında elektriksel ölçümler sonucunda elde edilen verilerin hata payları Keithley 2400 cihazının hata sınırları içinde hesaplanmıştır. Kalınlıklar Dektak profilometre ve SEM kesit görüntüleri ile desteklenerek elde edildiğinden yığın direnç hata payı hesaplamalarda Dektak profilometrenin hata oranı (10 nm) kullanılmıştır.

Keithley 2400 cihazı kullanılarak elde edilen akım ve gerilim grafiklerinin eğimi numunenin direncinin hesaplanmasında kullanılır. Aynı örnek için yapılan en az beş farklı ölçüm ile ortalama yüzey ve yığın dirençleri hesaplanmıştır. Yüzey dirençleri ve yığın dirençlerinin hata payları ise standart sapma (SD) ile hesaplanmıştır:

$$SD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=0}^N (x_i - x)^2} \quad (\text{a.1})$$

Yüzey ve yığın dirençlerin hata payları SD hesaplamaları ile yığın dirençlerinde filmlerin Dektak profilometre ile ölçülen kalınlıklarından gelen 10 nm'lik hata payı ile şu şekilde hesaplanmıştır:

$$\Delta(ab) = ab \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right) \quad (\text{a.2})$$

$$\Delta \left( \frac{a}{b} \right) = \frac{a}{b} \left( \frac{\Delta a}{a} + \frac{\Delta b}{b} \right) \quad (\text{a.3})$$

Burada a ve b yüzey direnci ile filmin kalınlığını gösterirken  $\Delta a$  ve  $\Delta b$  bu değerler için hata paylarını göstermektedir. Aygıt verimi hesabında  $V_{oc}$  ve  $J_{sc}$  hata payları, Keithley 2400 cihazının verilen aralıklarda % hassasiyeti ile hesaplanmıştır. FF ve verim hesaplarında çarpma ve bölme hata payı (Denklemler a.2 ve a.3) hesaplamaları kullanılmıştır.



## KAYNAKLAR

[1] Chopra, K. L., Paulson, P. D., Dutta, V., Thin Film Solar Cells: An Overview, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 12 (2004) 69-92.

[2] Ingrid, R., Vora, N., Beall, C., Wei, S., Yan, Y., Romero, M., Teeter, G., Du, H., To, B., Young, M., Noufi, R., Kesterites and Chalcopyrites: A Comparison of Close Cousins, Materials Research Society Spring Meeting, San Francisco, California, Nisan, 2011.

[3] Powalla, M., Jackson, P., Hariskos, D., Paetel, S., Witte, W., Würz, R., Lotter, E., Menner, R., Wischmann, W., CIGS Thin-Film Solar Cells with an Improved Efficiency of 20.8%, European PV Solar Energy Conference and Exhibition, Amsterdam, Eylül, 2014.

[4] Reinhard, P., Chirila, A., Blösch, P., Pian-ezzi, F., Nishiwaki, S., Buecheler, S., Tiwari, A. N., Review of Progress Toward 20% Efficiency Flexible CIGS Solar Cells and Manufacturing Issues of Solar Modules, IEEE Journal Of Photovoltaics 3 (2013) 572-580.

[5] “Flisom” erişim adresi: <http://www.flisom.ch/>, erişim tarihi: 6 Kasım 2014.

[6] “PowerFLEX ® Modules” erişim adresi: <http://www.globalsolar.com/products/flexible-modules/powerflex-modules>, erişim tarihi: 6 Kasım 2014.

[7] “Lightweight, Flexible Products” erişim adresi: <http://miasole.com/en/product/modules0/>, erişim tarihi: 6 Kasım 2014.

[8] “Fraunhofer ISE verifies 13.4% conversion efficiencies for Solarion’s plastic CIGS cells” erişim adresi: [http://www.pv-tech.org/news/fraunhofer\\_ise\\_verifies\\_13.4\\_conversion\\_efficiencies\\_for\\_solarions\\_plastic\\_](http://www.pv-tech.org/news/fraunhofer_ise_verifies_13.4_conversion_efficiencies_for_solarions_plastic_), erişim tarihi: 6 Kasım 2014.

- [9] “AIST Claims 17.7% Efficiency with Flexible CIGS Solar Cell” erişim adresi: [http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS\\_EN/20080722/155174/](http://techon.nikkeibp.co.jp/english/NEWS_EN/20080722/155174/), erişim tarihi: 6 Kasım 2014.
- [10] Ishizuka, S., Hommoto, H., Kido, N., Hashimoto, K., Yamada, A., Niki, S., Efficiency Enhancement of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells Fabricated on Flexible Polyimide Substrates using Alkali-Silicate Glass Thin Layers, *Appl. Phys. Express* 1 (2008) 092303 3p.
- [11] Ishizuka, S., Yamada, A., Matsubara, K., Fons, P., Sakurai, K., Niki, S., Development of high-efficiency flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells: A study of alkali doping effects on CIS, CIGS, and CGS using alkali-silicate glass thin layers, *Current Applied Physics* 10 (2010) S154–S156.
- [12] Moriwaki, K., Nomoto, M., Yuuya, S., Murakami, N., Ohgoh, T., Yamane, K., Ishizuka, S., Niki, S., Monolithically integrated flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells and submodules using newly developed structure metal foil substrate with a dielectric layer, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 112 (2013)106–111.
- [13] Brémaud, D., Rudmann, D., Bilger, G., Zogg, H., Tiwari, A. N., Towards the Development of Flexible CIGS Solar Cells on Polymer Films with Efficiency exceeding 15%, *Proceedings 31<sup>st</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference* (2005) 223-226.
- [14] Brémaud, D., Rudmann, D., Kaelin, M., Ernits, K., Bilger, G., Döbeli, M., Zogg, H., Tiwari, A. N., Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5857-5861.
- [15] Rudmann, D., Brémaud, D., Zogg, H., Tiwari, A. N., Na incorporation for low-temperature Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> growth, *Proceedings 19<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference* (2004) 1710-1713.

- [16] Tuttle, J. R., Szalaj, A., Keane, J., A 15.2% AM0 / 1433 W/kg Thin-Film Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cell For Space Applications, Proceedings 28<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2000) 1042-1045.
- [17] “EMPA, A new world record for solar cell efficiency” erişim adresi: <http://www.empa.ch/plugin/template/empa/1/131438/---/1=2>, erişim tarihi: 6 Kasım 2014.
- [18] Pianezzi, F., Chirilă, A., Blösch, P., Seyrling, S., Buecheler, S., Kranz, L., Fella C., Tiwari, A. N., Electronic properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel foils without diffusion barrier, Prog. Photovoltaics 20 (2012) 253-259.
- [19] Herrmann, D., Kessler, F., Klemm, U., Kniese, R., Friedlmeier, T., Spiering, S., Witte, W., Powalla, M., Flexible, Monolithically Integrated Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Thin-Film Solar Modules, MRS Symposium Proceedings 865 (2005) F15.1 1-8.
- [20] Herrmann, D., Kessler, F., Herz, K., Powalla, M., Schulz, A., J. Schneider, U. Schumacher, High-Performance Barrier Layers for Flexible CIGS Thin-Film Solar Cells on Metal Foils, MRS Symposium Proceedings 763 (2003) B6.10 1-6.
- [21] Reinhard, P., Pianezzi, F., Kranz, L., Nishiwaki, S., Chirilă, A., Buecheler, S. and Tiwari, A. N. (2013), Flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with reduced absorber thickness. Progress in Photovoltaics: Research and Applications (2013).
- [22] Brown, G., Stone, P., Woodruff, J., Cardozo, B., Jackrel, D., Device Characteristics of a 17.1% Efficient Solar Cell Deposited by a Non-Vacuum Printing Method on Flexible Foil, Proceedings 38<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2012) 003230 - 003233.
- [23] Kessler, F., Rudmann, D., Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, Solar Energy 77 (2004) 685–695.
- [24] Prathapa, P., Slaouia, A., Maederb, X., Thin silicon film synthesis by AIC on ONO coated metal foils, Energy Procedia 2 (2010) 189-194.

- [25] Amouzou, D., Guaino, P., Dumont, J., Fourdrinier, L., Richir, J., Sporcken, R., Maseri, F., Novel high thermal barrier layers for flexible CIGS solar cells on stainless steel substrates, Proceedings 37<sup>th</sup> IEEE Photovoltaic Specialists Conference (2011) 001229 - 001234.
- [26] Ortiz, A., Alonso, J. C., High quality low-temperature aluminium oxide films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 13 (2002) 7-11.
- [27] Voigt, M., Sokolowski, M., Electrical properties of thin rf sputtered aluminum oxide films, Materials Science and Engineering B 109 (2004) 99–103.
- [28] Bae, D., Kwona, S., Oh, J., Kim, W. K., Park, H., Investigation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diffusion barrier layer fabricated by atomic layer deposition for flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, Renewable Energy 55 (2013) 62-68.
- [29] Cremer, R., Witthaut, M., Neuschütz, D., Erkens, G., Leyendecker, T., Feldhege M., Comparative characterization of alumina coatings deposited by RF, DC and pulsed reactive magnetron sputtering, Surface and Coatings Technology 120–121 (1999) 213–218.
- [30] Ryo, T., Nguyen, D., Nakagiri, M., Toyoda, N., Matsuyoshi, H., Ito, S., Characterization of superstrate type CuInS<sub>2</sub> solar cells deposited by spray pyrolysis method, Thin Solid Films 519 (2011) 7184–7188.
- [31] Valdés, M.H., Berruet, M., Goossens, A., Vázquez, M., Spray deposition of CuInS<sub>2</sub> on electrodeposited ZnO for low-cost solar cells, Surface & Coatings Technology 204 (2010) 3995–4000.
- [32] Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D., Tiwari, A. N., Non-vacuum methods for formation of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> thin film photovoltaic absorbers, Progress in Photovoltaics: Research and Applications 18 (2010) 434–452.

- [33] Vossen, J. L., Control of Film Properties by rf-Sputtering Techniques, The Journal of Vacuum Science and Technology 8 (1971) S12-S30.
- [34] “Flisom-Products” erişim adresi: <http://www.flisom.ch/products>, erişim tarihi: 25 Ekim 2014.
- [35] “PowerFilm Solar-Portable Remote Power” erişim adresi: [http://www.powerfilmsolar.com/products/?portable\\_remote&show=category&productCategoryID=6578&productCategoryIDs=6578](http://www.powerfilmsolar.com/products/?portable_remote&show=category&productCategoryID=6578&productCategoryIDs=6578), erişim tarihi: 25 Ekim 2014.
- [36] “Upilex-S” erişim adresi: <http://www.ube.com/content.php?pageid=81>, erişim tarihi: 25 Ekim 2014.
- [37] Gordillo, G., Grizalez, M., Hernandez, L. C., Structural and electrical properties of DC sputtered molybdenum films, Solar Energy Materials and Solar Cells 51 (1998) 327-337.
- [38] Blösch, P., Bücheler, S., Tiwari, A. N., Multifunctional Back Electrical Contact For Flexible Thin Film Solar Cells, Final Report of CTI Project 10245.1 PFNM-NM (2011) 1-6.
- [39] Pethe, S. A., Takahashi, E., Kaul, A., Dhere, N. G., Effect of sputtering process parameters on film properties of molybdenum back contact, Solar Energy Materials & Solar Cells 100 (2012) 1–5.
- [40] Wang, S. S., Hsu, C. Y., Shiou, F. J., Huang, P. C., Wen, D. C., Properties of the Mo Back Contact for the Formation of a Thin-Film Photovoltaic Absorber, Journal of Electronic Materials, 42 (2013) 71-77.
- [41] Jubault, M., Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Renou, G., Lincot, D., Donsanti, F., Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells, Solar Energy Materials & Solar Cells 95 (2011) 26–31.

- [42] Tadmor, R., Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles, *Langmuir* 20 (2004) 7659–7664.
- [43] Adams, R. D., *Adhesive Bonding: Science, Technology and Applications* (CRC Press, USA, 1999).
- [44] Lee, C. J., Lee, S. K., Ko, D. C. Kim, D. J., Kim, B. M., Evolution of surface and bonding properties of cold rolled steel sheet preheated by Ar/O<sub>2</sub> atmospheric pressure plasma at room temperature, *Journal of Materials Processing Technology* 209 (2009) 4769-4775.
- [45] Kim, C., Jeong, D., Hwang, J., Chae, H., Argon and Nitrogen Plasma Surface Treatments of Polyimide Films for Electroless Copper Plating, *Journal of the Korean Physical Society* 54 (2) (2009) 621-627.
- [46] Momose, Y., Tamura, Y., Ogino, M., Okazaki, S., Hirayama, M., Chemical reactivity between Teflon surfaces subjected to argon plasma treatment and atmospheric oxygen, *Vacuum Sci. Technol.* 10 (1992) 229-238.
- [47] Youxian, D., Griesser, H. J., Mau, A. W.-H., Schmidt, R., Liesegang, J., Surface modification of poly(tetrafluoroethylene) by gas plasma treatment, *Polymer* 32 (1991) 1126–1130.
- [48] Unver, H., 2012, İnce Film Güneş Pili Uygulamaları İçin Poliimit Alttaşların Yüzey Modifikasyonu, Metalizasyonu, Bakır – İndium – Galyum – Sülfür Absorblayıcı Tabakanın Sprey Isıl Ergime Yöntemi İle Büyütülmesi, *Yüksek Lisans Tezi*, TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- [49] Martinez, M. A., Guillen, C., Effect of r.f.-sputtered Mo substrate on the microstructure of electrodeposited CuInSe<sub>2</sub> thin films, *Surface and Coatings Technology* 110 (1998) 62–67.

- [50] Ginn, B. T., Steinbock, O., Polymer Surface Modification Using Microwave-Oven-Generated Plasma, *Langmuir* 19 (2003) 8117-8118.
- [51] Egitto, F. D., Matienzo, L. J., Plasma modification of polymer surfaces for adhesion improvement, *IBM J. Res. Develop.* 38 (1994) 423-439.
- [52] Ranucci, E., Sandgren, A., Andronova, N., Albertsson, A., Improved Polyimide/Metal Adhesion by Chemical Modification Approaches, *Journal of Applied Polymer Science*, 82 (2001) 1971–1985.
- [53] Ogawa, T., Baba, S., Fujii, Y., Improvement of Bond Strength of BPDA-PDA-Type Polyimide Film by Corona Discharge Treatment, *Journal of Applied Polymer Science* 100 (2006) 3403–3408.
- [54] Sankir, N.D., Unver, H., Aydin, E., Uluer, E., Akbar, D., Bilikmen, S., Effects of Dual RF Plasma Treatment on Polyimide Films Used as Flexible Substrate for Solar Cell Applications, *IUPAC World Polymer Congress (2012) Blacksburg, ABD.*
- [55] Yoon, J., Yoon, K., Kim, W. M., Park, J., Baik, Y., Seong, T., Jeong, J., High temperature stability of molybdenum (Mo) back contacts for CIGS solar cells: a route towards more robust back contacts, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 44 (2011) 425302 7p.
- [56] Blösch, P., Chirilă, A., Pianezzi, F., Seyrling, S., Rossbach, P., Buecheler, S., Nishiwaki, S., Tiwari, A. N., Comparative Study of Different Back-Contact Designs for High-Efficiency CIGS Solar Cells on Stainless Steel Foils, *IEEE Journal Of Photovoltaics* 1 (2011) 194-199.
- [57] Kim, S. Y., Hong, K., Kim, K., Yu, H. K., Kim, W., Lee, J., Effect of N<sub>2</sub>, Ar, and O<sub>2</sub> plasma treatments on surface properties of metals, *Journal Of Applied Physics* 103 (2008) 076101 3p.
- [58] Williamson, G. K., Hall, W. H., X-Ray Line Broadening From Filled Aluminum And Wolfram, *ACTA Metallurgica* 1 (1953) 22-31.

- [59] Tan, S. T., Chen, B. J., Sun, X. W., Fan, W. J., Kwok, H. S., Zhang, X. H., Chua, S. J., Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 013505 5p.
- [60] Pelleg, J., Elish, E., Mogilyanski, D., Evaluation of Average Domain Size and Microstrain in a Silicide Film by the Williamson–Hall Method, *Metallurgical And Materials Transactions A* 36 (2005) 3187-3194.
- [61] Williamson, G. K., Smallman, R. E., Dislocation Densities in Some Annealed and Cold-Worked Metals from Measurements on the X-Ray Debye-Scherrer Spectrum, *Philosophical Magazine, Philos. Mag.* 1 (1956) 34-45.
- [62] Blösch, P., Nishiwaki, S., Jaeger, T., Kranz, L., Pianezzi, F., Chirilă, A., Reinhard, P., Buecheler, S., Tiwari, A. N., Alternative back contact designs for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on polyimide foils, *Thin Solid Films* 535 (2013) 220–223.
- [63] Eser, E., Fields, S., Hankd, G., Birkmire, R. W., Doody, J., Critical Issues in Vapor Deposition of Cu(InGa)Se<sub>2</sub> on Polymer Web: Source Spitting and Back Contact Cracking, 31<sup>st</sup> IEEE PVSC (2005) 515-518.
- [64] Gėcys, P., Račiukaitis, G., Wehrmann, A., Zimmer, K., Braun, A., Ragnow, S., Scribing of Thin-Film Solar Cells with Picosecond and Femtosecond Lasers, *Journal of Laser Micro/Nanoengineering* 7 (2012) 1.
- [65] Burn, A., Muralt, M., Pilz, S., Romano, V., Witte, R., Frei, B., Buecheler, S., Nishiwaki, S., Krainer, L., All fiber laser scribing of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar modules, *Physics Procedia* 41 (2013) 713 – 722.
- [66] Webb, A., Osborne, M., Investigation of Laser Scribing Techniques to Improve Thin Film Solar Cell Manufacturability and Performance, 34<sup>th</sup> Photovoltaic Specialists Conference (2009).



- [67] Paschotta, R., *Field Guide to Optical Fiber Technology* (SPIE Press, Washington USA, 2010).
- [68] Limpert, J., Roser, F., Klingebiel, S., Schreiber, T., Wirth, C., Peschel, T., Eberhardt, R., Tunnermann, A., The Rising Power of Fiber Lasers and Amplifiers, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 13 (2007) 537-545.
- [69] Selleri, S., Cucinotta, A., Poli, F., Passaro, D., High Brilliance Fiber Lasers for the Scribing of Photovoltaic Modules, *ICTON* (2009).
- [70] Wright, M. W., Kovalik, J., A Fiber-Based Master Oscillator Power Amplifier Laser Transmitter for Optical Communications, *IPN Progress Report* (2007) 42-171.
- [71] Rekow, M., Murison, R., Dunskey, C., Dinkel, C., Pern, J., Mansfield, L., Panarello, T., Nikumb, S., CIGS P1, P2, P3 Scribing Processes using a Pulse Programmable Industrial Fiber Laser, *NREL Report* (2010).
- [72] Bonse, J., Krüger, J., Höhm, S., Rosenfeld, A., Femtosecond laser-induced periodic surface structures, *J. Laser Appl.*, 24 (2012) 042006 1-7.
- [73] Huang, M., Zhao, F., Cheng, Y., Xu, N., Xu, Z., Origin of Laser-Induced Near-Subwavelength Ripples: Interference between Surface Plasmons and Incident Laser, *ACS Nano* 3 12 (2009) 4062-4070.
- [74] Zoppel, S., Huber, H., Reider, G. A., Selective ablation of thin Mo and TCO films with femtosecond laser pulses for structuring thin film solar cells, *Appl. Phys. A* 89 (2007) 161–163.
- [75] Choi, H. W., Farson, D. F., Bovatsek, J., Arai, A., Ashkenasi, D., Direct-write patterning of indium–tin–oxide film by high pulse repetition frequency femtosecond laser ablation, *Appl. Optics* 46 (2007) 5792-5799.
- [76] Gėcys, P., Račiukaitis, G., Ehrhardt, M., Zimmer, K., Gedvilas, M., ps-laser scribing of CIGS films at different wavelengths, *Appl. Phys. A* 101 (2010) 373–378.

- [77] Liu, J. M., Simple Technique for Measurement of Pulsed Gaussian-beam spot size, *Opt. Lett.* 7 (1982) 196-198.
- [78] Heise, G., Domke, M., Konrad, J., Sarrach, S., Sotrop, J., Huber, H. P., Laser lift-off initiated by direct induced ablation of different metal thin films with ultra-short laser pulses, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 45 (2012) 315303.
- [79] Heise, G., Englmaier, M., Hellwig, C., Kuznicki, T., Sarrach, S., Huber, H. P., Laser ablation of thin molybdenum films on transparent substrates at low fluences, *Appl. Phys. A* 102 (2011) 173-178.
- [80] Wellershoff, S. S., Hohlfeld, J., Gdde, J., Matthias, E., The role of electron-phonon coupling in femtosecond laser damage of metals, *Appl. Phys. A* 69 (1999) 99-107.
- [81] Raiukaitis, G., Geys, P., Picosecond-Laser Structuring of Thin Films for CIGS Solar Cells, Proceedings of LAMP2009 - the 5th International Congress on Laser Advanced Materials Processing.
- [82] Chichkov, B. N., Momma, C., Nolte, S., von Alvensleben, F., Tnnermann, A., Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids, *Appl. Phys. A* 63 (1996) 109-115.
- [83] Le Harzic, R., Huot, N., Audouard, E., Jonin, C., Laporte, P., Comparison of heat-affected zones due to nanosecond and femtosecond laser pulses using transmission electronic microscopy, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 3886-3888.
- [84] Dhere, N. G., Ghongadi, S. R., Pandit, M. B., Jahagirdar, A. H., Scheiman, D., CIGS<sub>2</sub> Thin-Film Solar Cells on Flexible Foils for Space Power, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 10 (2002) 407-416.

- [85] Herz, K., Kessler, F., Wachter, R., Powalla, M., Schneider, J., Schulz, A., Schumacher, U., Dielectric barriers for flexible CIGS solar modules, *Thin Solid Films* 403–404 (2002) 384–389.
- [86] Kessler, F., Herrmann, D., Powalla, M., Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 491–498.
- [87] Wuerz, R., Eicke, A., Kessler, F., Rogin, P., Yazdani-Assl, O., Alternative sodium sources for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> thin-film solar cells on flexible substrates, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7268–7271.
- [88] Thongkham, W., Pankiew, A., Yoodee, K., Chatraphorn, S., Enhancing efficiency of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on flexible stainless steel foils using NaF co-evaporation, *Solar Energy* 92 (2013) 189–195.
- [89] Gleskova, H., Cheng, I., Wagner, S., Sturm, J. C., Suo, Z., Mechanics of thin-film transistors and solar cells on flexible substrates, *Solar Energy* 80 (2006) 687–693.
- [90] “Hamilton Precision Metals-Technical Data” erişim adresi: <http://www.hpmetals.com/spec-sheets/index.aspx>, erişim tarihi: 25 Ekim 2014.
- [91] Amouzou, D., Dumont, J., Fourdrinier, L., Richir, J., Maseri, F., Sporken, R., 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 (2013) 535–540.
- [92] Blösch, P., Pianezzi, F., Chirilă, A., Rossbach, P., Nishiwaki, S., Buecheler, S., Tiwari, A. N., Diffusion barrier properties of molybdenum back contacts for Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells on stainless steel foils, *Journal Of Applied Physics* 113 (2013) 054506 8p.

- [93] Blösch, P., Nishiwaki, S., Chirilă, A., Kranz, L., Fella, C., Pianezzi, F., Adelhelm, C., Franzke, E., Buecheler, S., Tiwari, A. N., Sodium-doped molybdenum back contacts for flexible Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> solar cells, *Thin Solid Films* 535 (2013) 214–219.
- [94] “Thermal Conductivity of some common Materials and Gases” erişim adresi: [http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d\\_429.html](http://www.engineeringtoolbox.com/thermal-conductivity-d_429.html), erişim tarihi: 1 Kasım 2014.
- [95] Callister, W. D., *Materials Science and Engineering* (John Wiley & Sons, USA, 2007)
- [96] Krunk, M., Bijakina, O., Mikli, V., Rebane, H., Varema, T., Altosaar, M., Mellikov, E., Sprayed CuInS<sub>2</sub> thin films for solar cells: The effect of solution composition and post-deposition treatments, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 69 (2001) 93–98.
- [97] Aydin, E., Sankir, M., Sankir, N. D., Sprayed CuInS<sub>2</sub> thin films for solar cells: The effect of solution composition and post-deposition treatments *J. Alloy Compd.* 615 (2014) 461–468.
- [98] Basol, B. M., Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)<sub>2</sub> absorber layers, *Thin Solid Films* 361-362 (2000) 514-519.
- [99] Ajili, M., Castagné, M., Turki, N. K., Characteristics of CuIn<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>S<sub>2</sub> thin films synthesized by chemical spray pyrolysis, *Journal of Luminescence* 150 (2014) 1–7.
- [100] Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H., Paine, D. C., Transparent Conducting Oxides for Photovoltaics, *MRS Bulletin* 32 (2007) 242-247.
- [101] Adachi, C., Nagai, K., Tamoto, N., Molecular design of hole transport materials for obtaining high durability in organic electroluminescent diodes, *Appl Phys Lett* 66 (1995) 2679-2681.

- [102] Minami, T., Present status of transparent conducting oxide thin-film development for Indium-Tin-Oxide (ITO) substitutes, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5822-5828.
- [103] Perrenoud, J., Kranz, L., Buecheler, L., Pianezzi, F., Tiwari, A. N., The use of aluminium doped ZnO as transparent conductive oxide for CdS/CdTe solar cells, *Thin Solid Films* 519 (2011) 7444–7448.
- [104] Joshi, R. N., Singh, V. P., McClure, J. C., Characteristics of indium tin oxide films deposited by r.f. magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 257 (1995) 32-35.
- [105] Winkler, T., Schmidt, H., Flügge, H., Nikolayzik, F., Baumann, I., Schmale, S., Weimann, T., Hinze, P., Johannes, H., Rabe, T., Hamwi, S., Ried, T., Kowalsky, W., Efficient large area semitransparent organic solar cells based on highly transparent and conductive ZTO/Ag/ZTO multilayer top electrodes, *Organic Electronics* 12 (2011) 1612–1618.
- [106] Islam, M. M., Ishizuka, S., Yamada, A., Matsubara, K., Niki, S., Sakurai, T., Akimoto, K., Thickness study of Al:ZnO film for application as a window layer in Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cell, *Applied Surface Science* 257 (2011) 4026–4030.
- [107] Boscarino, S., Crupi, I., Mirabella, S., Simone, F., Terrasi, A., TCO/Ag/TCO transparent electrodes for solar cells application, *Appl. Phys. A* (2014).
- [108] Aydin, E., Sankir, N. D., Ultrasonic spray deposition of CuInS<sub>2</sub> absorber thin films: effect of nozzle frequency, *J. Opt. Adv. Mater.* 15 (2013) 14-21.
- [109] Sankir, N. D., Aydin, E., Unver, H., Uluer, E., Parlak, M., Preparation and characterization of cost effective spray pyrolyzed absorber layer for thin film solar cells, *Solar Energy* 95 (2013) 21-29.
- [110] Sankir, N. D., Aydin, E., Sankir, M., Bozbey, A., Influence of Excitation Frequency on Structural and Electrical Properties of Spray Pyrolyzed CuInS<sub>2</sub> Thin Films, *Journal of Materials Processing Technology* 214 (2014) 1879-1885.

- [111] Oja, I., Nanu, M., Katerski, A., Krunk, M., Mere, A., Raudoja, J., Goossens, A., Crystal quality studies of CuInS<sub>2</sub> films prepared by spray pyrolysis, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 82–86.
- [112] Nakada, T., Ohbo, H., Watanabe, T., Nakazawa, H., Matsui, M., Kunioka, M., Improved Cu(In,Ga)(S,Se)<sub>2</sub> thin film solar cells by surface sulfurization, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 49 (1997) 285-290.
- [113] Guillén, C., Herrero, J., TCO/metal/TCO structures for energy and flexible electronics, *Thin Solid Films* 520 (2011) 1–17.
- [114] Sankir, N. D., Aydin, E., Sankir, M., Impedance Spectroscopy and Dielectric Properties of Silver Incorporated Indium Sulfide Thin Films, *International Journal of Electrochemical Science* 9 (2014) 3864-3875.
- [115] Aydin, E., Sankir, M., Sankir, N. D., Influence of silver incorporation on the structural, optical and electrical properties of spray pyrolyzed indium sulfide thin films, *Journal of Alloys and Compounds* 603 (2014) 119-124.
- [116] Ruckh, M., Hariskos, D., Ruhle, U., Schock, H. W., Applications Of ZnO In Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> Solar Cells, 25th PVSC (1996) May 13-17, Washington, D.C.
- [117] Ishizuka, S., Sakurai, K., Yamada, A., Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Nakamura, S., Kimura, Y., Baba, T., Nakanishi, H., Kojima, T., Niki, S., Fabrication of wide-gap Cu(In<sub>1-x</sub>Ga<sub>x</sub>)Se<sub>2</sub> thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 87 (2005) 541–548.
- [118] Cooray, N. F., Kushiya, K., Fujimaki, A., Sugiyama, I., Miura, T., Okumura, D., Sato, M., Ooshita, M., Yamase, O., Large area ZnO films optimized for graded band-gap Cu(InGa)Se<sub>2</sub>-based thin-film mini-modules, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 49 (1997) 291-297.

- [119] Tauc, J., *Amorphous and Liquid Semiconductors* (Plenum Publishing, London, England, 1974).
- [120] David E. A., Mott, N. F., Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors, *Philos. Mag.* 22 (1970) 903-922.
- [121] Tan, S. T., Chen, B. J., Suna, X. W., Fan, W. J., Kwok, H. S., Zhang, X. H., Chua, S. J., Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 013505 5p.
- [122] Shan, F. K., Yu, Y. S., Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1869–1872.
- [123] Lu, J. G., Kawaharamura, T., Nishinaka, H., Kamada, Y., Ohshima, T., Fujita, S., ZnO-based thin films synthesized by atmospheric pressure mist chemical vapor deposition, *Journal of Crystal Growth* 299 (2007) 1–10.
- [124] a) Fe JCPDS card no. 36-1451., b) FeS JCPDS card no. 00-024-0074.
- [125] Saad, M., Kassis, A., Effect of rf power on the properties of rf magnetron sputtered ZnO:Al thin films, *Materials Chemistry and Physics* 136 (2012) 205-209.
- [126] Bamiduro, O., Mustafa, H., Mundle, R., Konda, R. B., Pradhan, A. K., Metal-like conductivity in transparent Al:ZnO films, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 252108 3p.
- [127] Shtereva, K., Flickyngerova, S., Sutta, P., Netrvalova, M., Novotny, I., Tvarozek, V., Transparent and conductive ZnO:Al prepared by RF diode sputtering, *Journal of Physics: Conference Series* 100 (2008) 082021.
- [128] Park, H., Kang, J., Na, S., Kim, D., Kim, H., Characteristics of indium-free GZO/Ag/GZO and AZO/Ag/AZO multilayer electrode grown by dual target DC sputtering at room temperature for low-cost organic photovoltaics, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 93 (2009) 1994–2002.

- [129] Lewis, J., Grego, S., Chalamala, B., Vick, E., Temple, D., Highly flexible transparent electrodes for organic light-emitting diode-based displays, *Appl. Phys. Lett.*, 85 16 (2004) 3450-3452.
- [130] Park, Y., Kim, H., Kim, S., Thin Ag Layer Inserted GZO Multilayer Grown by Roll-to-Roll Sputtering for Flexible and Transparent Conducting Electrodes, *Journal of The Electrochemical Society* 157 8 (2010) J301-J306.
- [131] Han, H., Theodore, N. D., Alford, T. L., Improved conductivity and mechanism of carrier transport in zinc oxide with embedded silver layer, *J. Appl. Phys.* 103 (2008) 013708 8p.
- [132] Haacke, G., New figure of merit for transparent conductors, *J. Appl. Phys.* 47 (1976) 4086-4089.
- [133] Cardon, F., Gomes, W. P., On the determination of the flat-band potential of a semiconductor in contact with a metal or an electrolyte from the Mott-Schottky plot, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 11 (1978) L63-L67.
- [134] Radecka, M., Rekas, M., Trenczek-Zajac, A., Zakrzewska, K., Importance of the band gap energy and flat band potential for application of modified TiO<sub>2</sub> photoanodes in water photolysis, *Journal of Power Sources* 181 (2008) 46–55.



## ÖZGEÇMİŞ

### Kişisel Bilgiler

Soyadı, adı : UĞUR, Esmâ  
Uyruğu : T.C.  
Doğum tarihi ve yeri : 04.01.1989, Bursa  
Medeni hali : Bekâr  
Telefon : 0 (312) 292 43 92  
Faks : 0 (312) 292 43 72  
e-mail : [e.ugur@etu.edu.tr](mailto:e.ugur@etu.edu.tr), [esma1989u@gmail.com](mailto:esma1989u@gmail.com)

### Eğitim

Derece	Eğitim Birimi	Mezuniyet tarihi
Yüksek Lisans	TOBB ETÜ/Mikro ve Nanoteknoloji	2014
Lisans	Orta Doğu Teknik Üniversitesi/Fizik	2011

### İş Deneyimi

Yıl	Yer	Görev
2012-2014	TOBB Ekonomi ve Teknoloji Üniversitesi	Y.Lisans (Proje burslu)

### Yabancı Dil

İngilizce (ileri), İtalyanca (orta)

### Yayımlar

#### Posterler

1. **Ugur E.**, Aydın, E., Sankir, N.D., 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, August 17-19<sup>th</sup>, 2013, Istanbul, Turkey.
2. Aydın,E., **Ugur, E.**, Sankir, M., Sankir, N. D., Spray Pyrolyzed CIS Thin Film Solar Cells Using Sandwich Structured TCO Layer, 29th European Photovoltaic Energy Conference and Exhibition, September 22-26<sup>th</sup>, 2014, Amsterdam, The Netherlands.

3. **Ugur E.**, Aydin, E., Sankir, N.D., 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, October 13-15<sup>th</sup>, 2014, Ankara, Turkey.
4. Aydin,E., **Ugur, E.**, Sankir, N. D., Solar Cell Performance of Spray Pyrolyzed Copper Indium Sulfide Thin Film Absorbers: Effects of Gallium Incorporation, Turkish - German Conference on Energy Technologies, October 13-15<sup>th</sup>, 2014, Ankara, Turkey.

### **Konferans Sunumları**

1. Aydin,E., **Ugur, E.**, Sankir, N. D., 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, August 17-19<sup>th</sup>, 2013, Istanbul, Turkey.
2. Sankir, N.D., Aydin, E., **Ugur, E.**, Spray Pyrolyzed Copper Indium Gallium Sulfide Absorber Layers for Thin Film Solar Cells, International Conference on Renewable Energy Research and Applications, October 20-23<sup>th</sup>, 2013, Madrid, Spain.
3. Sankir, N.D., Aydin, E., **Ugur, E.**, Influence of the Device Configuration on Photovoltaic Performances of Spray Pyrolyzed Copper Indium Sulfide Based Solar Cells, Turkish - German Conference on Energy Technologies, October 13-15<sup>th</sup>, 2014, Ankara, Turkey.

### **Dergi Makaleleri**

1. Sankir, N.D., Aydin, E., **Ugur, E.**, Sankir M., Spray Pyrolyzed Copper Indium Gallium Sulfide Absorber Layers for Thin Film Solar Cell Applications, IEEE Transactions on Industry Applications, 2014. (Gönderildi.).
2. Sankir, N.D., Aydin, E., **Ugur, E.**, Sankir, M., Non-Toxic and Environmentally Friendly Route for Preparation of Copper Indium Sulfide Based Thin Film Solar Cells, Solar Energy, 2014. (Gönderildi.).

### **Kitap Bölümleri**

1. Sankir, N.D., Aydin, E., **Ugur, E.**, Sankir M., Spray Pyrolysis of Nano-structured Optical and Electronic Materials, In A. Tiwari (edt) Advanced Materials Book Series-Advanced Functional Materials, WILEY-Scrivener Publishing, USA, Basım Tarihi Haziran 2015.