



Cu_2SnS_3 İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ

Berkcan ERENLER

YÜKSEK LİSANS

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ

ANA BİLİM DALI

GAZİ ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KASIM 2021

ETİK BEYAN

Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Berkcan ERENLER

26/11/2021

Cu₂SnS₃ İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİNİN GELİŞTİRİLMESİ
(Yüksek lisans Tezi)

Berkcan ERENLER

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Kasım 2021

ÖZET

Bu çalışmada, CTS tabanlı ince film güneş hücreleri için In₂S₃ tampon ve Cu₂SnS₃ soğurucu ince filmler geliştirildi ve fiziksel mekanizmaları aydınlatıldı. Geliştirilen tampon ve soğurucu filmler kullanılarak Ni/Al/Ni/Al:ZnO/i-ZnO/In₂S₃/Cu₂SnS₃/Mo/SKC mimarisinde CTS güneş hücresi fabrikasyonu yapılarak çıktı parametreleri belirlendi. Soğurucu geliştirilmesinde Cu ve Sn öncü metal yığınları DC magnetron püskürtme metodu ile oluşturuldu. Öncü yığınının iki bölgesi CVD sisteminde sülfürizasyon işlemleri ile CTS soğurucu filmler geliştirildi. Geliştirilen soğurucuların yapısal, morfolojik, elektriksel ve optik özellikleri irdelenerek filmlerin soğurma katsayısı, yüzey pürüzlülüğü, kristalinitesi belirlendi. Hücrelerin Mo arka kontağı, In₂S₃ tampon katmanı, i-ZnO/AZO pencere katmanı ve ön kontaktları, magnetron püskürtme tekniği ile gerçekleştirildi. Güneş hücresi için geliştirilen her bir ince film katmanının yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerinin incelendi. Çalışmamızda ayrıca, soğurucu filmlere bir alternatif olatak SnS filmi geliştirilerek karakterize edildi. Mekanik çizme ve metalizasyon adımlarını içeren aygıt fabrikasyonu ile CTS güneş hücresi elde edildi. Geliştirilen güneş hücresinin verimlilik değeri 100 mW/cm² güneş ışınımı (AM1,5) altında % 1,3 olarak elde edildi.

Bilim Kodu	: 91505
Anahtar Kelimeler	: CTS, Cu ₂ SnS ₃ , üçlü sülfidler, nanoteknoloji, ince film güneş hücreleri
Sayfa Adedi	: 72
Danışman	: Prof. Dr. Hakan ATEŞ
İkinci Danışman	: Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

DEVELOPMENT OF Cu_2SnS_3 THIN FILM SOLAR CELLS

(M. Sc. Thesis)

Berkcan ERENLER

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

November 2021

ABSTRACT

In this work, it was aimed to develop In_2S_3 buffer and Cu_2SnS_3 absorber thin films for CTS-based thin film solar cells and to illuminate their physical mechanisms. The output parameters were determined by fabricating the CTS solar cell in $\text{Ni}/\text{Al}/\text{Ni}/\text{Al}:\text{ZnO}/\text{i-ZnO}/\text{In}_2\text{S}_3/\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{Mo}/\text{SKC}$ architecture using the developed buffer and absorber films. In the absorber development, Cu and Sn leading metal stacks were formed by DC magnetron sputtering method. CTS absorber films were developed by sulphurization processes in the two-zone CVD system of the precursor stack. Structural, morphological, electrical and optical properties of the developed absorbers were examined and the absorption coefficient, surface roughness and crystallinity of the films were determined. The Mo back contact, In_2S_3 buffer layer, i-ZnO/AZO window layer and front contacts of the cells were improved via the magnetron sputtering technique. The structural, morphological, optical and electrical properties of each thin film layer developed for the solar cell were investigated. In our study, as an alternative to absorber films, SnS film was developed and characterized. CTS solar cells were achieved with device fabrication steps including metallization and mechanical scribing steps. The efficiency value of the developed solar cell was obtained under solar radiation power of $100 \text{ mW}/\text{cm}^2$ (AM1.5) to be 1.30%.

Science Code : 91505

Key Words : CTS, Cu_2SnS_3 , ternary sulfides, nanotechnology, thin film solar cells

Page Number : 72

Supervisor : Prof. Dr. Hakan ATEŞ

Co-Supervisor : Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK

TEŞEKKÜR

Çalışmalarım boyunca değerli yardım ve katkılarıyla, bakış açısıyla, engin tecrübesi ve yorumlarıyla, gösterdiği büyük sabırla beni yönlendiren Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Müdürü, değerli danışman hocam Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e saygılarımla sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Kıymetli tecrübelerinden faydalandığım, yardımını, desteğini ve emeğini hiçbir zaman esirgemeyen danışman hocam Prof. Dr. Hakan ATEŞ'e saygılarımla teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım esnasında yardımlarıyla beni destekleyen Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezindeki değerli hocalarım ve çalışma arkadaşlarımdan her birine ayrı ayrı teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca maddi manevi desteklerini esirgemeyen annem Aşkın SABİR'a, babam Erdoğan ERENLER'e ve ağabeyim Denizhan ERENLER'e teşekkür ederim.

Bu çalışma, 2016K121220 nolu proje ile Türkiye Cumhuriyeti Cumhurbaşkanlığı Strateji ve Bütçe Başkanlığı, 118F009 nolu proje ile TÜBİTAK tarafından desteklenmiştir.

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
RESİMLERİN LİSTESİ	x
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	xi
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. LİTERATÜR ÖZETİ	3
3. MALZEME VE YÖNTEM	13
3.1. İnce Film Üretim Metotları	13
3.2. Karakterizasyon Teknikleri	18
3.3. Molibden (Mo) Arka Kontak Katmanının Geliştirilmesi.....	28
3.4. Cu_2SnS_3 (CTS) Üçlü p-tipi Yarıiletken Soğurucu Katmanlarının Geliştirilmesi	29
3.5. SnS p-tipi Yarıiletken Soğurucu Katmanlarının Geliştirilmesi	33
3.6. n-tipi Tampon Katman Geliştirilmesi	35
3.7. Saydam ve İletken Oksit Pencere Katman Biriktirilmesi	36
3.8. CTS Güneş Hücrelerinin Fabrikasyonu ve Aygıt Parametrelerinin Test ve Analizleri.....	37
4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA	41
4.1. SKC Üzerine Biriktirilen Mo Filmlerin Karakterizasyonları.....	41
4.2. CTS Filmlerin Karakterizasyonları	42
4.3. SnS Filmlerin Karakterizasyonları	49
4.4. In_2S_3 Tampon Katmanın Karakterizasyonları	54

Sayfa

4.5. CTS Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonları	56
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	59
KAYNAKLAR	61
ÖZGEÇMİŞ	71



ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 3.1. SKC altlıklar üzerine biriktirilen Mo filmlerin büyütme parametreleri ve kalınlıkları	29
Çizelge 3.2. CTS-1111 kodlu numunenin öncü filmine ait biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri	30
Çizelge 3.3. CTS-1112 kodlu numunenin öncü filmine ait biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri	31
Çizelge 3.4. CTS-1455 kodlu numunenin biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri	34
Çizelge 3.5. CTS-1457 kodlu numunenin biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri	34
Çizelge 3.6. SKC altlıklar üzerine biriktirilen In_2S_3 filmlerin büyütme parametreleri ve kalınlıkları	35
Çizelge 3.7. i:ZnO filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı	36
Çizelge 3.8. Al:ZnO filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı	37
Çizelge 3.9. Ni filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı	37
Çizelge 3.10. Al filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı	38
Çizelge 3.11. Al filmlerinin üzerindeki Ni filmin biriktirme parametreleri ve kalınlığı	38
Çizelge 4.1. Geliştirilen Mo arka kontak filmlerden öz direnç değerleri	42
Çizelge 4.2. SKC üzerine büyütülen CT öncü ve sülfürize edilmiş CTS filmlerin EDX analizinden elde edilen elementel bileşimler (%) ve hesaplanan bileşim oranları	44
Çizelge 4.3. SKC altlıklar üzerine biriktirilen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş CTS filmlerinin elektriksel özellikleri	49
Çizelge 4.4. CTS1112-40 dk ince film güneş hücresinin karanlık ve 1 güneş altındaki verim değerleri	58

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. Eş-püskürtme sistemi.....	15
Resim 3.2. Difüzyon fırını sistemi.....	16
Resim 3.3. Vakumda ısı buharlaştırma sistemi.....	18
Resim 3.4. XRD sistemi.....	19
Resim 3.5. Kullanılan AFM sistemi	22
Resim 3.6. Lakeshore 7700 serisi Yüksek Empedans Hall etkisi ölçüm sistemi	23
Resim 3.7. UV-Vis spektrometre cihazı	24
Resim 3.8. İkincil iyon kütle spektroskopisi sistemi	26
Resim 3.9. Profilometre cihazı.....	27
Resim 3.10. Akım-gerilim ölçüm sistemi	28
Resim 3.11. Sülfürizasyon sürecinde kullanılan (a) vakumlu difüzyon fırını ve (b) grafit kutu	32
Resim 3.12. In ₂ S ₃ kaplaması ile yapılan heteroeklemler	35
Resim 3.13. Metal kontak ızgaralar için yapılmış maskeler	39
Resim 3.14. CTS ince film güneş hücreleri (CTS1112-40dk.).....	39
Resim 4.1. CTS 1112-40 dk kodlu ince film güneş hücresinin görseli	57

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 2.1. Cu_2SnS_3 'ün farklı kristal yapıları	8
Şekil 3.1. Fiziksel bir püskürtme işleminin şematik gösterimi	14
Şekil 3.2. Sülfürizasyon sisteminin şematik gösterimi	17
Şekil 3.3. X-ışınlarının kristal düzlemlerden kırınımı	19
Şekil 3.4. Stokes, Anti-Stokes Raman saçılma türleri moleküler enerji diyagramı.....	20
Şekil 3.5. Mikro Raman spektroskopisinin şeması.....	21
Şekil 3.6. Atomik kuvvet mikroskopunun şematik diyagramı	22
Şekil 3.7. CTS-1111 kodlu numune için CT öncü filmlerin elementel katmanlarının sıralı yığınları.....	30
Şekil 3.8. CTS-1112 kodlu numune için CT öncü filmlerin elementel katmanlarının sıralı yığınları.....	31
Şekil 3.9. Sülfürizasyon sürecinde uygulanan sıcaklık-zaman değişimi	33
Şekil 4.1. SKC üzerine büyütülen Mo filmlere ait optik yansıma değişimi	41
Şekil 4.2. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen (a) CTS-1111 ve (b) CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin XRD desenleri.....	43
Şekil 4.3. SKC üzerine büyütülen (a), (b) CTS-1111 ve (c), (d) CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin EDX spektrumu.	44
Şekil 4.4. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen (a), (b) CTS-1111 ve (c), (d) CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin 2B ve 3B AFM görüntüleri	45
Şekil 4.5. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin yüzey SEM görüntüleri (büyütme x20k)	46
Şekil 4.6. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin kesitsel SEM görüntüleri (büyütme x50k)	47
Şekil 4.7. CTS filmlerin yansıma spektrumları	48
Şekil 4.8. Filmlerin bant aralıklarının belirlenmesi için Kubelka-Munk fonksiyonun grafiği.....	48

Şekil	Sayfa
Şekil 4.9. SKC (a) ve silikon (b) üzerine büyütülen CTS-1455 kodlu numunenin XRD desenleri.....	50
Şekil 4.10. SKC (a) ve silikon (b) üzerine büyütülen CTS-1457 kodlu numunenin XRD desenleri.....	51
Şekil 4.11. CTS-1455 kodlu numuneye filmlerine ait geçirgenlik ve yansım spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin (b) enerjiye karşılık değişim grafiği	52
Şekil 4.12. CTS-1457 kodlu numuneye ait geçirgenlik ve yansım spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin (b) enerjiye karşılık değişim grafiği	53
Şekil 4.13. SKC üzerine büyütülen In_2S_3 filmlerinin XRD desenleri.....	55
Şekil 4.14. In_2S_3 filmlerin dalga boyuna karşılık optik geçirgenlik grafiği.....	55
Şekil 4.15. In_2S_3 filmlerin ait $(\alpha h\nu)^2$ 'nin enerjiye karşılık değişim grafiği.....	56
Şekil 4.16. CTS 1112-40 dk kodlu ince film güneş hücresi aygıt yapısı.....	57
Şekil 4.17. CTS 1112-40 dk ince film güneş hücresinin I-V grafiği	58

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler	Açıklamalar
Å	Angström
Al	Alüminyum
α	Soğurma katsayısı
Ag	Gümüş
Ar	Argon
Cd	Kadmiyum
CdTe	Kadmiyum tellür
cm ³	santimetreküp
Cu	Bakır
E _g	Yasak enerji bant aralığı
Ge	Germanyum
I	Akım
I _{sc}	Kısa devre akımı
In	İndiyum
In ₂ S ₃	İndiyum sülfür
λ	Dalga boyu
mbar	milibar
meV	Mili elektron volt
μ m	Mikrometre
mTorr	militorr
MoS ₂	Molibden disülfür
MoSe ₂	Molibden diselenür
m ³	metreküp
nm	Nanometre
S	Kükürt
Sn	Kalay
SnS	Kalay (II) sülfür

Simgeler	Açıklamalar
V	Voltaj
V_{oc}	Açık devre gerilimi
W	Watt
Zn	Çinko
ZnO	Çinko oksit
i:ZnO	Öz çinko oksit

Kısaltmalar	Açıklamalar
AM	Hava kütlesi
AZO	Alüminyum katkılı çinko oksit
CIGS	Cu(In, Ga)S ₂
CIGSe	Cu(In, Ga)Se ₂
CTS	Cu ₂ SnS ₃
CTSe	Cu ₂ SnSe ₃
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
DC	Doğru akım
DI	Deiyonize
RF	Radyo frekansı
SKC	Soda Kireç Camı
SLG	Soda lime glass
UV	Morötesi

1. GİRİŞ

Küresel pazarda sürdürülebilir enerji talebi günden güne artmaktadır. Bu talebi karşılamada çevre dostu teknolojiler içerisinde yer alan yenilenebilir enerji üretim teknolojileri öne çıkmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları arasında, ince film güneş hücreleri, küresel enerji talebine önemli miktarda katkıda bulunacak yüksek bir potansiyele sahiptir. Bu gruptaki teknolojiler içerisinde CdTe ve CIGS (Cu-In-Ga-Se(S)) tabanlı hücreler son yıllarda ulaştıkları yüksek dönüşüm verimlilikleri sayesinde ticari ürün haline gelmişlerdir (Krum, 2012; Green, 2020). Fakat bu hücreleri oluşturan elementlerin doğada az bulunması ve bazılarının zehirli olması gibi özellikler bu hücrelerin dezavantajlı olmasına neden olmaktadır (Peter, 2011). Bu nedenle yer kabuğunda bol bulunan ve zehirsiz elementler içeren hücre bileşenlerinin geliştirilmesi bir ihtiyaç haline gelmiştir. Ticarileşmiş durumda olan CdTe ve CIGS tabanlı ince film güneş hücrelerine en iyi alternatiflerden biri olarak yer kabuğunda bol bulunan, ucuz ve çevre dostu elementleri içeren $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ kesterit tabanlı ince film güneş hücreleri görülmektedir (Barkhouse, vd., 2011). Bugüne kadar yapılan $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ kesterit tabanlı ince film güneş hücreleri çalışmalarda yeterli verim elde edilememesi yüksek kalitede soğurucuların hazırlanmasındaki zorluk, kesterit yapının dar bir faz kararlılığı bölgesine sahip olması, ters yerleşim katyon düzensizliği gibi iç kusurlar, bu kusurlarla ilişkili bant kuyruklanmaları gibi dezavantajlar nedeniyle ince film güneş hücreleri alanında alternatif malzeme arayışı durmaksızın devam etmektedir (Yang, vd., 2017). Bu bağlamda CTS (Cu_2SnS_3) sahip olduğu özellikler (düşük maliyet, geniş bant aralığı, yüksek soğurma katsayısı gibi) sayesinde p-tipi soğurucu katman olarak alternatif bir malzeme olduğu düşünülmektedir (Kuku ve Fakolujo, 1987; Fiechter, vd., 2003; Bouaziz, vd., 2009; Avellaneda, vd., 2010; Chen, vd., 2012; Adelifard, vd., 2012; Berg, vd., 2012; Dahman, vd., 2014; Guan, vd., 2013; Tiwari, vd., 2013).

Son zamanlarda CTS hücresi geliştirme çalışmalarında, bu hücrelerde dolum faktörünün düşük olması bununla bağlantılı olarak karanlık akım (J_{sc}) ve açık devre voltajının (V_{oc}) düşük olmasının hücre verimini olumsuz etkilediği değerlendirilmektedir. Bu problemleri aşmanın temel çıkış noktasının tek fazlı ve yüksek soğurma niteliğinde soğurucu geliştirilmesi ve uyumlu tampon katmanın oluşturulmasına dayandığı; ayrıca aygıtın seri direncini minimize edebilecek fabrikasyon adımlarının geliştirilmesi gerektiği anlaşılmaktadır.

Bu tez kapsamında; CTS tabanlı ince film güneş hücreleri için Mo arka kontak, ön metal kontaklar, Cu_2SnS_3 soğurucu katman, SnS soğurucu katman, In_2S_3 tampon katmanı ve i-ZnO/AZO pencere katmanlarının magnetron püskürtme tekniği ile geliştirilmesi, mekanik çizme tekniği ile CTS hücrelerinin aygıt fabrikasyonu ve aygıt çıktı parametrelerinin belirlenmesi çalışmaları yürütüldü.

Tezin 2. Bölümünde literatür özeti sunuldu. 3. Bölümde kullanılan gereçler ve uygulanan yöntemler tanıtılarak elde edilen veriler 4. Bölüm olan deneysel sonuçlar ve tartışma kısmında verildi. Çalışmanın sonuç bölümünde ulaşılan çıktılar değerlendirilerek çalışma konusu ile ilgili öneriler sunuldu.



2. LİTERATÜR ÖZETİ

Sürdürülebilir enerji teknolojisi için önemli derecede enerji potansiyeline sahip ince film güneş hücrelerini geliştirmek için araştırmacılar tarafından pek çok çalışma yapıldı ve ilerlemeler kaydedildi. Bu çalışmalardan Krum ve arkadaşlarının 2012 yılında ve Green ve arkadaşlarının 2020 yılında yaptıkları CdTe ve CuIn(Ga)Se₂ (CIGSe) tabanlı ince film güneş hücreleri çalışmalarında, sırasıyla %22,1 (Krum, 2012) ve %23,4 (Green, 2020) maksimum dönüşüm verimliliği değerlerine ulaştıkları rapor edilmiştir. Ancak bu yapılar, terawatt güç talepleri ve geniş ölçekli üretim bazında bazı sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır. Örneğin; CdTe güneş hücrelerinde, kadmiyum (Cd) oldukça zehirlidir ve telleryum (Te) ise indiyumdan (In) daha az bulunur (Peter, 2011). CIGSe tabanlı güneş hücrelerinde ise uygun mikro yapıya sahip soğurucu katmanın hazırlanmasıyla ilgili uçucu In₂Se fazının buharlaşması (Zaretskaya, vd., 2003) ve arzu edilmeyen safsızlık fazlarının kolay oluşumu gibi bazı problemler mevcuttur (Zhang, vd., 2009). CIGSe güneş hücrelerindeki bir diğer önemli sorun, In ve galyum (Ga) kaynaklarının az oluşudur (Peter, 2011). Bu nedenle CdTe ve CIGSe tabanlı ince film güneş hücrelerinin, gelecekteki enerji talebini karşılamak için en iyi seçenekler olmadığı düşünülmektedir. Son yıllarda, CdTe ve CIGSe tabanlı ince film güneş hücrelerine alternatif olarak yer kabuğunda bol bulunan ve daha ucuz olan Cu, Zn, Sn ve S gibi elementleri içeren Cu₂ZnSnS₄ (CZTSSe) tabanlı ince film güneş hücreleri yoğun ilgi görmektedir (Barkhouse vd., 2011). Vakum ve solüsyon yöntemleri ile üretilen CZTSSe tabanlı ince film güneş hücreleri, %12,6 maksimum dönüşüm verimlilik değerlerine ulaşmıştır (Wang, vd., 2014). CZTSSe, dörtlü bir bileşik yapısına sahip olduğu için, bileşimin ve yapının ayarlanmasının tam kontrolü, çok fazla element içermesi nedeniyle oldukça zordur (Yang vd., 2017). Ayrıca, soğurucu katmanın çok fazla miktarda element içermesi, güneş hücresinin üretim maliyetini arttırmaktadır. Öte yandan, soğurucu katman içerisinde Cu₂SnSe₃, Cu₂SnS₃, Cu₂S, SnSe, SnS, ZnSe ve ZnS gibi ikincil fazların kolayca oluşumu, CZTSSe tabanlı güneş hücrelerinin aygıt verimini düşürmektedir. Bu ikincil fazlar, CZTSSe soğurucu katmanının, dip, orta ve tepe bölgelerinde oluşabilmektedir. Bu fazların oluşumunu XRD analizi ile ayırt etmek zordur (Bao, vd., 2015; Xie, vd., 2014; Kumar, vd., 2015). Bant aralığı derecelendirmesi, kusurlar, kontrol edilemeyen stokiometri, ikili ve üçlü safsızlık fazlarının kolay oluşumu, CZTSSe tabanlı güneş hücrelerinde var olan temel sorunlardır (Song, vd., 2014; Das, vd., 2016; Weber, vd., 2010). Bu nedenle, gelecekte yüksek verimli CZTSSe güneş hücrelerinin kullanımı, seri üretim açısından sınırlı olacaktır.

Bu bağlamda, Cu_2SnSe_3 (CTSe) ve Cu_2SnS_3 (CTS) gibi bakır-kalay tabanlı üçlü teknolojiler (Cu-Sn-S(Se)), CdTe, CIGSe ve CZTSSe teknolojileriyle yer değiştirebilecek yapılar olarak öne çıkmaktadırlar. Bu üçlü bileşime sahip yapılarda, yukarıda bahsedilen problemlerin çoğu belirli bir limite kadar sınırlandırılabilir. Öte yandan, CTSe ve CTS üçlü bileşime sahip yapıların, yerkabuğunda bol bulunan ve zehirli olmayan elementleri içermesi, stokiyometrinin kolay kontrol edilebilirliği gibi avantajlara sahip olması, bu yapıların seri üretiminin kolaylaşmasını sağlayacaktır (Berg, vd., 2012; Vanalakkar, vd., 2015). Ayrıca, bu malzemeler, yüksek kimyasal kararlılık, p-tipi iletkenlik, 0,83–1,77 eV aralığında bant aralığı enerjisi ve $\sim 10^4\text{--}10^5 \text{ cm}^{-1}$ yüksek soğurma katsayısı gibi güneş hücresi olarak kullanıma uygun optoelektronik özellikler göstermektedir (Kuku ve Fakolujo, 1987; Fiechter, vd., 2003; Bouaziz, vd., 2009; Avellaneda, vd., 2010; Chen, vd., 2012; Adelifard, vd., 2012; Berg, vd., 2012; Dahman, vd., 2014; Guan, vd., 2013; Tiwari, vd., 2013). Bu tartışma ışığında, Cu-Sn-S(Se) tabanlı güneş hücrelerinin kullanımı, yakın gelecek için iyi bir seçenek olarak düşünülmektedir.

Cu_2SnS_3 güneş hücreleri ilk defa 1987’de Kuku ve ark. tarafından üretildi ve bu aygıtlardan %0,11 verim elde edildi (Kuku ve Fakolujo, 1987). Daha sonra, Cu_2SnS_3 güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar hız kazandı. 2015 yılında Nakashima ve ark., Sn, Cu ve NaF’ün sıralı buharlaştırması ve ardından sülfürizasyon yapılması yoluyla elde ettikleri Cu_2SnS_3 güneş hücrelerinin %4,63 verime sahip olduğunu rapor ettiler (Nakashima, vd., 2015). Ardından Umehara ve ark., Ga katkılama yoluyla verim değerini %6’ya yükseltmeyi başardılar. Umehara ve ark., bu çalışmalarında, $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ince film güneş hücrelerinin soğurucu katmanını, ilk önce Cu ve Sn elementlerinin eş-püskürtmesi ve ardından S ve GeS_2 buharlarında sülfürizasyonu yoluyla ürettirler. (Umehara, vd., 2013). Ancak Cu_2SnSe_3 tabanlı ince film güneş hücreleri ile ilgili çok fazla detaylı çalışma yapılmamıştır (Tang, vd., 2014). Kim ve ark., soğurucu katmanı Cu_2SnSe_3 ve Ge katkılı Cu_2SnSe_3 ’ten oluşan ($\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ $x=0$ ve 0,58) ve eş-buharlaştırma yöntemi ile üretilmiş ve daha sonra termal tavlama yapılmış ince film güneş hücrelerini ürettirler. Bu çalışmada, Ge katkılı Cu_2SnSe_3 soğurucu katmanına sahip güneş hücresinden %3, Cu_2SnSe_3 soğurucu katmanına sahip güneş hücresinden ise %0,045 verim elde edildi (Kim, vd., 2015).

Cu-Sn-Se (CTSe) ya da Cu-Sn-S (CTS) sistemi, I-IV-VI üçlü kalkojenitlere aittir. Şu anda bu bileşikler, yerkabuğunda bol bulunan elementleri içermesi, düşük maliyetli olması ve uygun optoelektronik özelliklere sahip olması nedeniyle araştırılmaya devam eden

fotovoltaik soğuruculardır. Cu-Sn-Se ve Cu-Sn-S üç bileşenli yapıya sahip olduğu için, stokiyometrinin kontrol edilebilirliği ile ilgili problemler ve tek fazın sentezlenmesi, kısıtlıdır (Umehara, vd., 2013; Avellaneda, vd., 2010; Bouaziz, vd., 2011; Chino, vd., 2012; Koike, vd., 2012; Nomura, vd., 2013; Tiwari, vd., 2013; Fernandes, vd., 2010). Cu-Sn-Se sistemiyle ilgili daha çok Cu_2SnSe_4 ve Cu_2SnSe_3 gibi malzeme fazlarının nanokristal yapıları çalışıldı (Wang, vd., 2013; Wang, vd., 2014). Cu-Sn-S sisteminde ise Cu_2SnS_3 , Cu_3SnS_4 , Cu_2SnS_4 ve Cu_4SnS_4 gibi bileşikler, yaygın bir şekilde rapor edildi (Fernandes, vd., 2010; Guan, vd., 2013; Avellaneda, vd., 2010). Bu malzeme fazları arasında, güneş hücresi uygulamalarında en fazla kullanılan stokiyometrik bileşikler, Cu_2SnS_3 ve Cu_2SnSe_3 fazlarıdır.

Cu_2SnSe_3 bileşiği, güneş hücresi (Kuku, vd., 1987), termoelektronik (Song, vd., 2013) ve akusto-optik (Marcano, vd., 2001) gibi pek çok farklı alandaki uygulamaları nedeniyle araştırmacıların dikkatini çeken bir bileşiktir. Cu_2SnSe_3 'ün direkt bant aralığı enerjisi, 0,8-1,7 eV aralığında değişmektedir (Norako, vd., 2012; Zhai, vd., 2011). Cu_2SnSe_3 'ün, optik soğurma katsayısı 10^4 - 10^5 dolayında ve bulk yapısının elektron ve hol mobilitesi, sırasıyla, 2 ve $870 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mertebesinde (Song, vd., 2013), film formunun, katkısız durumda 2 - $10 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve Mn katkılıandığında $14 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ değerine ulaştığı rapor edilmiştir (Rincon vd., 2016).

Palatnik ve ark. 1962, Rivet ve ark. 1963 ve Sharma ve ark., çalışmalarında, XRD toz kırınımı analizi ile birim hücre parametresi $a=5,688 \text{ Å}$ olan, Cu_2SnSe_3 'e kübik sfalerit yapıyı gösterdiler (Palatnik, vd., 1962; Rivet, vd., 1963; Sharma, vd., 1977). Rivet, 450°C 'ye kadar $a=4,028 \text{ Å}$, $b=5,696 \text{ Å}$ ve $c=12,084 \text{ Å}$ birim hücre parametrelili Debye-Scherrer toz desenine dayanan ortorombik simetriyi önerdi. 450°C sıcaklığın yukarısında sfalerit yapı ile birlikte bir düzenlilik-düzensizlik dönüşümü gözlemlendi (Rivet, 1965). Monoklinik Cu_2SnSe_3 'ün X-ışını toz kırınımı çalışması ise $a=6,5936 \text{ Å}$, $b=12,1593 \text{ Å}$, $c=6,6084 \text{ Å}$ ve $\beta: 108,56^\circ$ birim hücre parametrelerini göstermektedir (Marcano, vd., 2001). Bundan başka, vürtzit tipinde kristal yapı da ıslak kimyasal method ile rapor edildi (Norako, vd., 2012).

Farklı sentezleme koşulları ve bileşimler, yapı içerisinde farklı kristal yapılara ve malzeme fazlarına yol açmaktadır. Cu_2SnSe_3 fazının yalnızca XRD analizi yapılarak tam olarak ayırt edilmesi, Cu_2SnSe_3 'ün, Cu_xSe_y ile XRD desenindeki benzerlikler nedeniyle zordur (Wang ve Ryan, 2016; Ahmadi, vd., 2013). Bu nedenle, Cu_xSe_y , SnSe, SnSe₂ gibi bakır ve kalay

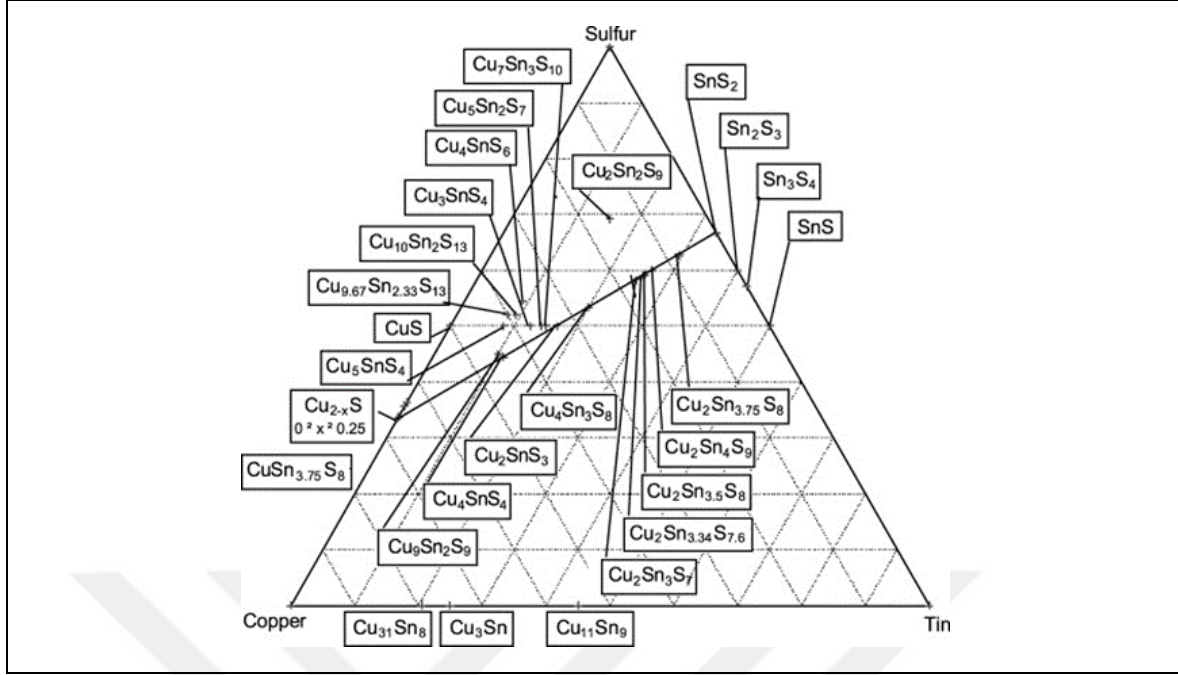
safsızlıkları ile ilgili ikincil fazların birlikte bulunma olasılığı yüzünden, Cu_2SnSe_3 'ün yapısal olarak doğrulanması için XRD sonuçlarının doğruluğuna tamamen güvenilemez. Bu bakımdan, Raman spektroskopisi, geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve seçilmiş alan elektron kırınımı (SAED) gibi daha güvenilir teknikler, ikincil fazları tanımlamak için kullanılabilir.

Güneş hücrelerinde bant aralığı enerjisi, aygıt verimini direkt olarak etkileyen anahtar parametrelerden biridir. CTSe'nin bant yapısı ve durum yoğunluğu, niteliksel olarak CZTS ve ClSe'ye benzerdir. Deneysel hesaplamalar, CTSe'nin direkt bant aralığı enerjisinin, 0,8-1,7 eV aralığında olduğunu göstermesine rağmen, teorik hesaplamalar ve elipsometri çalışmaları, CTSe'nin bant aralığı enerjisinin, yalnızca 0,45-0,68 eV aralığında olduğunu gösterir (Zhai, vd., 2011; Choi, vd., 2015; Rincon, vd., 2016). Shigemi ve ark. tarafından yapılan Cu_2SnSe_3 'ün teorik hesaplamaları, Cu_2SnSe_3 'ün bant aralığının 0,45 eV ve Cu_2SnS_3 'ün 0,88 eV bant aralığına sahip olduğunu gösterir (Shigemi, vd., 2015). Zhai ve ark.'nın raporu da Cu_2SnSe_3 'ün direkt bant aralığının 0,4 eV olduğunu göstermektedir (Zhai, vd., 2011). Rincon ve ark. da Cu_2SnSe_3 'ün bant aralığı enerjisini hesapladı ve oda sıcaklığında direkt bant aralığı enerjisinin en düşük 0,41 eV olduğu sonucuna vardılar (Rincon, vd., 2016). Suresh Bau ve ark. çalışmalarında CTSe'de 0,74 eV ve 1,12 eV optik bant aralığı enerjisine sahip, iki farklı optik geçiş anlamına gelen, belirgin iki ayrı soğurma bölgesi gösterdiler. 0,74 eV olarak gözlemlenmiş değer, akseptör seviyesinden iletim bandının dibine olan optik geçişe atfedildi. 1,2 eV'luk bant aralığı enerjisi ise, valans bandının spin-orbit ayrılmasından iletim bandı minimumuna olan geçişe atfedildi (Bau, vd., 2006). Bu nedenle, bu bileşimin yaygın olarak rapor edilen bant aralığı enerjilerini aydınlığa kavuşturmak kolay değildir. Çünkü bant aralığında rapor edilen uyumsuzlukların ana nedeni, numune hazırlamada ve kullanılan karakterizasyon tekniklerindeki farklılıklardır. Bu bağlamda, CTSe'nin güneş hücresi uygulamalarındaki kullanımından önce oldukça detaylı bir bant aralığı analizi gerekmektedir.

Optik bant aralığı enerjisinden başka, soğurucu malzemenin bir diğer önemli özelliği, elektriksel iletkenliği ve p-tipi yarıiletken oluşudur. Yüksek iletkenliğe sahip soğurucu katmanlar, yüksek verimli güneş hücrelerini elde etme etmek için tercih edilmezler. Cu_2SnSe_3 'ün hol mobilitesi, $2\text{-}870\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Song, vd., 2013; Marcano, vd., 2001; Babu, vd., 2006; Kim, vd., 2013; Wubet ve Kuo, 2015; Chen ve Shei, 2015); elektriksel iletkenliği, $1,2\text{-}71\text{ S/cm}$ (Song, vd., 2013; Sragih ve Kuo, 2016; Chen ve Shei, 2015; Kuo, vd., 2010) ve

hol konsantrasyonu, $1,5 \times 10^{17}$ - $1,85 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ (Marcano, vd., 2001; Babu, vd., 2006; Kim, vd., 2013; Wubet ve Kuo, 2015; Chen ve Shei, 2015) mertebesinde rapor edilmiştir. Cu_2SnSe_3 'ün elektriksel iletkenliğinde rapor edilen değişimin nedeni, elementel bileşimdeki ve büyüme süreçlerindeki ufak farklılıklardır. Cu_2SnSe_3 'ün, bant aralığını ve elektriksel özelliklerini ayarlamak için Mg (Sragih ve Kuo, 2016), Ge (Skoug, vd., 2010), In (Chetty, vd., 2014), Ga (Fan, vd., 2013), Zn (Uday, vd., 2011) , Si ve Ti (Wubet ve Kuo vd., 2015) gibi farklı elementler ile katkılanması ile ilgili çalışmalar da mevcuttur. Bu çalışmalarda, Cu_2SnSe_3 'ün elektriksel direncinin, taşıyıcı konsantrasyonunun artışı nedeniyle katkılama miktarının artışı ile azaldığı gözlemlendi. CTSe'nin elektriksel iletkenliği, kusurların konsantrasyonu ve niteliğine önemli şekilde bağlı olmasına rağmen, bu konuda yapılmış çalışmalar oldukça azdır.

Fiechter ve ark., 2003, Cu-Sn-S sistemine ait faz diyagramını çalıştılar ve Cu_4SnS_4 , Cu_2SnS_3 ve $\text{Cu}_2\text{Sn}_3\text{S}_7$ üçlü fazların oluşumunu, Cu_2S - SnS_2 birleşimiyle rapor ettiler. Bu fazlar arasında, Cu_2SnS_3 , uygun optoelektronik özellikleri nedeniyle, düşük maliyetli fotovoltaiğin üretiminde, en umut verici adaydır. Bununla birlikte, Cu_2SnS_3 , nonlineer optik aygıtlar, frekans yönlendiricisi (dalga kılavuzu) ve ışık yayan diyotlar gibi değişik alanlarda kullanılabilirler. Cu_2SnS_3 , 10^{-5} cm^{-1} 'lik yüksek optik soğurma katsayısı ve 0,95–1,5 eV ayarlanabilir bant aralığı enerjisine sahip p-tipi bir yarıiletkenidir. Bu yüzden solar spektrumun geniş bir bölgesini kaplar. Cu_2SnS_3 'ün yığın hali, düşük sıcaklıklarda ($<780^\circ\text{C}$) tetragonal, monoklinik ve triklinik yapıları göstermektedir. Yarı kararlı çinkosülfür (zinc blende) (kübik ZnS) ve vürtzit fazları, yalnızca yüksek sıcaklıklarda gözlemlenmiştir. Ama nanoölçekli bölgede, düşük sıcaklıklarda, çinko sülfür (zinc blende) ve vürtzit yapıları da gösterir. Şekil 2.1, Cu_2SnS_3 'ün farklı kristal yapılarını göstermektedir.



Şekil 2.1. Cu_2SnS_3 'ün farklı kristal yapıları (Fiechter, vd., 2003)

Cu_2SnS_3 'ün farklı kristal yapıları, az miktarda değişen bant aralığı enerjisi değerlerine sahiptir. Cu_2SnS_3 'ün monoklinik yapısı, 0,93 eV; triklinik yapısı, 0,95 eV; kübik yapısı, 0,98-1,15 eV ve tetragonal yapısı, 1,35 eV bant aralığı enerjisine sahiptir. Örgüdeki atomların dağılımı, Cu_2SnSe_3 'ün yapısına benzerdir. Umara ve ark., 2013, soğurucu katmanları kübik Cu_2SnS_3 ve Ge-katkılı $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ($x=0:17$)'ten oluşan güneş hücreleri için sırasıyla, %2,13 ve %6,01 bir dönüşüm verimliliği rapor ettiler. Nakashima ve ark. 2015 tarafından, soğurucu katmanı Cu_2SnS_3 'ün monoklinik yapısında olan güneş hücresi için %4,63'lük bir verim elde edildi. Cu_2SnS_3 'ün farklı yapıları, etkileyici optoelektronik özellikler göstermesine rağmen, bu yapıyla ilgili temel problemlerden biri, bu yapıların ve Cu_{2-x}S , Cu_xS_y , SnS ve SnS_2 gibi ikincil fazların nasıl ayrılacağıdır. Çok az zengin-Cu durumu, Cu_{2-x}S ikili fazının oluşumuna neden olabilir. Aygıt performansına zarar veren bu ikincil fazları, kristal yapılarındaki benzerlikler nedeniyle XRD tekniği ile ayırt etmek zordur. Bu yüzden, malzemede var olan farklı kristal yapı ve ikincil fazları belirlemek için Raman spektroskopisi tekniği kullanılmaktadır. Literatürde, kübik CTS'nin, 295-303 ve 355 cm^{-1} 'de; monoklinik CTS'nin, ~290 ve 351 cm^{-1} 'de; tetragonal CTS'nin ise ~290, 336, 350 cm^{-1} 'de pikler verdiği rapor edilmiştir. Cu_{2-x}S , Cu_xS_y gibi ikili fazlar, 264 ve 475 cm^{-1} 'de Raman piklerini göstermektedir. İkinci olarak, en çok görülen Cu_3SnS_4 ikincil fazı, 295, 318 ve 348 cm^{-1} 'de pikler vermektedir. SnS_2 ve SnS gibi kalay tabanlı fazlar ise, 315 ve 184,8 cm^{-1} 'de Raman pikleri göstermektedir (Nakashima, vd., 2015, Fernandes, vd., 2010, Raadik,

vd., 2017). Diğer önemli bir sorun, soğurucu ve Mo-altlık arayüzeyinde aygıt verimine zarar verici bir role sahip olan MoS₂ katmanının oluşumudur. MoS₂ katmanının oluşumu durumu, Raman spektroskopisi ile derinlik analizi yapılarak incelenebilir. MoS₂ katmanı, 407 ve 382 cm⁻¹'de Raman modları vermektedir. Yukarıda bahsedildiği gibi, ikincil fazlara ek olarak yapı içerisinde oluşan kusurlar, direkt olarak optik ve elektriksel özellikleri etkilediği için aygıt verimine zarar vermektedir. Bu bağlamda, ikincil fazların ve örgü kusurlarının araştırılması, aygıt verimini yükseltmekte oldukça önemli olmaktadır. Raman analizi dışında, TEM, SAED ve ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS) derinlik profili ve fotoluminesans (PL) spektroskopisi, kusurlar ve ikincil fazları belirlemek için kullanılabilecek tekniklerdir.

Shigemi ve ark. çalışmalarında, monoklinik Cu₂SnS₃'ün elektronik yapısını inceledi ve 0,88 eV'luk bir optik bant aralığına sahip olduğu rapor edildi (Shigemi, vd., 2015). Teorik hesaplamalar, CTS'nin, CTSe'den daha geniş bant aralığına sahip olduğunu göstermektedir. Kuku ve ark.'ı, direkt buharlaştırma yoluyla hazırlanan Cu₂SnS₃ ince filmlerin 1,77 eV'luk bir bant aralığı enerjisine sahip olduğunu rapor ettiler. Fernandes ve ark. çalışmalarında, DC magnetron püskürtme ile biriktirilmiş Sn-Cu metalik öncülerin sülfürizasyonu ile hazırlanan farklı yapıdaki CTS'lerin bant aralığı enerjilerini hesapladılar ve tetragonal Cu₂SnS₃ için 1,35 eV, kübik Cu₂SnS₃ için 0,96 eV, ortorombik Cu₂SnS₄ için ise 1,60 eV optik bant aralığı enerjisi değerlerini rapor ettiler. CTSe'ye benzer olarak CTS'nin rapor edilen bant aralığı enerjisine ait değerler, kristal yapısına ve sentezleme koşullarına bağlı olmaktadır. Tetragonal CTS'nin optik bant aralığı enerjisinin, güneş hücresinin optimum değerine yakındır. Ge gibi katkılayıcılar sayesinde, CTS'nin bant aralığı enerjisi, 0,93 eV'tan 1,02 eV'a ayarlanabilmektedir. CTS'nin elektriksel iletkenliği, 0,1-40 S/cm aralığında, hol konsantrasyonu, 10¹⁷-10²⁰ cm⁻³, çoğunluk taşıyıcı mobilitesi ise 1-405 cm²/(Vs) mertebesinde değişir.

Yüksek teorik güç dönüşüm verimliliğine (güneş hücresi için %30) sahip olduğu iyi bilinen Kalay Sülfür (SnS), IV-VI bileşik yarı iletkenlerinden biridir (Son, vd., 2020). Yüksek soğurma katsayısı (>10⁴ cm⁻¹), toprakta bol, daha az toksik, düşük maliyetli, 1.1-1.4 eV uygun enerji bant aralığı aralığı, yüksek serbest taşıyıcı konsantrasyonu (10¹⁵- 10¹⁸ cm⁻³) gibi mükemmel yapısal, optik ve elektriksel özellikleri nedeniyle, kalay sülfür, ticari güneş hücreleri için potansiyel bir soğurucu malzemedir (Koteeswara Reddy, vd., 2015; Ettema, vd., 1992). SnS yarı iletkenleri, fotovoltaik, optoelektronik, kimyasal sensörler, katı hal

pilleri ve holografik gibi çeşitli uygulamalar için potansiyel olarak faydalı bir malzemedir (Koteeswara Reddy, vd., 2015). Püskürtme yöntemi, kimyasal buhar biriktirme (CVD), termal buharlaştırma, kimyasal banyo biriktirme (CBD), atomik katman biriktirme (ALD) gibi diğer yöntemlere göre seri üretim kabiliyeti, doğrudan tek adımda üretim, homojen ve yüksek büyüme gibi mükemmel avantajlara sahiptir (Arepalli, vd., 2019).

Tampon katman olarak CdS'ün kullanıldığı CIGS ve CZTS tabanlı heteroeklem güneş hücrelerinden yüksek verim değerleri elde edilmektedir. Genel olarak CdS katmanı, geniş alanlı altlık biriktirmek için çok uygun olan kimyasal banyo biriktirme tekniği ile biriktirilir. Bununla birlikte, güneş hücrelerinin geniş ölçekli üretiminde, CdS'ün kimyasal banyo biriktirme yöntemi ile biriktirilmesi sürecinde, yüksek miktarda Cd içeren atık ve amonyak kullanımı, ciddi bir çevresel probleme neden olur. Bu nedenle heteroyapılı güneş hücrelerinde, CdS tampon katmanla yer değiştirebilecek uygun özelliklere sahip diğer yarıiletken malzemeleri araştırmak büyük önem teşkil etmektedir. CIGS ve CZTS tabanlı heteroeklem yapılı güneş hücreleri için CdS tampon katmana alternatif olabilecek bazı yarıiletken malzemeler araştırılmıştır[referans gerekir]. Bu malzemeler arasında, ilgi çekici elektriksel ve optik özellikleri nedeniyle In_2S_3 ve In_2Se_3 gibi III-VI malzemeleri çok fazla dikkat çekmektedir. Bu malzemelerin, zehirli olan CdS yerine CIGS ve CZTS tabanlı heteroeklem yapılı güneş hücrelerinde tampon katman malzemeler olarak kullanılabileceği düşünülmektedir. Bu malzeme yalnızca zehirli kadmiyumu ortadan kaldırmaz, aynı zamanda CdS'den daha geniş bant aralığına sahip olduğu için mavi bölgede ışık geçirimini yükseltir. In_2S_3 'ün fotokimyasal güneş hücresi aygıtlarında da uygulama alanı bulunmaktadır (Gopinath ve Reddy, 2013).

In_2S_3 , genellikle tetragonal yapıda kristallenir ve hazırlama koşullarına bağlı olarak yapı içerisinde α , β ve γ gibi birkaç kristal fazda var olur. Bu fazlar arasında, β - In_2S_3 oda sıcaklığında en kararlı fazdır. Tetragonal β fazı, In_2S_3 filmlerde en yaygın gözlemlenen fazdır (Pistor, vd., 2016). Daha yüksek sıcaklık fazı olan kübik α fazı, kübik β fazı ile cam altlıklar üzerine kimyasal olarak biriktirilmiş In_2S_3 filmlerde karışım halinde gözlemlendi. Ayrıca, cam altlıklar üzerine, amorf In_2S_3 filmler, kimyasal banyo biriktirme metodu ile elde edildi (Omelianovych, vd., 2015).

In_2S_3 filmlerin enerji bant aralığı, bileşim ve biriktirme parametrelerine bağlı olarak, 2 ve 2,75 eV aralığında değişmektedir. In_2S_3 'ün, tetragonal β fazı, 2,75 eV'luk bir direkt bant

aralığı ile görünür bölgede, %70-%80 aralığında yüksek bir optik geçirgenlik gösterir. In_2S_3 , bu uygun optoelektronik özellikleri nedeniyle heteroeklem güneş hücrelerinde, pencere ya da tampon katman olarak kullanılabilir. In_2S_3 'ün direkt ve indirekt bant geçişleri üzerine yapılmış çalışmalar bulunmaktadır. $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$, yaklaşık 2 eV değerinde direkt bant aralığı enerjisi gösterir. Ama bu enerji aralığının, yaklaşık 2,2 eV değeri ile indirekt olduğunu söyleyen çalışmalar da mevcuttur. Ayrıca, In_2S_3 'in bant aralığı, O ya da Na katılmasıyla 2-3,35 eV aralığında değişebilmektedir (Gopinath ve Reddy, 2013).

Literatürde, %15,7'lik bir verime ulaşan $\text{Cu(In, Ga)Se}_2\text{-In}_2\text{S}_3$ heteroeklem yapıları güneş hücreleri rapor edilmiştir (Hariskos, vd., 1996). CuInGaSe_2 soğurucu katman ile In_2S_3 'ün tampon katman olarak kullanıldığı heteroeklem yapılarda %16,4'lük yüksek enerji dönüşüm verimliliği elde edilmiştir (Sáez-Araoz, vd., 2012). In_2S_3 malzemesinin ince filmleri, termal buharlaştırma, RF püskürtme, spreylendirme, kimyasal buhar biriktirme ve kimyasal banyo biriktirme gibi pek çok farklı fiziksel ve kimyasal tekniklerle büyütülebilmektedir (Mughal, vd., 2015).

Yukarıda özetlenen literatür değerlendirilmesinde, Cu_2SnS_3 tabanlı CTS güneş hücresi geliştirme çalışmalarında fotovoltaiik dönüşüm verimliliğinin bu hücreler için halen düşük değerlerde olduğu ve bu hücrelerin gelişme aşamasında bulunduğu görülmektedir. Bu durum, günümüzde ticari ürün haline gelen CIGS güneş hücrelerinin ilk on yıllık gelişimine benzemektedir. Yapılan çalışmaların, gelecek vaat eden CTS hücrelerin aygıt fabrikasyonu yerine, özellikle Cu_2SnS_3 soğurucu katmanının yapısal, elektrik, morfolojik ve optik özelliklerinin geliştirilmesi çalışmalarına yoğunlaşmış olduğu anlaşılmaktadır. Değerlendirilmesi yapılan çalışmalar, aynı/benzer ya da farklı film kaplama teknikleri kullanılarak Cu_2SnS_3 soğurucu filmin, ikincil faz oluşturulmadan kübik, monoklinik veya tetragonal kristal yapısında yüksek optik soğurma katsayısına, düşük öz dirence, geniş bant aralığına sahip olacak şekilde üretilmesi ana hedefine yoğunlaşıldığını ve hale optimum yapıya ulaşmak için ar-ge çalışmalarına ihtiyaç duyulduğu göstermektedir.

3. MALZEME VE YÖNTEM

Bu kısımda, In_2S_3 tampon katmanlı İnce film güneş hücrelerinin geliştirilmesi için Cu_2SnS_3 soğurucu filmlerin geliştirilmesi, karakterizasyonları; bu yapılardan güneş hücresi fabrikasyonu ve testlerinde kullanılan cihaz-sistemler ve kullanılan yöntemler tanıtıldı.

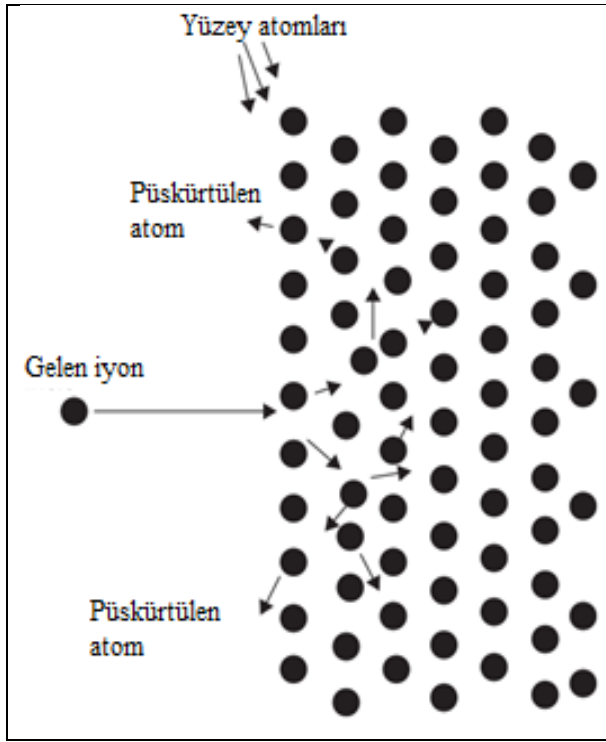
3.1. İnce Film Üretim Metotları

Magnetron püskürtme yöntemi

Yarı iletken işleme, yüzey bitirme ve mücevher yapımı gibi çok çeşitli endüstrilerde kullanılan en yaygın kullanılan ince film üretim tekniklerinden biri ‘‘püskürtme’’dir. En yaygın endüstriyel uygulama metallerin biriktirilmesidir, ancak aynı zamanda yalıtım malzemeleri için de kullanılır. Püskürtme, kısaca, iyonize atomların, atomları o yüzeyden fırlatmak için bir yüzeye hızlandırıldığı bir süreçtir. Çıkarılmış atomlar daha sonra, çıkarılan malzemenin ince bir filmini çekirdekletmek için bir numune üzerinde yoğunlaştırılabilir. Bu sürece ‘‘püskürtme biriktirme’’ denir. İstenmeyen malzemeyi bir numuneden çıkarmak için aynı tip fiziksel işlem de gerçekleştirilebilir, bu durumda püskürtülen atomlar hazne koruyucu üzerinde toplanabilir. İkinci işleme ‘‘püskürtmeli dağlama’’ adı verilir. Püskürtmeli biriktirme, buharlaştırma, kaplama veya kimyasal buhar biriktirme (CVD) gibi diğer metal biriktirme yöntemlerine göre birçok avantaja sahiptir. Tarihsel olarak, püskürtme biriktirme ve buharlaşma, genel olarak ‘‘fiziksel buhar biriktirme’’ (PVD) terimi altında gruplandırılmıştır. Püskürtmeli biriktirme, yüksek yüzey hareketliliğine sahip yüksek enerjili akı ürettiği ve bu nedenle, buharlaştırılmış filmlerden daha kolay pürüzsüz, yoğun, uyumlu ve sürekli filmler halinde yoğunlaşabildiği için buharlaşmadan ayrılır. Teknolojik açıdan ilgi gören metallerin püskürtme hızlarının tümü, en düşükten en yükseğe bir büyüklük sırasındadır. Bu nedenle, buharlaşma veya CVD'den farklı olarak, püskürtme, hedef kaynağın stokiometrisini korur, çünkü parçacık püskürtmenin fiziksel bombardıman mekanizması, numune yüzeyinde tutarlı bir stokiometri ile sonuçlanır (Seshan ve Schepis, 2018: 195, 196).

Şekil 3.1, tipik püskürtme olayının şematik bir resmini gösterir. Püskürtme odasındaki hızlanma potansiyeli yoluyla hızlanmanın bir sonucu olarak bir bombardıman iyonu bir alttaşa hızlandırılır. Entegre devre fabrikasyonundaki büyük ölçekli endüstriyel uygulamalar

için, bombardıman için kullanılan türler, kimyasal dayanımı ve düşük maliyeti nedeniyle tipik olarak Ar'dur. Argon ayrıca atomik kütlesinin Ti, Al ve Cu gibi entegre devre (IC) üretiminde yaygın olarak kullanılan metallerin çoğuna benzer olma avantajına sahiptir. İlgili püskürtme işlemlerinde, bombardıman iyonunun hızlanan enerjisi, tipik olarak, iyonize plazma gazı ile bombardımana tutulmuş yüzey arasındaki potansiyel düşüş tarafından sağlanır; bu, tipik biriktirme uygulamalarında püskürtme hedefi olarak anılır. Bombardıman iyonu hedef yüzey ile çarpıştığında, hedeften atomlar, ince bir film oluşturmak üzere bir alttaş üzerinde yoğunlaşmak üzere püskürtülebilir. Böylece püskürtme yöntemi ile ince film kaplama gerçekleşmiş olur (Seshan ve Schepis, 2018: 195, 196).



Şekil 3.1. Fiziksel bir püskürtme işleminin şematik gösterimi (Seshan ve Schepis, 2018:195, 196)

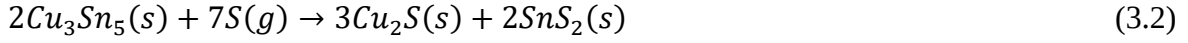
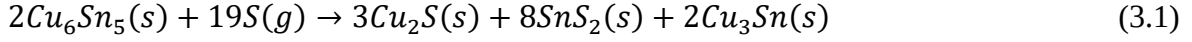


Resim 3.1. Eş-püskürtme sistemi

Püskürtme tekniğinde aynı anda birkaç hedefin kullanılması ve aynı alttaş üzerine yönlendirilerek birikim sağlanması tekniği, “eş-püskürtme yöntemi” olarak adlandırılır (Şekil 3.1). Bu tez çalışmasında büyütülen arka kontak, CT öncü film, SnS soğurucu tabaka, tampon tabaka ve pencere katmanı, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı’nda bulunan eş-püskürtme sisteminde (Nanovak, NVTS500) hazırlanmıştır (Resim 3.1).

Sülfürizasyon süreci

Cu_2SnS_3 fazının, literatürde üzerine daha detaylı çalışılmış olan $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kesterit fazının oluşum sürecinde ortaya çıkan üçlü bileşik fazlardan bir tanesi olduğu görülmektedir. Kesterit fazın oluşumu için Delbos ve ark. tarafından önerilen reaksiyon yoluna göre, elementler arasında oluşan reaksiyonlar, sıcaklığa bağlı olarak değerlendirildiğinde oda sıcaklığında, yalnızca Cu_6Sn_5 , gibi metal ikililerin, 200-400 °C arasındaki daha yüksek sıcaklıklarda, CuX , Cu_2X ve SnX gibi metal kalkojenit ikililerin, 450 °C’den yüksek sıcaklıkta Cu_xX ikililerinin, $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}$ ’yi oluşturmak için Sn ile reaksiyona girdiği önerilmektedir (Delbos, vd., 2012). Delbos ve ark. tarafından önerilen bu oluşum sürecine benzer bir öneri, Cu_2SnS_3 fazının oluşumu için Hossain ve ark. tarafından önerilmiştir (Hossain, vd., 2019). Cu_2SnS_3 filmlerin üretiminde, bizim çalışmamızdaki gibi ilk olarak öncü filmlerin biriktirilmesi ve ardından bu filmlerin yüksek sıcaklıkta sülfürizasyonu ile büyütülmesini içeren iki adımlı bir yaklaşımı izleyen, Hossain ve ark. tarafından önerilen reaksiyon adımları aşağıda verilmektedir:



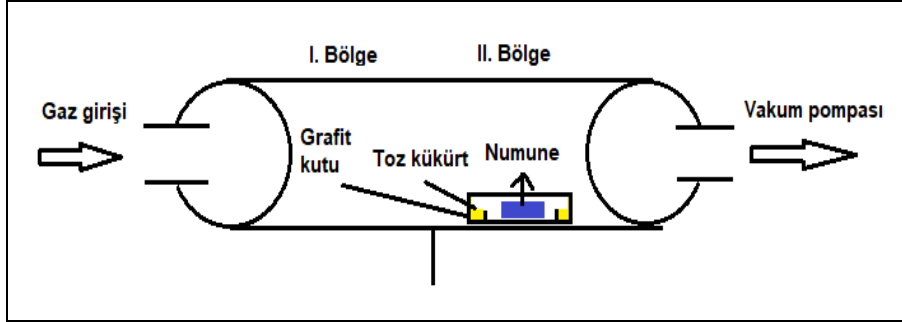
Bu bilgiler ışığında, tek ya da iki adımlı biriktirme yöntemi ile büyütülen CTS soğurucu katmanın sülfürizasyon sürecinin, özellikle de sıcaklığın ve tavlama süresinin çok dikkatli bir kontrolü gerekmektedir. Güneş hücresinin yüksek verime sahip olması için soğurucu katmanın yapısında Cu_2X bileşiklerinin olmaması gerekir. 500 °C'nin yukarısındaki sıcaklıklarda gerçekleşen sülfürizasyon sürecinde CTS'nin içerdiği elementlerin ya da oluşan bazı bileşiklerin buharlaşma ve süblimleşme durumları ve CTS'nin bozulması da söz konusudur (Delbos, vd., 2012). Bunun gibi problemleri, en aza indirmek için sülfürizasyon atmosferinin iyi bir kontrolü sağlanmalıdır.



Resim 3.2. Difüzyon fırını sistemi

Çalışmalarımızda, eş-püskürtme sisteminde büyütülen CT (S) öncü filmler ikinci aşama olarak Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan iki bölgeli difüzyon fırınında sülfürizasyon işlemine tabi tutuldu. İki bölgeli difüzyon fırının fotoğrafı Resim 3.2'de görülmektedir. İki bölgeli difüzyon fırınına, 10^{-5} mbar vakum seviyesine inebilecek kapasiteye sahip bir turbomoleküler pompa bağlıdır.

İki bölge difüzyon fırınının tek bölgesinde, sisteme istenilen taşıyıcı gaz girişi sağlanarak sıcaklık, zaman gibi tavlama işlemi parametreleri girilerek kuartz tüpün içine yerleştirilmiş grafit kutu içerisinde ve grafit kutu olmadan tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2. Sülfürizasyon sisteminin şematik gösterimi

Isısal buharlaştırma

Metal kontak kaplama süreçlerinde kullanılan en yaygın yöntemlerden biri ısısal buharlaştırmadır. Yüksek buhar basıncına sahip metal malzemeler, vakum ortamında tungsten (W) ya da Molibden (Mo) potalar içerisinde uygulanan yüksek akımla buharlaştırılarak alttaş kaplanır. Buharlaştırma işlemi homojen kaplamaya imkân vermektedir (Sertel, 2016).

Tez çalışması kapsamında güneş hücresi metalizasyonunun Ni ve Al kaplama süreci, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı'nda bulunan ve Resim 3.3'te verilen Nanovak marka NVTH-350 model termal buharlaştırma sistemi kullanılarak yapıldı. NVTH-350 model sistemi; 2-30 rpm ayarlanabilir numune döndürme ünitesi, 10^{-7} Torr vakumda kaplama yapmaya imkân sağlayacak turbomoleküler pompaya sahip (Sertel, 2016).



Resim 3.3 Vakumda ısıt buharlaştırma sistemi

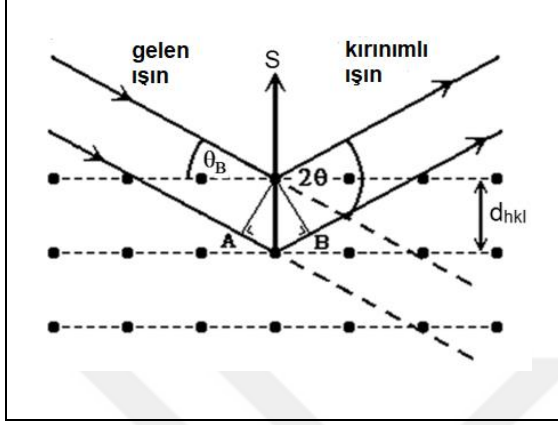
3.2. Karakterizasyon Teknikleri

X-Işını kırınımı sistemi

Alman fizikçi Wilhelm Conrad Röntgen, 1895'te Würzburg'daki laboratuvarında X-ışınları veya Röntgen ışınları ürettiği ve tespit ettiği için, X-ışınları çeşitli alanlarda, yani tıp, fizik, kimya, jeoloji vb. gibi alanlarda kullanıldı. Başlangıçta tıp biliminde X-ışınları kullanıldı. Laue ve Bragg tarafından kristalin malzemelerde XRD'nin keşfinden sonra, bu tahribatsız teknik, çok çeşitli malzemelerin yapısal bilgilerinin belirlenmesinde önemli bir rol oynamaktadır. Bu teknik, dalga boyu yoğunlaştırılmış maddede atomlar arasındaki mesafelere eşdeğer olan X-ışınlarının kırınımına dayanmaktadır. X-ışınları, iyi tanımlanmış üç boyutlu bir ızgara görevi gören herhangi bir kristalli malzeme (uzun menzilli atomik düzenlemeler sergileyen malzeme) üzerine ışınlandığında, belirli yoğun noktaların kırınım modeli oluşturulur. Bu kırınım noktaları halk arasında Von Laue/Bragg kırınım noktaları olarak bilinir. 1915 yılında baba-oğul ikilisi Sir W.H. Bragg ve Sir W.L. Bragg, "X-ışınları yoluyla kristal yapının analizindeki hizmetleri için" Nobel ödülünü almıştı (Pandey, vd., 2021). Çalışılan kristalin düzlemler arası aralığı ile belirli bir geliş açısında (θ) görünen XRD zirvelerini ilişkilendiren ünlü Bragg yasasını keşfettiler:

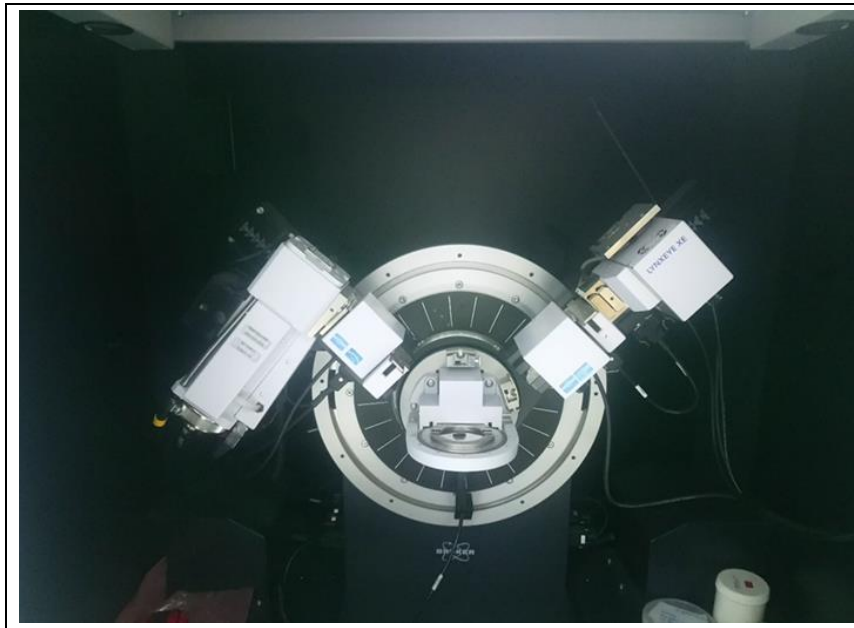
$$2d_{hkl} \sin \theta_B = n\lambda \quad (3.4)$$

d_{hkl} , (hkl) düzleminin düzlemler arası mesafe, θ , Bragg açısı, λ , X-ışınının dalga boyu ve n ise bir tamsayıdır. Yüzyıllar boyunca varsayılan kristallerin düzenli atom yapısının doğrudan kanıtıydı (Pandey, vd., 2021).



Şekil 3.3. X-ışınlarının kristal düzlemlerden kırınımı (Pandey, vd., 2021)

Kristali büyüttükten sonra; malzeme bilimi araştırmacısı, önce malzeme aşamasını belirlemek için XRD karakterizasyon yöntemini kullanır. Faz tanımlama için malzeme bilimi araştırmacısı ilk olarak, kristalin malzemenin düzlemler arası aralığını belirlemek ve d aralığını bulmak için Bragg yasasını kullanır. XRD kırınım desenleri, çeşitli diğer yapısal parametreleri, yani partikül boyutu, kristallik derecesi, yönelim parametresi, gerilmeler vb. hesaplamak için kullanılır (Pandey, vd., 2021).

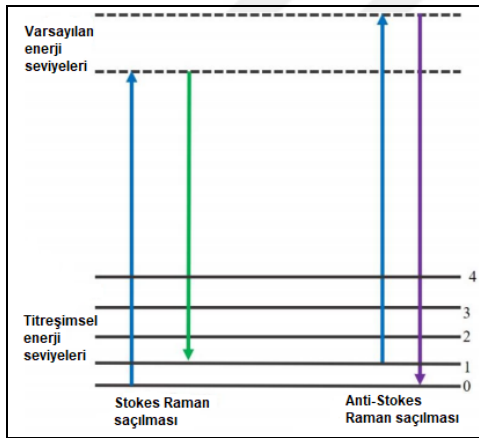


Resim 3.4. XRD sistemi

Bu tez çalışmasında yapılan XRD ölçümlerinde, $\lambda=1,54052 \text{ \AA}$ dalga boyu $\text{CuK}\alpha$ ışınları kullanılmıştır. Resim 3.4'te, Gazi Üniversitesi Metalürji ve Malzeme mühendisliğinde bulunan, bu tez çalışması kapsamındaki numunelerin XRD ölçümlerinin yapıldığı cihaz görülmektedir. Ayrıca SnS soğurucu tabakaların XRD ölçümleri, BOREN'de bulunan düşük açılı X-ışını kırınımı sisteminde (GIXRD, Panalitcal empyren), bir $\text{Co-K}\alpha$ ($1,79 \text{ \AA}$) kaynağı kullanılarak yapıldı.

Raman spektroskopisi

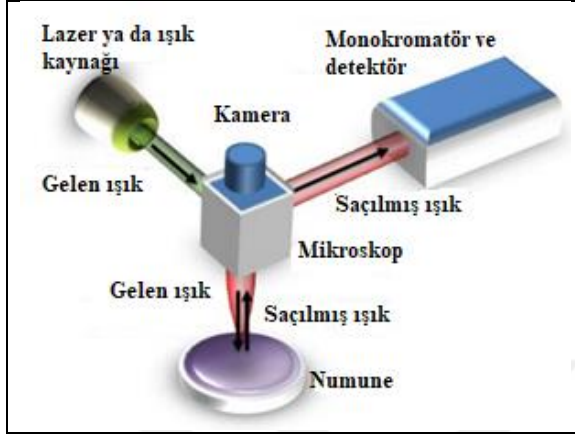
1928'de Sir Chandrasekhra Venkata Raman, ışık kaynağı olarak güneş ışığını ve detektör olarak gözlerini kullanan yeni bir fenomen keşfetti ve en önemli malzeme karakterizasyon yöntemlerinden birine dönüştü (Altay, 2012). Raman spektroskopisi, bir sistemdeki titreşim, dönme ve diğer düşük frekans modlarını incelemek için kullanılır. Pek çok Raman spektroskopi sisteminde, belirli bir dalga boyundaki bir lazer ışını bir numuneye gönderilir ve saçılan ışık ve dalga boyu optik bir sistemle incelenir (Altay, 2012).



Şekil 3.4. Stokes, Anti-Stokes Raman saçılma türleri moleküler enerji diyagramı (Misoi, vd., 2021)

Sabit dalga boyundaki lazer, tek renkli ışık kaynağı olarak kullanılır. Optik sistem; numuneden saçılan ışığı toplamak için lensler, dalga boyunu ölçmek için monokromatör ve saçılan ışığın gücünü gözlemlemek için bir detektörden oluşur (Şekil 3.5). Raman spektroskopisinin arkasındaki ana prensip, monokromatik ışığın esnek olmayan saçılmasıdır. Numune malzeme fotonlar tarafından vurulduğunda, fotonu emebilir, enerji kazanabilir ve bir üst titreşim enerji durumuna çıkabilir. Numune malzeme ilk enerjisel durumuna geri döndüğünde ve enerji kaybettiğinde, bu enerji kaybı foton yayabilir. Yayılan

bu fotonun daha düşük bir enerjisi ve daha yüksek dalga boyu varsa buna stokes Raman saçılması denir (Şekil 3.4). Ters durumlarda anti-stokes Raman saçılması olarak adlandırılır (Misoi, vd., 2021).

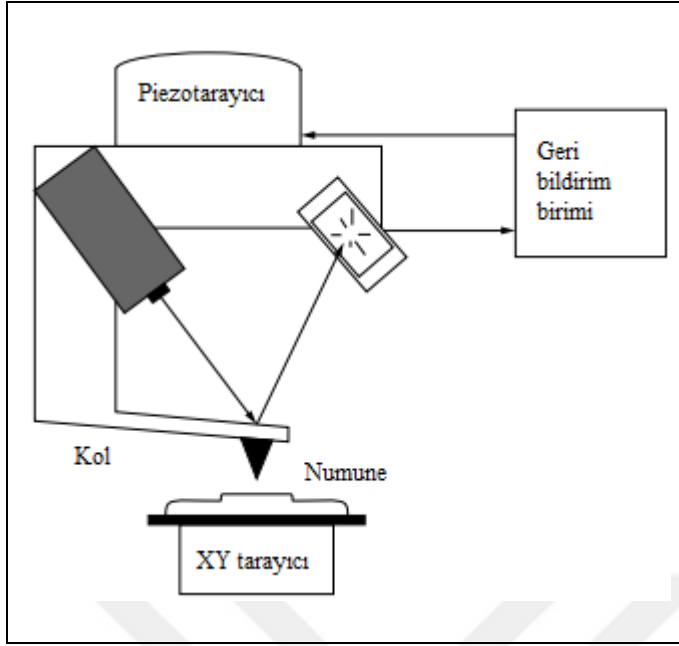


Şekil 3.5. Mikro Raman spektroskopisinin şeması (Altay, 2012)

Bu tez çalışmasında büyütülen CTS filmlerin Raman spektroskopisi analizleri, Orta Doğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Uygulama ve Araştırma Merkezi GÜNAM'da mevcut olan 532 nm lazer kaynağına sahip Horiba-Jobin-Yvon iHR550 cihazında gerçekleştirilmiştir. Ayrıca, bu tez çalışmasında büyütülen bazı numunelerin, Raman saçılma analizleri, ikili iş-birliği kapsamında, Belarus tarafında, 532 nm lazer dalga boyuna sahip Nanofinder HE Raman spektrometre (LOTIS TII) cihazında yapılmıştır.

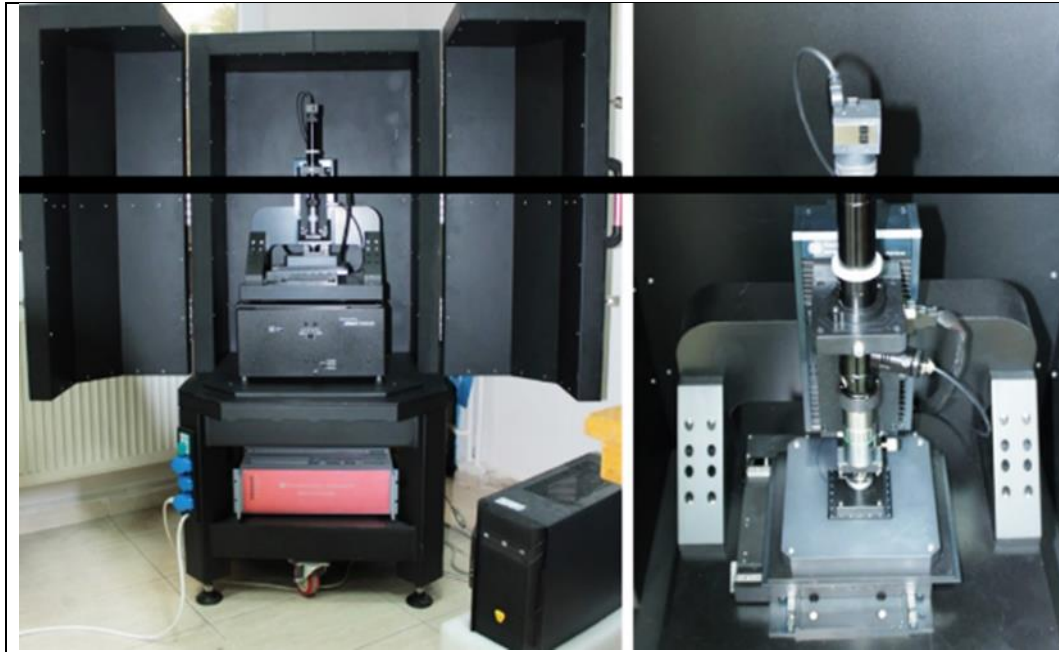
Atomik kuvvet mikroskobu

AFM'de prob iğne, esnek bir kola sabitlenmiştir. Prob yüzeyle etkileşir ve ortaya çıkan kuvvet, Hooke Yasasında tanımlandığı gibi ışını itici bir şekilde saptırır. Bir yayın kuvvetlerin etkisi altında boyut değiştirmesi gibi, prob atomları ile yüzey arasındaki çekici ve itici kuvvetler de birbirine aşırı derecede yaklaştırıldığında izlenebilir. Bu nedenle, sonda ucuna etki eden net kuvvetler, esnek kolu saptırır ve ucun yer değiştirmesi, yüzey ile uç arasındaki kuvvetle orantılıdır. Prob ucu yüzey boyunca taranırken, bir lazer ışını koldan yansır. Kolun net (x, y ve z) sapmasını izleyerek, yüzeyin üç boyutlu bir görüntüsü oluşturulur (Alford, Feldman ve Mayer, 2007: 277, 279).



Şekil 3.6. Atomik kuvvet mikroskobunun şematik diyagramı (Alford, T. L., Feldman, L. C. ve Mayer, J. W., 2007: 277, 279)

Bu tez çalışması kapsamında yapılan atomik kuvvet mikroskopu (AFM) analizleri, Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Nanomanyetik marka Pro-AFM sistemi ile yapıldı (Resim 3.5).



Resim 3.5. Kullanılan AFM sistemi

Hall etkisi ölçüm sistemi

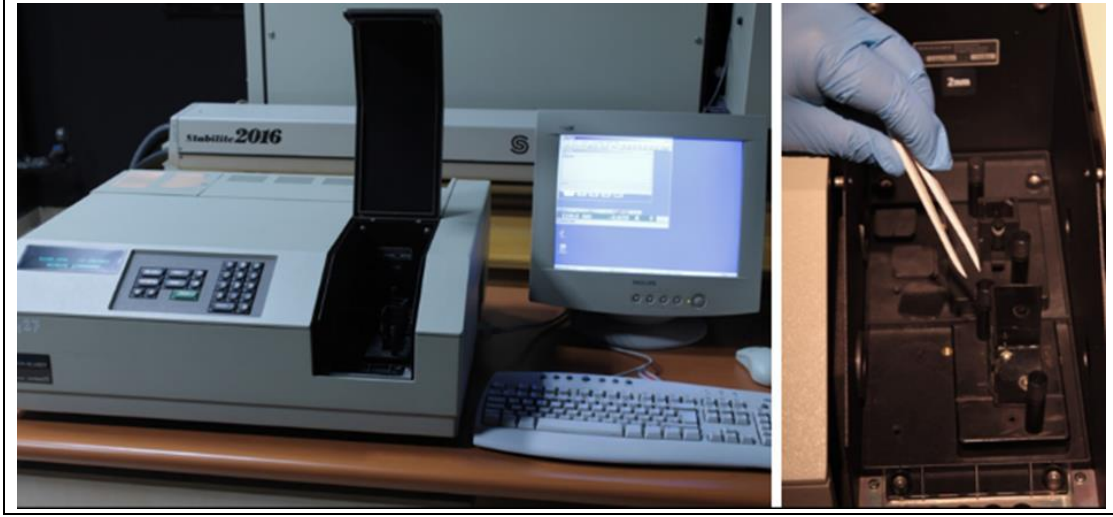
Elektrik akımındaki değişimin manyetik alan oluşturması prensibiyle çalışan ölçümler (Galvanometrik), düşük elektrik alanlar altında öz direnç ölçümleri ile düşük elektrik ve manyetik alanlar altında Hall ölçümlerini kapsamaktadır. Böylece elektron ya da boşluk gibi serbest bir taşıyıcının elektrik alan ve manyetik alan altındaki hareketleri üzerine bilgi sahibi olunur. Bir Hall etkisi sisteminden edinilen veriyle; malzemedeki taşıyıcı türü (elektron ya da boşluk), taşıyıcı yoğunluğu, taşıyıcı mobilitesi ve öz direnç gibi son derece önemli elektriksel özellikler belirlenebilir (Baran, 2020).



Resim 3.6. Lakeshore 7700 serisi Yüksek Empedans Hall etkisi ölçüm sistemi

UV-Vis spektroskopisi

Morötesi görünür yakın-kızılötesi spektroskopisi (UV-Vis-NIR), morötesi görünür yakın-kızılötesi spektral bölgesindeki soğurma spektroskopisini ifade eder. Soğurma spektroskopisi floresan/fotoluminesans spektroskopisi doğada tamamlayıcıdır, burada uyarılmış durumdan temel duruma geçişler fotoluminesans ile sonuçlanır ve temel durumdan uyarılmış duruma ters geçiş fotonların soğurulmasına yol açar (Pazoki, Hagfeldt ve Edvinsson, 2019: 50). Sistem, karakterizasyonu yapılan numunenin optik geçirgenliği, soğurması veya yansıtıcılığının incelenmesi amacıyla kullanılmaktadır.



Resim 3.7. UV-Vis spektrometre cihazı

Taramalı elektron mikroskobu

Görüntüleme sistemi, gelen elektronların büyük kısmının tabana gitmesini sağlamak için numunenin yeterince elektriksel olarak iletken olmasına bağlıdır. Görüntünün oluşumu, numune ile etkileşen yüksek enerji demetinin bir sonucu olarak saçılan farklı sinyallerin toplanmasına bağlıdır. Geri saçılan elektronlar ve ikincil elektronlar üretilir birincil ışın-örnek etkileşimli hacim içinde ve görüntüleri oluşturmak için kullanılan iki temel sinyal. Geri saçılan elektron katsayısı (η), numunenin artan atom numarası ile artarken, ikincil elektron katsayısı (δ) atom numarasına nispeten duyarsızdır. İki sinyaldeki bu temel fark, numunelerin hazırlanma şekli üzerinde önemli bir etkiye sahip olabilir. Analitik sistem, görüntüleri üretmek için kullanılan aynı yüksek enerjili birincil elektron demeti ile etkileşimin bir sonucu olarak numune içinde üretilen X-ışını fotonlarının toplanmasına dayanır (Echlin, 2009: 1,3).

Tez çalışması kapsamındaki numunelerin yüzey ve kesitsel SEM analizleri, ikili iş-birliği çalışmaları kapsamında, Belarus tarafında Hitachi S-4800 marka taramalı elektron mikroskobu kullanılarak yapılmıştır.

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi

Fiziksel olarak X-ışınlarının üretimi, genellikle bir atomun iyonlaşmasından önce gelen ikincil bir süreçtir. Bu sebeple, uyarıcı ortamın tipine bağlı olarak X-ışını üretimi için birkaç

ihtimal vardır $\pm$ elektronlar ve iyonlar ve yüksek enerjili fotonlar gibi yüklü parçacıklar örneğin $\pm$ X-ray ışınlarının kendileri. Bir atom elektron bombardımanı ile, örneğin bir K-kabuğu elektronunun vakuma geçişi ile iyonize edildiğinde, sonlu bir bekleme süresinden sonra oluşturulan boşluk, L kabuğunun bir elektronu ile doldurulabilir Bu işlem tarafından serbest bırakılan enerjinin, karakteristik X-ışınlarının uyarılmasına yol açması için belirli bir olasılık vardır. Açıklanan geçiş için K_a radyasyonu. Bir M kabuğu elektronu delik durumuna düşerse, K_b X-ışınları adı verilen emisyon meydana gelir. X-ışınlarının emisyonu ile rekabet eden bir süreç, hem X-ışınlarının floresans veriminin hem de Auger elektron emisyonunun olasılığının toplamının her zaman %100'e eşit olduğu, Auger elektronlarının emisyonudur. X-ışınlarının floresan verimi atom numarası Z ile artarken, yayılan Auger elektronlarının bir kısmı ters şekilde davranır. L kabuğunun iyonlaşması ve kalan deliğin M veya N kabuklarından elektronlarla doldurulması için sırasıyla L_a veya L_b radyasyonunun emisyonu gözlenir (Friedbacher ve Bubert, 2011: 293, 295). Birincil ışının voltajı ve akımı ve numunenin atom numarası ne kadar yüksek olursa, o kadar fazla X-ışını fotonu üretilir. Statik elektron ışını numune üzerinde başka bir noktaya hareket ettirilirken tüm analitik süreç tekrarlanır (Friedbacher ve Bubert, 2011: 293, 295). Bu süreçle malzemenin elementel kompozisyonu hakkında bilgi sahibi olunur.

Bu tez çalışmasında, CTS ve In_2S_3 ince filmlerin kompozisyonel değişimleri, Belarus tarafında Hitachi S-4800 marka taramalı elektron mikroskobuna ekli EDX ünitesi kullanılarak yapılmıştır.

İkincil iyon kütle spektroskopisi

Katı bir yüzeyin enerjik iyon bombardımanı, numune atomlarının ikincil iyonlar olarak bilinen pozitif ve negatif iyonlar olarak orijinal durumlarından kaymasına neden olur. İkincil iyon miktarının son derece hassas kütle spektrometrik ölçümü, katı yüzeylerin ve kütlenin yapısal analizi için geliştirilen yöntemlerin temelini oluşturur. İkincil iyon kütle spektrometrisi (SIMS) yönteminin en önemli özellikleri, elementlerin çoğu için çok düşük bir hassasiyet sınırı, 5 nm'den daha iyi bir derinlik çözünürlüğü ile implante edilen safsızlığın konsantrasyon profillerini ölçme imkânı, mikrometrede uzamsal çözünürlük aralığı, izotop analizi imkânı, hidrojenden başlayarak tüm element ve izotopların tanımlanması (Cherepin, 1987: 1,5).

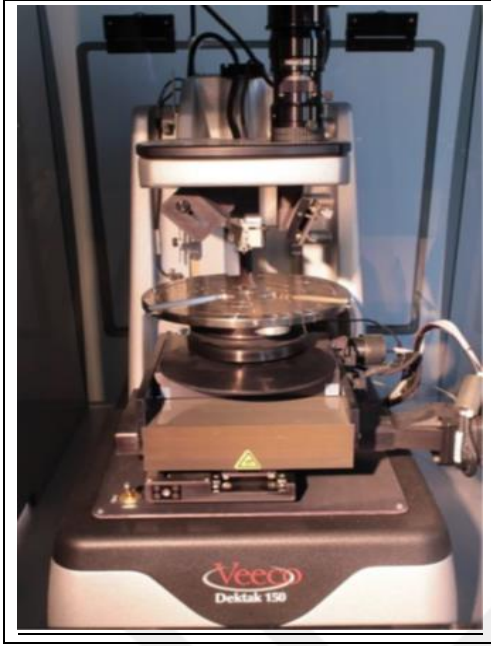
Bu tez çalışmasında yapılan ikincil iyon kütle spektroskopisi analizleri Resim 3.8’de görülen Gazi üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Hiden Analatical marka cihaz kullanılarak yapılmıştır.



Resim 3.8. İkincil iyon kütle spektroskopisi sistemi

Profilometre

Yüzey profilometresi, çok çeşitli yüzey yüksekliklerini ölçmek için iki teknoloji kullanan temassız optik profil oluşturmuculardır. Stylus iğnenin algılama mekanizmasına sahip bir elmas ucu vardır ve ortalama yüzey çizgisine paralel bir yön boyunca sabit bir hızda sürüklenir. Sensör, yüzey yüksekliğine (Z) göre bir sinyal üretir (Jeyapoovan, vd., 2012).



Resim 3.9. Profilometre cihazı

Bu tez çalışmasında, kaplanan filmlerin kalınlık analizinde, Gazi üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Veeco Dektak-150 stylus tipi profilometre sistemi kullanıldı (Resim 3.9).

Akım-Gerilim ölçüm sistemi

Bu çalışmada üretilen güneş hücrelerinin akım-gerilim (I-V) ölçümleri, Gazi üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Keithley 4200-SCS karakterizasyon sistemi (Resim 3.10) ile gerçekleştirildi. Sistemin maksimum ve minimum güç değerleri sırasıyla 1 A-20 W ve 100 mA - 2W olarak ayarlanabilmektedir. Numune tutucu ölçüm istasyonu, I-V testleri yapılacak hücreden kontak alınabilmesi için 4 ayrı test bağlantı noktasına ve altın uçlu yaylı kontak pimlere sahiptir. Ölçüm istasyonunda karanlık ve aydınlık I-V ölçümü alınabilmektedir. Ölçümler, AM1.5 standardında çıkış gücü 1 güneş için $0,1 \text{ W/cm}^2$ değerine kalibre edilerek alındı (Sertel, 2020).



Resim 3.10. Akım-gerilim ölçüm sistemi

3.3. Molibden (Mo) Arka Kontak Katmanının Geliştirilmesi

Bu kısımda, tez çalışmaları kapsamında molibdenyum (Mo) arka kontak katmanının geliştirilmesiyle ilgili yapılan çalışmalar sunuldu.

Altlık temizliği

Bu tez çalışmasında, 1,2 mm kalınlığındaki soda kireç camı (SKC) altlıklar kullanılmıştır. İlk olarak bir sünger sabunlu deiyonize su (DI) ile köpürtülerek SKC altlıklar yıkandı ve ardından DI suda durulandı. Daha sonra, sabunlu DI suda ultrasonik temizleme işleminden geçirildi. Ultrasonik temizleme işlemi DI suda yapılarak tekrarlandı. Ultrasonik temizleme işlemleri, 5 dk süresince oda sıcaklığında yapıldı. Temizleme işleminin son aşamasında, altlıklar DI suda durularak azot tabancası ile kurutuldu ve püskürtme odasına alındı. Yüzey üzerindeki kirlilikleri ve oksitlenmeyi kaldırmak için biriktirme işlemi başlatılmadan önce Mo hedef üzerine, 3 dk 20 W ve 5 dk 30 W RF gücü uygulanarak ön-püskürtme işlemi yapıldı.

Molibden filmlerin biriktirilmesi

%99,95 saflıkta Mo hedef (2" çap x 0,250" kalınlık) malzeme kullanılarak RF püskürtme yöntemi ile SKC altlık üzerine Mo filmlerin üretim çalışmaları ile ilgili bilgiler verildi.

Çizelge 3.1. SKC altlıklar üzerine biriktirilen Mo filmlerin büyütme parametreleri ve kalınlıkları

Numune	Güç (Watt)	Çalışma Basıncı (mTorr)	Altık Sıcaklığı (°C)	Termal Tavlama İşlemi (500 °C/30 dk)	Kalınlık (nm)
CTS-1137	120	5	250	+	811
CTS-1138	120	5	250	+	810

Mo film, 120 W RF gücü ve 5 mTorr Ar gazı basıncı sabit tutularak, 250 °C altık sıcaklığında büyütüldü. Biriktirme süresince, altık tutucunun dönüş hızı, 8 rpm’de sabit tutuldu. Biriktirilen filmler, biriktirmeden sonra püskürtme haznesinde, Ar gazı atmosferinde 500 °C sıcaklıkta 30 dk termal tavlama işlemine tabii tutuldu. Üretilen Mo filmlerin büyütme parametreleri, Çizelge 3.1’de verildi.

3.4. Cu_2SnS_3 (CTS) Üçlü p-tipi Yarıiletken Soğurucu Katmanlarının Geliştirilmesi

Bu kısımda, tez çalışmaları kapsamında Cu_2SnS_3 soğurucu katmanın geliştirilmesiyle ilgili yapılan çalışmalar sunuldu. SKC ve Mo kaplı SKC altlıklar üzerine CT (CuSn) öncü filmlerin oda sıcaklığında, hedef malzemelerin elementel katmanlarının sıralı bir yığın şeklinde biriktirildiği püskürtme biriktirme yöntemi ile yapılan biriktirme ve biriktirme sonrası gerçekleştirilen sülfürizasyon süreçleri sunuldu. Filmlerin RF ve DC magnetron yöntemleri kullanılarak gerçekleştirilen biriktirme süreçlerinde, %99,9 saflığa sahip Cu (50,8 mm çap x 6,35 mm kalınlık), %99,99 saflıkta Sn (2"çap x 0,250"kalınlık) hedef malzemeleri kullanıldı.

Elementel katmanların sıralı bir yığını şeklinde CT öncü filmlerin biriktirilmesi

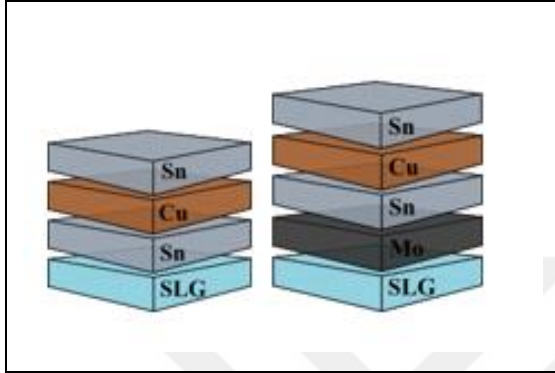
Öncü filmler, elementel katmanların sıralı bir yığını şeklinde SKC ve Mo kaplı SKC altlıklar üzerine;

SKC/Sn/Cu/Sn

SKC/Sn/Cu/Sn/Cu/Sn

olmak üzere iki farklı yapıda oluşturuldu. Bu öncü filmlerin biriktirilmesi ile ilgili süreçler aşağıda ayrıntılı olarak her bir numune için verilmektedir:

CTS-1111 kodlu numune için CT öncü filmler, SKC ve SKC/Mo altlıklar üzerine Şekil 3.7’de verilen sıralı yığınlar şeklinde biriktirildi.



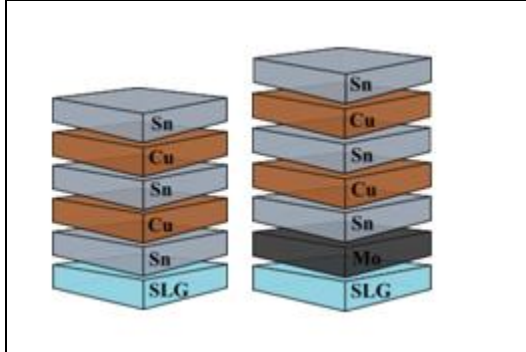
Şekil 3.7. CTS-1111 kodlu numune için CT öncü filmlerin elementel katmanlarının sıralı yığınları

Burada CTS-1111 kodlu numunenin ek olarak en üste çok ince (~60 nm kalınlığında) Sn katmanının eklenerek büyütülmesinin sebebi, yapıda Cu fazlalığının oluşmamasını temin etmektir. Literatürde, CTS soğurucu filmler için rapor edilen optimum Cu/Sn elementel bileşim oranları 1,44-1,90 aralığında değişmektedir (Guan P. W. ve diğerleri 2017). Bu yolla elementel kompozisyonun istenen değerlere getirilmesi amaçlandı. Bununla birlikte, CTS-1111 kodlu numunenin sülfürizasyon sürecinde, yapı içerisindeki Sn eksikliğini gidermek amacıyla sürece toz sülfüre (S) ek olarak toz kalay (Sn) da eklendi. CTS-1111 kodlu numunenin öncü filmine ait biriktirme parametreleri ve oluşturulan filmlerin profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 3.2’de verildi.

Çizelge 3.2. CTS-1111 kodlu numunenin öncü filmine ait biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri

CTS-1111	Cu (DC)	Sn (RF)
Hedef gücü (Watt)	40	50
Biriktirme süresi (dk)	85	52
Temel basınç (Torr)	8×10^{-6}	
Çalışma basıncı (mTorr)	20	
Altlık sıcaklığı (°C)	25	
Altlık tutucunun dönüş hızı (rpm)	5	
Kalınlık (nm)	SKC/Sn/Cu: 760 SKC/Mo/Sn/Cu: 740	

CT öncü filmlerden CTS-1112 kodlu numune, Sn ve Cu katmanlarının sırasıyla, SKC ve SKC/Mo altlıklar üzerine üst üste biriktirilmesi yoluyla oluşturuldu (Şekil 3.8).



Şekil 3.8. CTS-1112 kodlu numune için CT öncü filmlerin elementel katmanlarının sıralı yığılımları

Çalışmamızın bu kısmında, CTS-1111 kodlu numunenin Sn ve Cu katmanlarının yapı içerisindeki toplam kalınlıkları göz önünde bulundurularak, CTS-1112 kodlu numunenin CTS-1111 kodlu numune ile toplamda aynı kalınlığa sahip olması, ancak Sn ve Cu katmanlarının sandviç yapı şeklinde orantılı olarak dağıtılması hedeflendi. Öncü filmlerde elementel katmanların bu şekilde farklı sıralamada ve toplam kalınlığın aynı olması şartıyla farklı kalınlıklarda biriktirilmesinin filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özelliklerini nasıl etkilediği incelenmeye çalışıldı. Bu tür bir çalışmanın, özellikle sülfürizasyon sürecine etkilerinin incelenmesinin büyük önem teşkil edeceği düşünüldü. CTS-1112 kodlu numunenin öncü filmine ait biriktirme parametreleri ve oluşturulan filmlerin profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 3.3'te verildi.

Çizelge 3.3. CTS-1112 kodlu numunenin öncü filmine ait biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri

CTS-1112	Cu (DC)	Sn (RF)
Hedef gücü (Watt)	40	50
Biriktirme süresi (dk)	40-35	26-26
Temel basınç (Torr)	8×10^{-6}	
Çalışma basıncı (mTorr)	20	
Altık sıcaklığı (°C)	25	
Altık tutucunun dönüş hızı (rpm)	5	
Kalınlık (nm)	SKC/Mo/Sn/Cu/Sn/Cu: 770 SKC/Mo/Sn/Cu/Sn/Cu: 780-800	

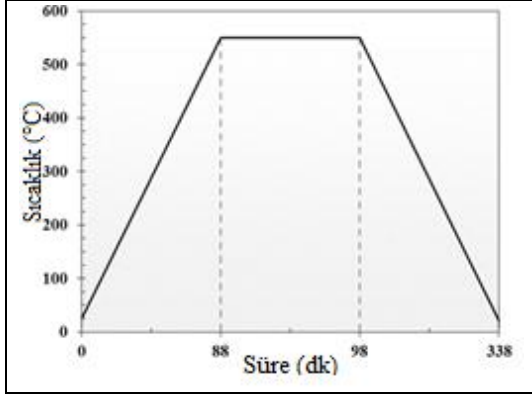
Literatürde $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) ve CTS tabanlı filmlerde Sn'in uçuculuğundan kaynaklanan mevcut problemler iyi bilinmektedir (Emrani, vd., 2013; Wang, vd., 2018). CTS tabanlı malzemelerde Sn elementinin miktarı, filmin fiziksel karakteristikleri üzerinde kritik rol oynamaktadır. Bu nedenle, yukarıda biriktirme parametreleri verilen öncü filmlerin oluşturulmalarının planlanmasında, CTS filmlerin büyütülmesinde büyük önem arz eden Sn miktarının üzerine odaklanıldığına dikkat edilmesi gerekmektedir.

CT öncü filmlerin sülfürizasyon süreçleri



Resim 3.11. Sülfürizasyon sürecinde kullanılan (a) vakumlu difüzyon fırını ve (b) grafit kutu

CZT(S,Se) soğurucu filmlerin oluşturulmasının sülfürizasyon aşaması ile ilgili önceki tecrübelerimize dayanarak, yüksek vakum ortamının yüksek sıcaklık ile bir araya geldiğinde CZT(S,Se) öncü filmlerin bazılarının üst yüzeyinin sülfürizasyon süreci sonunda bozulduğu görüldüğünden, atmosfer basıncına yakın bir sülfürizasyon ortamının ve yüksek sülfür basıncının, CTS filmlerin bozulmasını ortadan kaldırmak için gerekli olduğu sonucuna varıldı. Bu nedenle, öncü filmlerin sülfürizasyonunda, grafit kutu kullanımı yoluyla, sülfürizasyonun gerçekleştirildiği hacmin küçültülmesi ve sülfürizasyon çemberinin basıncının yükseltilmesi hedeflendi. Böylece kalkojenin kısmi basıncı arttırılarak öncü film içerisindeki Sn ve polikristal CTS bileşiğinin oluşum sürecinde birbirini takip eden reaksiyonlarda meydana gelen Sn içerikli fazların buharlaşmalarının engellenmesi amaçlandı.



Şekil 3.9. Sülfürizasyon sürecinde uygulanan sıcaklık-zaman değişimi

Resim 3.9'da sülfürizasyon süreçlerinde kullanılan (a) vakumlu difüzyon fırınının ve (b) grafit kutunun fotoğrafı görülmektedir. Sülfürizasyon süreçleri öncesinde vakumlu difüzyon fırınının temel basıncı, $2,5 \times 10^{-3}$ mbar'a getirildi ve sülfürizasyon süresince de çalışma basıncı $5,4 \times 10^0$ mbar'da sabit tutuldu. Tüm numunelerin sülfürizasyonu, 550 °C sıcaklıkta yapıldı. Sülfürizasyon işleminde difüzyon fırınının ısıtma hızı 0,1 °C/s olarak ayarlandı. Şekil 3.9'daki grafikte sülfürizasyon süreçleri için difüzyon fırının zamana bağlı sıcaklık değişimi görülmektedir.

CTS- 1111 ve CTS-1112 kodlu numuneler, 30 dk ve 40 dk süresince sülfürize edildi. Ayrıca, literatürden de bilinen, filmlerdeki bakırca zenginliği azaltmak için CTS-1111 ve CTS-1112 numunelerinin sülfürizasyonunda grafit kutu içerisine 0,6 g toz S'e ek olarak 5 mg Sn tozu da koyuldu.

3.5. SnS p-tipi Yarıiletken Soğurucu Katmanlarının Geliştirilmesi

Bu kısımda, tez çalışmaları kapsamında bir alternatif soğurucu geliştirmek hedefiyle SnS soğurucu katmanın geliştirilmesiyle ilgili yapılan çalışmalar sunuldu. SKC ve silikon altlıklar üzerine filmlerin oda sıcaklığında ve 300 °C'de, hedef malzeme kullanılarak püskürtme biriktirme yöntemi ile yapılan biriktirilme süreçleri sunuldu. Filmlerin RF magnetron yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen biriktirilme süreçlerinde, %99,99 saflıkta SnS (2"çap x 0,250"kalınlık) hedef malzemesi kullanıldı.

SnS Yarıiletken Soğurucu Katmanlarının biriktirilmesi

CTS-1455 kodlu numunenin biriktirme parametreleri ve oluşturulan filmlerin profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 3.4’de verildi.

Çizelge 3.4. CTS-1455 kodlu numunenin biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri

CTS-1455	SnS (RF)
Hedef gücü (Watt)	60
Biriktirme süresi (dk)	15
Temel basınç (Torr)	$1,6 \times 10^{-6}$
Çalışma basıncı (mTorr)	30
Altık sıcaklığı (°C)	300
Altık tutucunun dönüş hızı (rpm)	5
Kalınlık (nm)	SKC/SnS: 280 Si/SnS: 295

CTS-1457 kodlu numunenin biriktirme parametreleri ve oluşturulan filmlerin profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri Çizelge 3.5’de verildi.

Çizelge 3.5. CTS-1457 kodlu numunenin biriktirme parametreleri ve profilometre ölçümünden elde edilen kalınlık değerleri

CTS-1457	SnS (RF)
Hedef gücü (Watt)	60
Biriktirme süresi (dk)	15
Temel basınç (Torr)	$1,6 \times 10^{-6}$
Çalışma basıncı (mTorr)	30
Altık sıcaklığı (°C)	300
Altık tutucunun dönüş hızı (rpm)	5
Kalınlık (nm)	SKC/SnS: 400 Si/SnS: 420

3.6. n-tipi Tampon Katman Geliştirilmesi

Bu kısımda, CTS güneş hücresinde tampon katmanı olarak kullanılması amacıyla SKC altlık üzerine In_2S_3 katmanları kaplandı.

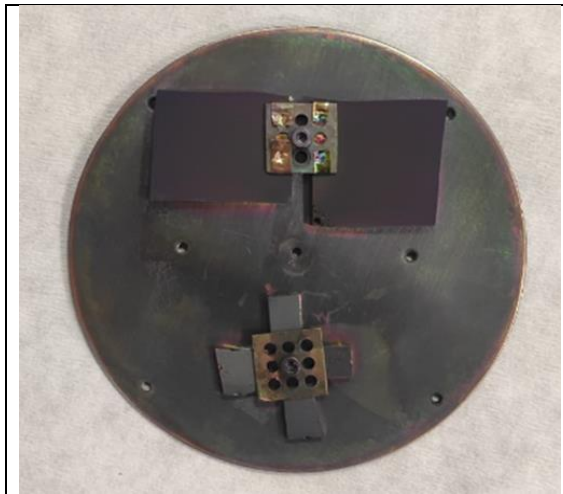
In_2S_3 filmlerin biriktirilmesi

Bu kısımda, RF püskürtme yöntemi ile SKC altlık üzerine In_2S_3 filmlerin üretim çalışmaları verildi. In_2S_3 filmler, 30 W RF gücü ve 150 °C altlık sıcaklığı sabit tutularak biriktirme süreleri değiştirilerek büyütüldü. Burada, ince film güneş hücrelerinde tampon katman olarak kullanılabilecek kalınlıkta ve optik, elektriksel özelliklere sahip In_2S_3 filmlerin optimizasyonu amaçlandı. Biriktirme süresince, altlık tutucunun dönüş hızı, 5 rpm’de sabit tutuldu. Üretilen In_2S_3 filmlerin büyütme parametreleri, Çizelge 3.6’da verilmektedir.

Çizelge 3.6. SKC altlıklar üzerine biriktirilen In_2S_3 filmlerin büyütme parametreleri ve kalınlıkları

Numune	Güç (Watt)	Çalışma Basıncı (mTorr)	Altlık Sıcaklığı (°C)	Biriktirme süresi (dk)	Kalınlık (nm)
CTS-1198	30	20	150	30	220
CTS-1201	30	20	150	15	90

Üretilen In_2S_3 kaplaması sonucu oluşan heteroeklem yapıları Resim 3.12’de gösterilmektedir.



Resim 3.12. In_2S_3 kaplaması ile yapılan heteroeklemler

3.7. Saydam ve İletken Oksit Pencere Katman Biriktirilmesi

Bu kısımda, CTS güneş hücresinde pencere katmanı olarak kullanılması amacıyla SKC altlık üzerine sırasıyla i:ZnO ve Al:ZnO katmanları ilk önce ayrı ayrı daha sonra da üst üste kaplandı. Yapılan çalışmalar sonucunda CTS güneş hücreleri için saydam ve iletken oksit pencere katmanı olarak kullanılabilecek optimum özelliklere sahip filmlerin biriktirme parametreleri belirlendi. SKC üzerine i Al:ZnO/i:ZnO filmlerin biriktirme koşulları sırasıyla aşağıda verilmektedir.

i-ZnO filmlerin biriktirilmesi

i:ZnO filmler, %99,99 saflıkta, 2"çap x 0,125" kalınlıklı ZnO hedef malzemesi kullanılarak RF püskürtme yöntemiyle biriktirildi. i:ZnO filmlerin püskürtme biriktirme parametreleri ve kalınlığı Çizelge 3.7'de verilmektedir.

Çizelge 3.7. i:ZnO filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı

Parametre	Değer
Hedef gücü (Watt)	100
Biriktirme süresi (dk)	33
Temel basınç (Torr)	$4,6 \times 10^{-6}$
Çalışma basıncı (mTorr)	3
Altık sıcaklığı (°C)	150
Altık tutucunun dönüş hızı (rpm)	5
Kalınlık (nm)	55

Al:ZnO filmlerin biriktirilmesi

Al:ZnO filmlerin biriktirilmesinde, AZO hedef malzemesi (%99,9 saflıkta, 2"çap x 0,250" kalınlık) kullanıldı. Al:ZnO filmlerin biriktirme püskürtme biriktirme parametreleri ve kalınlığı Çizelge 3.8'de verilmektedir.

Çizelge 3.8. Al:ZnO filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı

Parametre	Değer
Hedef gücü (Watt)	100
Biriktirme süresi (dk)	120
Temel basınç (Torr)	$5,58 \times 10^{-6}$
Çalışma basıncı (mTorr)	3
Altlık sıcaklığı (°C)	100
Altlık tutucunun dönüş hızı (rpm)	5
Kalınlık (nm)	1100

3.8. CTS Güneş Hücrelerinin Fabrikasyonu ve Aygıt Parametrelerinin Test ve Analizleri

Bu kısımda, saydam olmayan metal Ni/Al/Ni ön kontak ızgaralarının ayrı ayrı optimizasyon çalışmaları yapıldı ve daha sonra güneş hücrelerinin üzerine maskeler yardımıyla biriktirildi.

Ni/Al/Ni ön kontak ızgaralarının biriktirilmesi

Ön kontak yapısı olan ilk Ni katmanı, %99,995 saflıkta Ni peleti kullanılarak ısısal buharlaştırma ile oluşturuldu. Ni filmin biriktirme parametreleri ve kalınlığı Çizelge 3.9’da verilmektedir.

Çizelge 3.9. Ni filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı

Biriktirme parametreleri	Ni
Güç (W)	400
Biriktirme süresi (dk)	2
Temel basınç (Torr)	$5,3 \times 10^{-6}$
Çalışma basıncı (mTorr)	$5,9 \times 10^{-6}$
Altlık sıcaklığı (°C)	Oda sıcaklığı
Altlık tutucunun dönüş hızı (rpm)	-
Kalınlık (nm)	20

Ön kontak yapısı olan ara Al katmanı, %99,995 saflıkta Al peleti kullanılarak ısısal buharlaştırma ile oluşturuldu. Al filmin biriktirme parametreleri ve kalınlığı Çizelge 3.10’da verilmektedir.

Çizelge 3.10. Al filmlerin biriktirme parametreleri ve kalınlığı

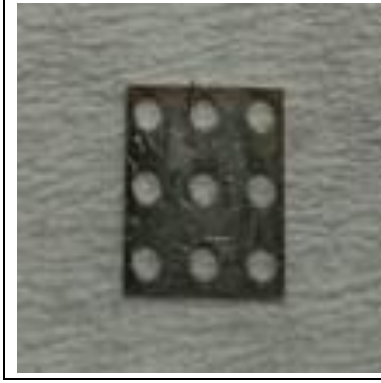
Biriktirme parametreleri	Al
Güç (W)	230
Biriktirme süresi (dk)	50
Temel basınç (Torr)	$5,3 \times 10^{-6}$
Çalışma basıncı (mTorr)	$6,2 \times 10^{-6}$
Altık sıcaklığı (°C)	Oda sıcaklığı
Altık tutucunun dönüş hızı (rpm)	-
Kalınlık (nm)	800

Ön kontak yapısı olan son Ni katmanı, %99,995 saflıkta Ni peleti kullanılarak ısısal buharlaştırma ile oluşturuldu. Ni filmin biriktirme parametreleri ve kalınlığı Çizelge 3.11’de verilmektedir.

Çizelge 3.11. Al filmlerinin üzerindeki Ni filmin biriktirme parametreleri ve kalınlığı

Biriktirme parametreleri	Ni
Güç (W)	400
Biriktirme süresi (dk)	5
Temel basınç (Torr)	$5,0 \times 10^{-6}$
Çalışma basıncı (mTorr)	$6,0 \times 10^{-6}$
Altık sıcaklığı (°C)	Oda sıcaklığı
Altık tutucunun dönüş hızı (rpm)	-
Kalınlık (nm)	50

Ni ve Al kontak gridlerinin optimizasyon çalışmalarının ardından elde edilen veriler ışığında soğurucu katmanı eş-püskürtme yöntemi ile biriktirilen CTS güneş hücrelerinin metal kontaktarı maskeler yardımıyla dairesel noktalar ve kendi tasarımı olan ızgara şeklinde iki farklı tipte oluşturuldu. Metal kontaktar için yapılmış maskelerin fotoğrafı Resim 3.13’de verilmiştir. Dairesel nokta şeklindeki maskelerin çapı 2 mm değerindedir



Resim 3.13. Metal kontak ızgaralar için yapılmış maskeler

CTS güneş hücresinin alt kontağı maske işlemi yapılmadan önce mekanik çizme yoluyla belirlendi. Bu şekilde çizme işlemi Mo tabakasına kadar gerçekleştirildi. Numuneler ve numuneye uygun maskeler temizlik aşamasından geçti. Daha sonra numuneler maske tutucuya yerleştirilerek üzerlerine kaplama işlemi gerçekleştirildi. Resim 3.14’de dairesel şeklinde metal kontak ızgaraların oluşturulmasından sonraki güneş hücresinin son şeklinin fotoğrafı verilmiştir.



Resim 3.14. CTS ince film güneş hücreleri (CTS1112-40dk.)



4. DENEYSEL SONUÇLAR VE TARTIŞMA

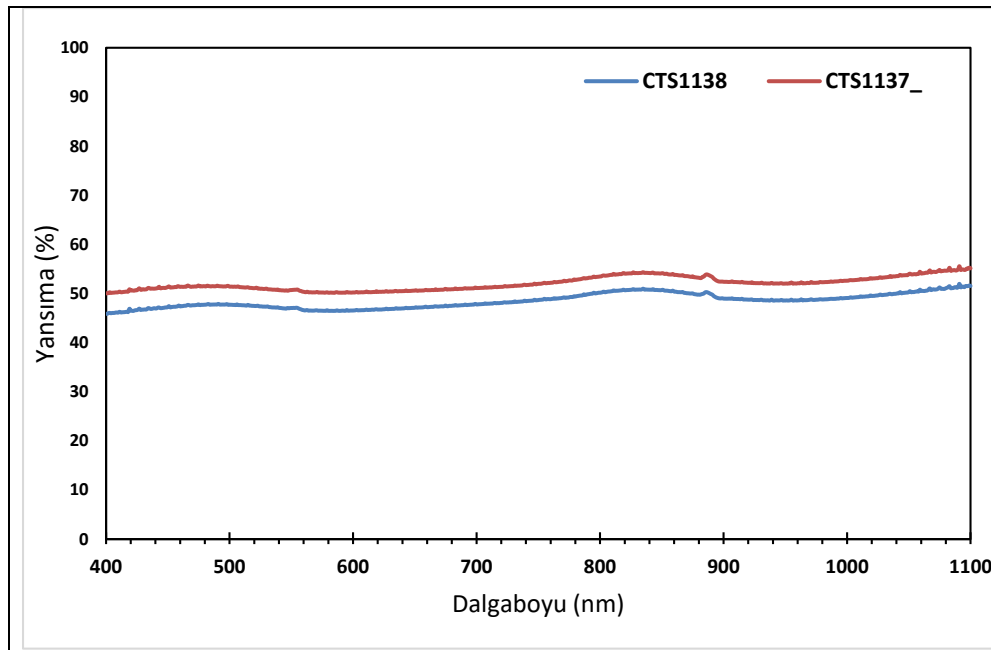
Bu bölümde, tez çalışmasında üretilen Mo, CTS soğurucu, SnS soğurucu, In_2S_3 tampon, AZO ve ZnO filmlerin yapılan karakterizasyonları ve sonucu elde edilen bulgular değerlendirilip tartışılmıştır.

4.1. SKC Üzerine Biriktirilen Mo Filmlerin Karakterizasyonları

Bu bölümde SKC altlık üzerine RF magnetron püskürtme tekniği ile biriktirilen Mo filmlerin karakterizasyonları verildi.

Optik analizler

SKC altlıklar üzerine biriktirilen Mo filmlerden CTS-1137 ve CTS-1138 kodlu numunelere ait UV-Vis spektroskopi analizleri sonucunda elde edilen dalga boyuna bağlı yansımalar grafikleri, Şekil 4.1’de verildi. CTS-1137, CTS-1138 kodlu numunelerin, ortalama yansımalarının 400-1100 nm dalga boyu aralığında, sırasıyla, %52,33; %48,70 olduğu belirlendi. Böylece, üretilen Mo filmlerin optik yansıtıcılık özelliklerinin ince film güneş hücresi uygulamaları için uygun olduğu sonucuna varıldı.



Şekil 4.1. SKC üzerine büyütülen Mo filmlere ait optik yansımada değişimi

Elektriksel analizler

Üretilen Mo filmlerin Hall etkisi ölçümü ile elde edilen öz direnç değerleri Çizelge 4.1’de verilmektedir. Geliştirilen Mo filmlerin $10^{-4} \Omega.cm$ mertebesinde öz dirence sahip olduğu ve güneş hücresi uygulamaları için arka kontak kullanımına uygun elektriksel özelliklere sahip olduğu görüldü.

Çizelge 4.1. Geliştirilen Mo arka kontak filmlerden öz direnç değerleri

Numune	Öz direnç ($\Omega.cm$)
CTS-1137	$2,57 \times 10^{-4}$
CTS-1138	$2,74 \times 10^{-4}$

Sonuç olarak; geliştirilen Mo filmlerin hem iletkenlik hem de optik yansıtıcılık değerleri incelendiğinde, en iyi performansa CTS1137 kodlu yapının sahip olduğu görülmektedir.

4.2. CTS Filmlerin Karakterizasyonları

Bu kısımda, Çizelge 3.2, Çizelge 3.3’de biriktirme parametreleri verilen, SKC ve Mo kaplı SKC altlıklar üzerine elementel katmanların sıralı yığını şeklinde magnetron püskürtme yöntemi ile biriktirilen, CTS-1111, CTS-1112 kodlu numunelerin CT öncü filmlerinin sülfürizasyon süreçleri sonunda yapılan karakterizasyon sonuçları verildi.

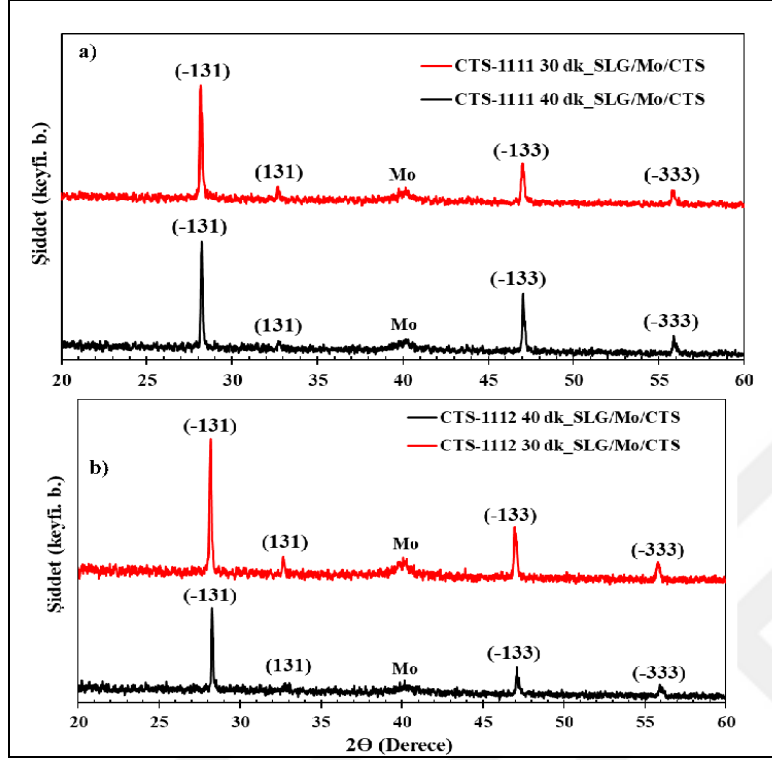
CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin karakterizasyonları

Çizelge 3.2 ve 3.3’de büyütme parametreleri verilen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin sülfürizasyon sonrasında yapılan yapısal, optik, morfolojik ve elektriksel karakterizasyonlarının sonuçları aşağıda verilmektedir:

Yapısal analizler

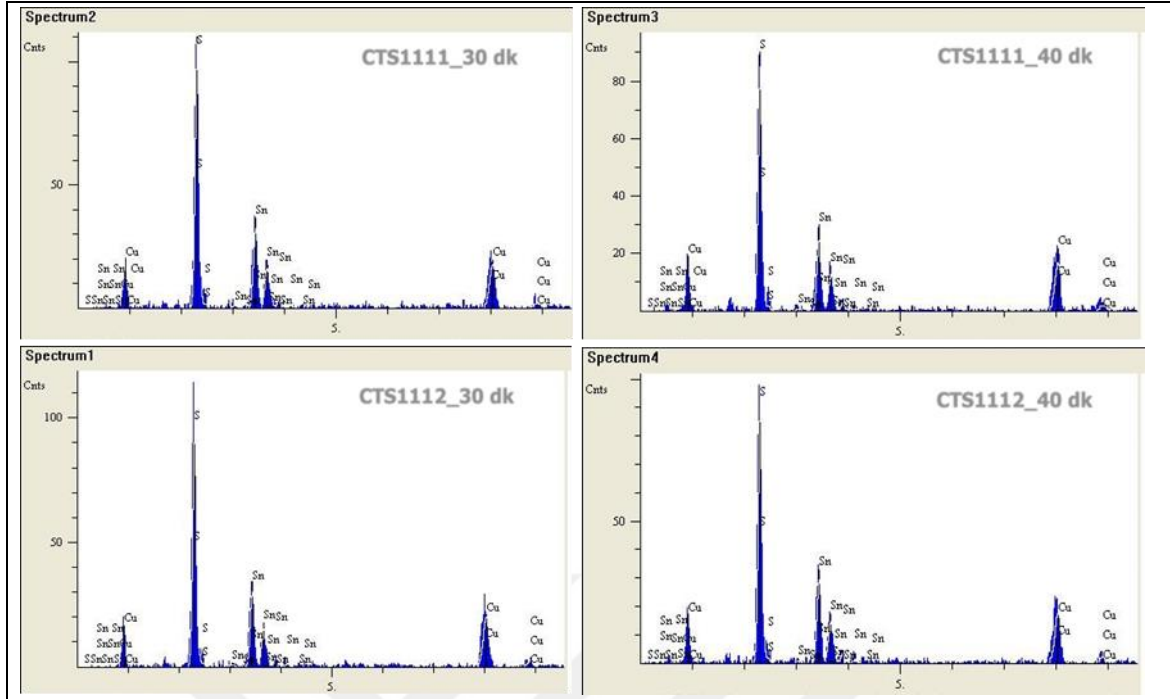
Mo kaplı SKC üzerine biriktirilen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sürelerde sülfürize edilmiş filmlerinin XRD desenleri, Şekil 4.2’de verildi. XRD spektrumunda monoklinik fazda kristallenen CTS’ye ait (-131) yönelimindeki ana pik ve daha düşük şiddette (131), (-133) ve (-333) yönelimindeki pikler sırasıyla, $2\theta \sim 28^\circ$ ’de,

$2\theta \sim 33^\circ$ 'de, $2\theta \sim 47^\circ$ 'de ve $2\theta \sim 56^\circ$ 'de gözlemlendi. XRD deseninde ikincil faz olarak herhangi bir pik belirlenmedi.



Şekil 4.2. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen (a) CTS-1111 ve (b) CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 sülfürize edilmiş filmlerinin XRD desenleri

SKC üzerine biriktirilen CTS-1111 ve CTS1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin EDX ölçümleri sonucu elde edilen spektrum, Şekil 4.3'de ve bu analizler sonucu elde edilen elementel bileşim değerleri (%) ve hesaplanan bileşim oranları, Çizelge 4.4'te verildi. Sn katmanının kalınlığını arttırarak ve buna ek olarak sülfürizasyon sürecine toz Sn eklediğimiz CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin EDX analizi, filmlerin yüksek Sn bileşimine sahip olduğunu gösterdi. Bunun yanında, filmlerin S bileşiminin de olması gereken değerden ($\sim 40\%$) oldukça düşük olduğu tespit edildi



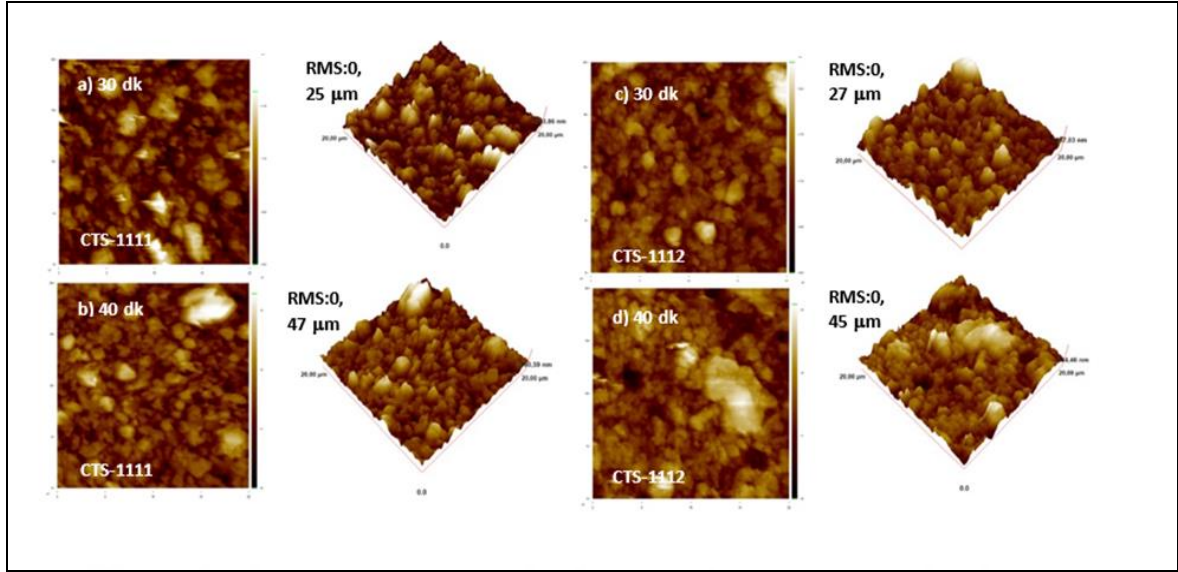
Şekil 4.3. SKC üzerine büyütülen (a), (b) CTS-1111 ve (c), (d) CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin EDX spektrumu

Çizelge 4.2. SKC üzerine büyütülen CT öncü ve sülfürize edilmiş CTS filmlerin EDX analizinden elde edilen elementel bileşimler (%) ve hesaplanan bileşim oranları

Numune	Atomik oran (%)			Bileşimsel oran (%)
	S	Cu	Sn	Cu/Sn
CTS-1111_30 dk	29,82	23,84	46,34	0,51
CTS-1111_40 dk	29,14	27,10	43,76	0,62
CTS-1112_30 dk	28,37	27,46	44,17	0,62
CTS-1112_40 dk	28,58	25,77	45,65	0,56

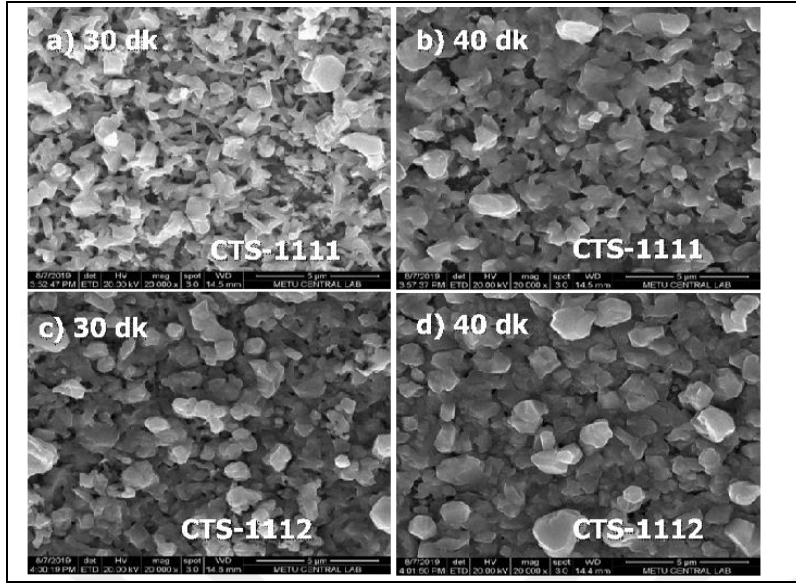
Morfolojik analizler

CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilen filmlerinin 2B ve 3B AFM görüntüleri, Şekil 4.4'te görülmektedir. Filmlerin yüzey morfolojisi, 20µmx20µm yüzey alanında, oda sıcaklığında dinamik mod taraması yapılarak bulundu. Her filme ait yüzey pürüzlülüğü RMS değerleri, Şekil 4.4 üzerinde verildi. Filmlerin yüzey pürüzlülüğü (RMS) değerlerinin, sülfürizasyon süresinin artmasıyla arttığı gözlemlendi. RMS değerlerindeki artış, tanecik boyutlarının büyümesi ile ilişkilendirildi.



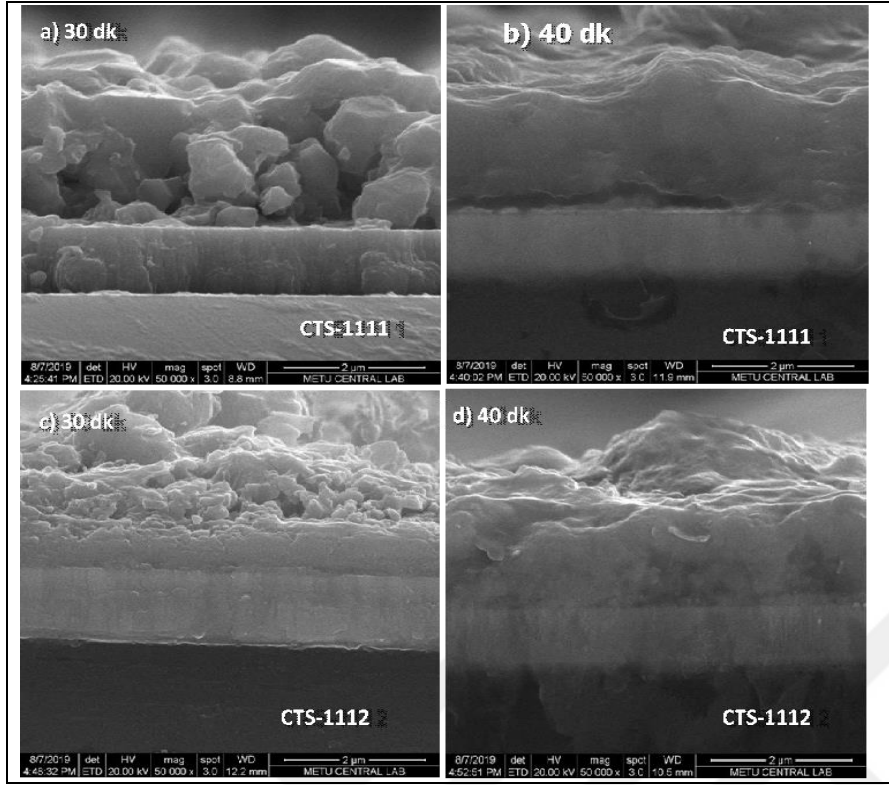
Şekil 4.4. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen (a), (b) CTS-1111 ve (c), (d) CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin 2B ve 3B AFM görüntüleri

Mo kaplı SKC üzerine biriktirilen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin SEM yüzey ve kesitsel fotoğrafları Şekil 4.5’de verildi. Her iki film için de sülfürizasyon süresi arttıkça kristallenmenin iyileştiği açıkça görülmektedir. CTS-1111 ve CTS-1112 numunelerinin öncü film yapıları düşünüldüğünde, sandviç yapıda oluşturulan CTS-1112 numunesinin daha homojen bir yüzeye sahip olduğu, daha sıkı paketlenildiği ve kristal kalitesinin daha iyi olduğu görülmektedir. CTS-1111 numunesinin, özellikle 30 dk sulfurize edilen filminin çok fazla gözenekli bir yapıya sahip olduğu dikkat çekmektedir. Bu bağlamda, öncü filmlerin sandviç yapıda oluşturulmasının daha uygun olduğu sonucuna varılmıştır. Her iki numune, sülfürizasyon süresi bakımından değerlendirildiğinde, süre artışı ile tanecik boyutunun da gözle görülür şekilde arttığı belirlenmiştir.



Şekil 4.5. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin yüzey SEM görüntüleri (büyütme x20k)

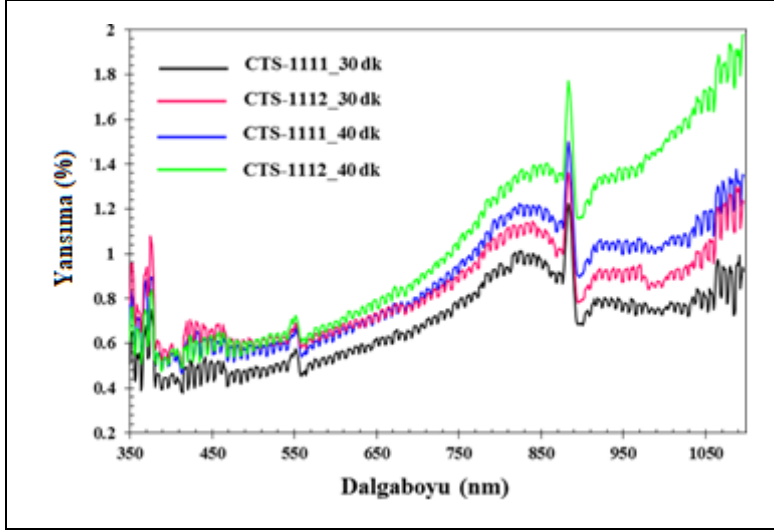
CTS-1111 ve CTS-1112 numunelerinin SEM kesit fotoğrafları, Şekil 4.6’da verildi. SEM kesit fotoğrafları incelendiğinde, sülfürizasyonun soğurucu katmanın en dibine kadar gerçekleştiği belirlendi. Bu durumda, sülfürizasyon sürecinin 30 dk ve üzeri değer olarak seçilmesinin doğru bir karar olduğu söylenebilir. Kesit fotoğraflarında görüldüğü gibi, filmler mikron mertebesinde, kesintisiz çok iri taneciklerden oluşmuştur. Filmlerin kesitlerinde açıklıklar ve boşluklar görülmemektedir. Ayrıca, CTS filmlerin Mo katmana çok iyi adezyon gösterdiği de dikkat çekmektedir.



Şekil 4.6. Mo kaplı SKC üzerine büyütülen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin kesitsel SEM görüntüleri (büyütme x50k)

Optik analizler

Şekil 4.7, CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş filmlerinin yansıma spektrumunu göstermektedir. Tüm filmlerin oldukça düşük, 350-1100 nm dalga boyu aralığında %5'in altında optik yansıtıcılık özelliğine sahip olduğu gözlemlendi. Filmler arasında, en düşük yansıma gösteren numunenin CTS-1111'in 30 dk sülfürize edilen filmi olduğu belirlendi.

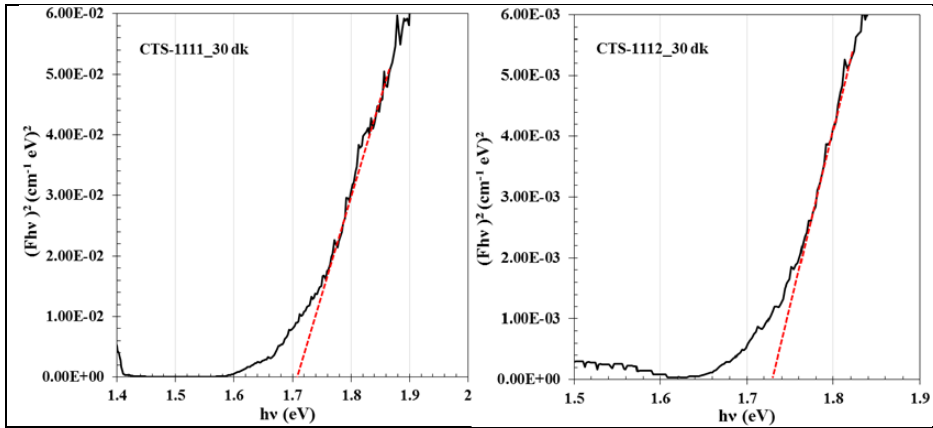


Şekil 4.7. CTS filmlerin yansımaya spektrumları

Filmlerin optik bant aralığını hesaplamak için Kubelka-Munk (K-M ya da F(R)) metodu uygulandı. Kubelka-Munk metodu aşağıdaki eşitlikte verilmiştir (Hossain, vd., 2019):

$$F(R) = (1-R)^2 / 2R \quad (4.2)$$

Burada, R yansımaya, h Planck sabiti ve v foton frekansıdır. Modifiye edilmiş Kubelka-Munk fonksiyonu, F(R) fonksiyonu ve enerji (hv) çarpımı ile elde edilebilir. Bu denklemin, enerjinin (hv) bir fonksiyonu olarak çizilmesi ve eğrinin lineer bölgesine teğet doğrunun yatay eksenini kestiği nokta bant aralığı olarak belirlenir. Enerjiye karşılık $(F(R) \cdot hv)^2$ 'nin grafiği Şekil 4.8'de verilmiştir. 30 dk sülfürize edilen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin bant aralığı, sırasıyla, 1,71 eV ve 1,73 eV olarak belirlendi.



Şekil 4.8. Filmlerin bant aralıklarının belirlenmesi için Kubelka-Munk fonksiyonunun grafiği

Elektriksel analizler

CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin SKC altlık üzerine büyütülen filmlerinin, Hall etkisi ölçümü ile belirlenen öz direnç, mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu değerleri, Çizelge 4.5'te verildi.

Çizelge 4.3. SKC altlıklar üzerine biriktirilen CTS-1111 ve CTS-1112 kodlu numunelerin 30 dk ve 40 dk sülfürize edilmiş CTS filmlerinin elektriksel özellikleri

Numune	Özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Mobilite ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	Taşıyıcı yoğunluğu ($1/\text{cm}^3$)	İletkenlik tipi
CTS-1111_30 dk	1,03E-02	0,50E+00	1,22E+21	p
CTS-1111_40 dk	1,19E-02	0,81E+00	6,49E+20	p
CTS-1112_30 dk	6,50E-01	3,62E+00	2,66E+18	p
CTS1112_40 dk	3,61E-03	0,17E-01	1,01E+22	p

4.3. SnS Filmlerin Karakterizasyonları

Bu kısımda, Çizelge 3.4 ve Çizelge 3.5'de biriktirme parametreleri verilen, SKC ve silikon altlıklar üzerine biriktirilen CTS-1455 ve CTS-1457 kodlu numunelerin karakterizasyon sonuçları verildi.

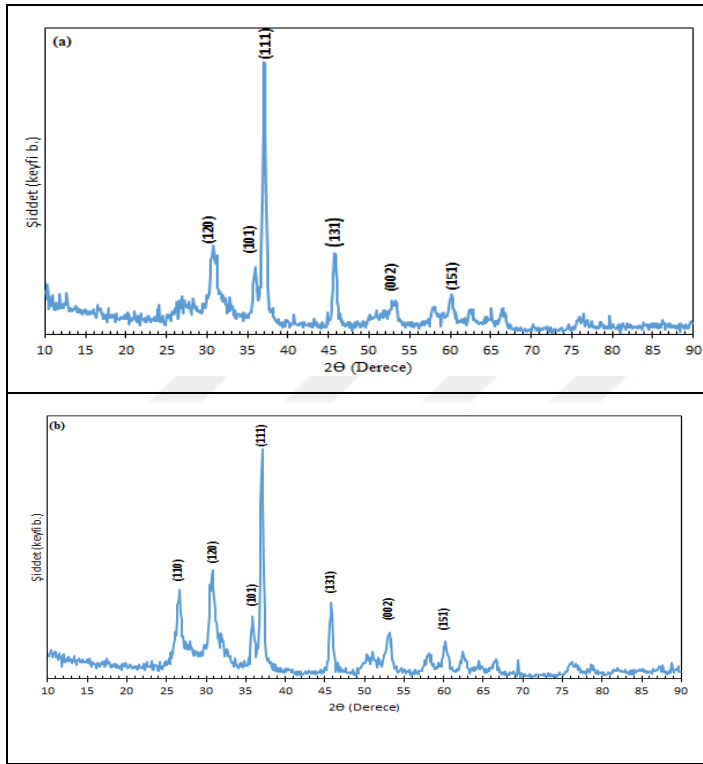
CTS-1455 ve CTS-1457 kodlu numunelerin karakterizasyonları

Çizelge 3.9 ve Çizelge 3.10'da büyütme parametreleri verilen CTS-1455 ve CTS-1457 kodlu numunelerin yapısal ve optik karakterizasyonlarının sonuçları aşağıda verilmektedir:

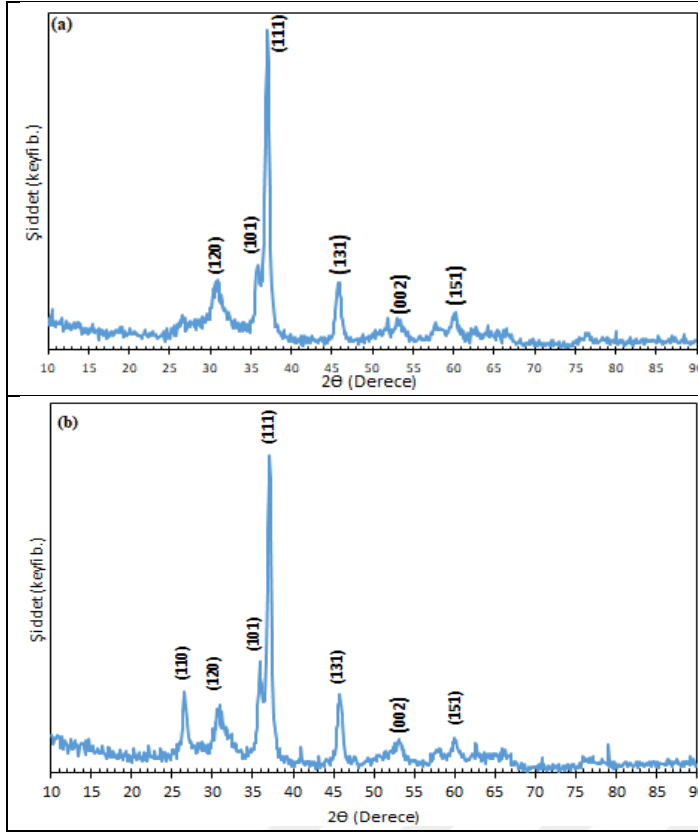
Yapısal analizler

SKC ve silikon üzerine biriktirilen CTS-1455 ve CTS-1457 kodlu numunelerin XRD desenleri, Şekil 4.9 ve Şekil 4.10'da verildi. CTS1455 ve CT1457 kodlu numunelerin hepsinin ortorombik kristal yapıda (JCPDS kart no: 00-039-0354) olduğu ve (111) tercih edilen büyüme düzleminin de büyüdüğü XRD spektrumlarında görülmektedir (bakınız Şekil 4.26 ve Şekil 4.27). Bu pik (111) ile ilgili kırınım açıları, SKC ve silikon üzerine kaplanmış filmler için sırasıyla $2\theta = 36,9^\circ$ ve $36,8^\circ$ 'dir. Şekil 4.26 (a)'da bu faza bağlı diğer pikler spektrumda yüksek yoğunlukta mevcuttu ve $2\theta = 45,90^\circ$; $30,80^\circ$; $35,80^\circ$; $60,69^\circ$ ve $53,55^\circ$ 'de

yer aldı. Bu tepe noktaları, (JCPDS kart no. 00-039-0354)'e göre ortorombik kalay sülfürün sırasıyla kırınım düzlemlerine (131), (120), (101), (151), (002) karşılık gelir. Şekil 4.27 (b)'de, bu faza bağlı diğer pikler spektrumda yüksek yoğunlukta mevcuttu ve $2\theta = 30,50^\circ$; $45,90^\circ$; $26,40^\circ$; $53,55^\circ$ ve $60,69^\circ$ 'de yer aldı. Bu pikler, (JCPDS kart no. 00-039-0354)'e göre ortorombik kalay sülfürün sırasıyla kırınım düzlemlerine (120), (131), (110), (002), (151)'e iyi karşılık gelmiştir. (110) piki SLG üzerine büyütülen filmde piklere ek olarak gözlemlenmiş ve tüm piklerde kayma olduğu belirlenmiştir. Bu ek tepeler ve kaymalar, SKC'nin amorf olması ve silikonun büyütülen filmlerin kristal yapısını etkileyen kristal bir yapıya sahip olması nedeniyledir.



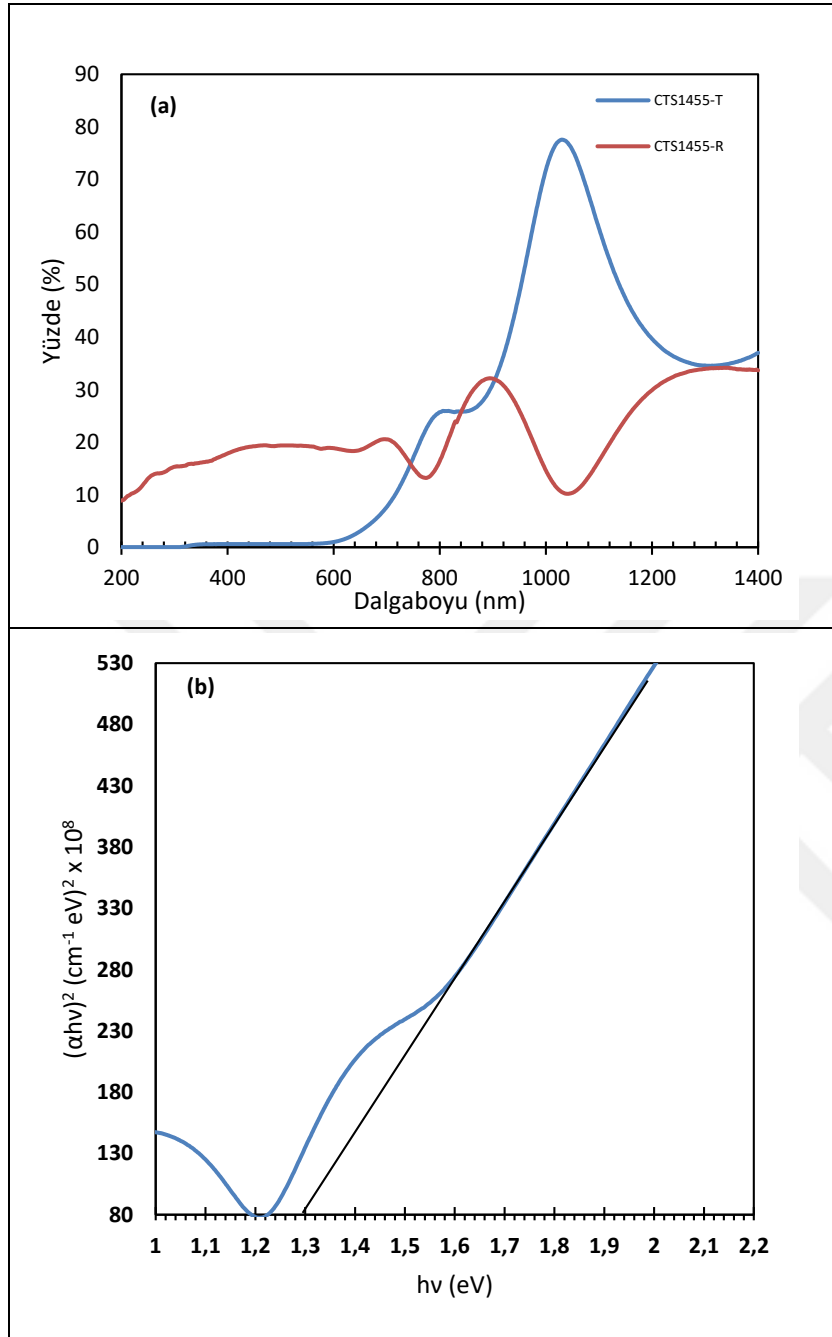
Şekil 4.9. SKC (a) ve silikon (b) üzerine büyütülen CTS-1455 kodlu numunenin XRD desenleri



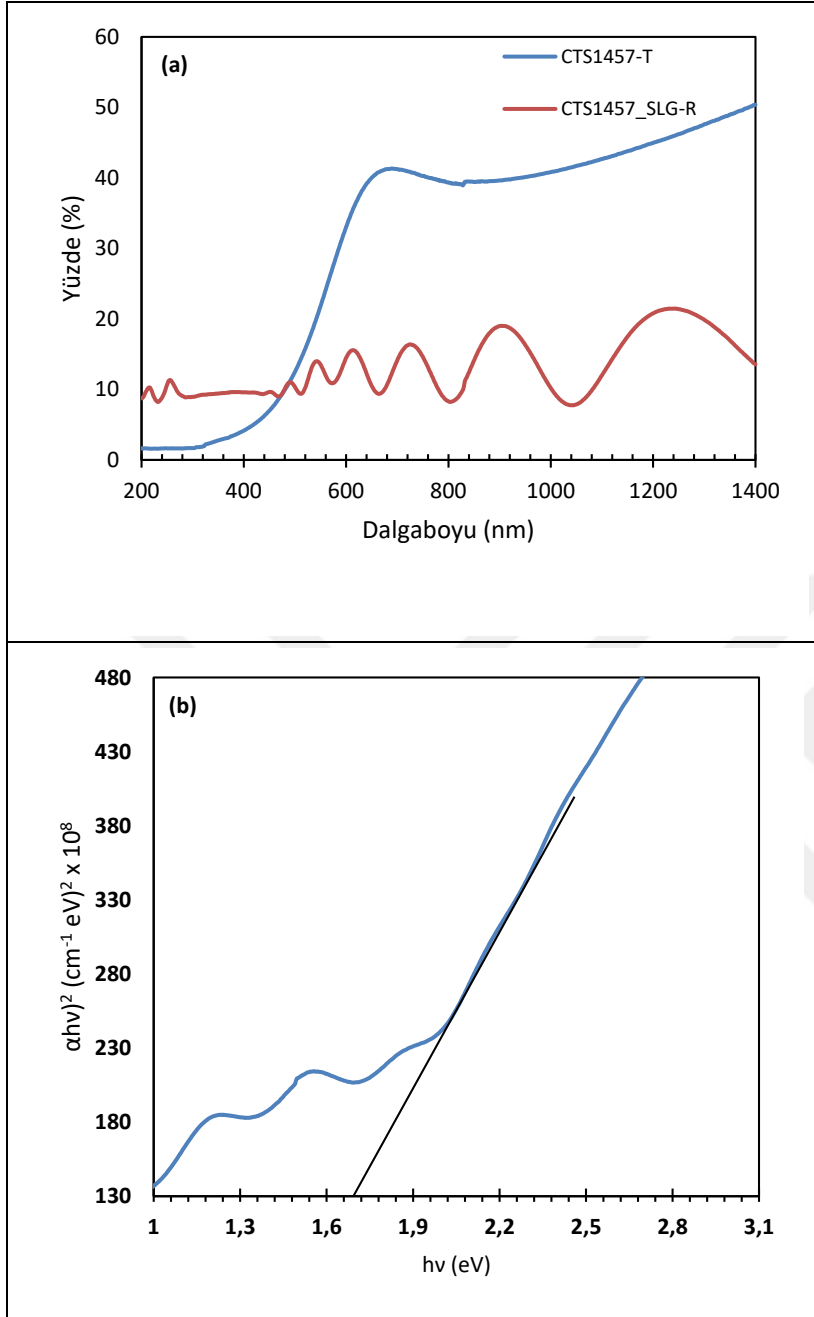
Şekil 4.10. SKC (a) ve silikon (b) üzerine büyütülen CTS-1457 kodlu numunenin XRD desenleri

Optik analizler

SLG altlık üzerine biriktirilen CTS1455 ve CTS1457 kodlu numunelerin UV-Vis bölgesindeki Tauc grafiği ve optik geçirgenlik-yansıtıcılık sonuçları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12’de verilmiştir.



Şekil 4.11. CTS-1455 kodlu numuneye filmlerine ait geçirgenlik ve yansıma spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin (b) enerjiye karşılık değişim grafiği



Şekil 4.12. CTS-1457 kodlu numuneye ait geçirgenlik ve yansıtma spektrumu (a) ve $(\alpha h\nu)^2$ 'nin (b) enerjiye karşılık değişim grafiği

Soğurma katsayısı (α) aşağıdaki eşitlik tarafından hesaplandı:

$$T = (1 - R)e^{-\alpha d} \quad (3.7)$$

Burada R yansıtıcılık, d kalınlık ve T geçirgenliği temsil etmektedir (Yue, vd., 2009). SnS filminin kalınlığı (d) yaklaşık olarak 280 nm olarak ölçüldü. Sonra enerji bant aralığı E_g hesaplandı. Tauc grafiği aşağıdaki denklemlerle hesaplandı (Patel, vd., 2013):

$$hv\alpha^{\frac{1}{n}} = A(hv - E_g) \quad (3.8)$$

Burada α soğurma katsayısı, h Planck sabiti, v foton frekansı, E_g bant aralığı, A sabit ve n ışıma geçişinin doğasıdır. Enerji bant aralığı CTS1455 için 1,3 eV, CTS1457 için 1,7 eV olarak belirlenmiş ve bu değerin daha önceki çalışmalarla uyumlu olduğu görülmüştür (Javed, vd., 2020; Marquez, vd., 2021).

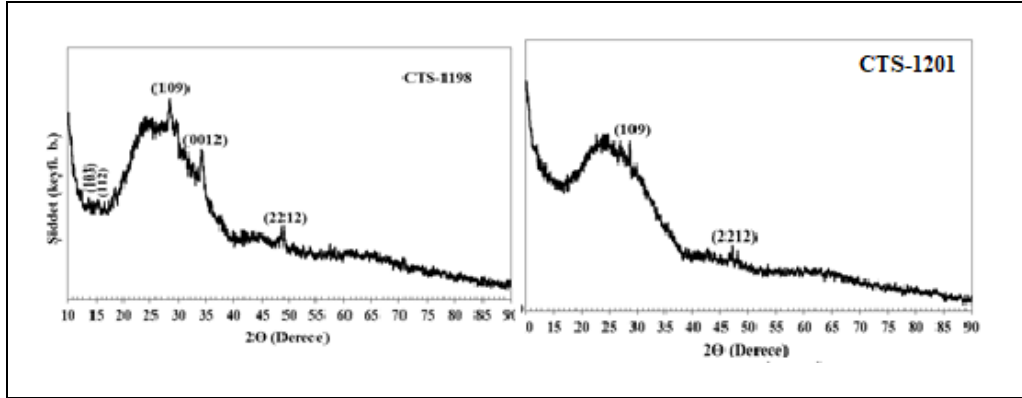
Şekil 4.11. (a) ve Şekil 4.12. (a)'da kalay sülfür ince filmlerin geçirgenlik spektrumu, daha yüksek dalga boylarında (>1000 nm) güçlü bir girişim zirvesine ve 1000 nm'lik kritik dalga boyu olarak kabul edilen daha düşük dalga boylarında geçirgenlikte keskin bir düşüşe sahiptir. Ve dalga boyu 1000 nm'den büyük olduğunda geçirgenlik yaklaşık %75'ten daha büyüktür. Filmlerin geçirgenliğindeki bu keskin düşüş, ince filmlerde tek fazın varlığı ile ilgilidir. Kalay sülfür filmlerin geçirgenliği 1000 nm'nin altında dalga boyunun azalmasıyla katlanarak azalır. Burada, optik sonuçlar daha önceki çalışma yue vd. tarafından yapılan çalışmalarla ile iyi bir uyum içindedir (Yue, vd., 2009).

4.4. In₂S₃ Tampon Katmanın Karakterizasyonları

Bu kısımda, Çizelge 3.6'da biriktirme parametreleri verilen, SKC altlıklar üzerine biriktirilen CTS-1198 ve CTS-1201 kodlu numunelerin yapılan karakterizasyon sonuçları verildi.

Yapısal analizler

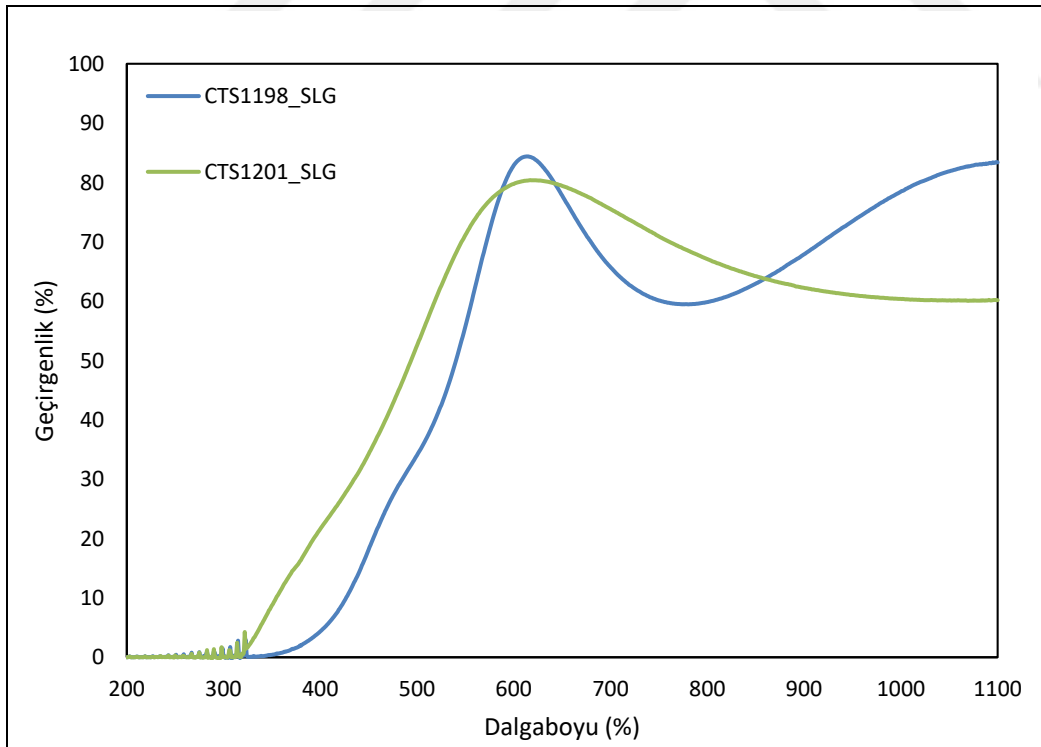
SKC altlık üzerine farklı kalınlıklarda ve farklı çalışma basınçlarında biriktirilen In₂S₃ filmlerden bazılarının XRD analizi sonucu elde edilen desenleri Şekil 4.13'de verildi. Filmlerin XRD desenlerinde (103), (112), (109), (206), (0012), (309) ve (2212) düzlemlerinde, sırasıyla, $2\theta \sim 14^\circ$ de, $2\theta \sim 17^\circ$ de, $2\theta \sim 27^\circ$ de, $2\theta \sim 27^\circ$ de, $2\theta \sim 28^\circ$ de, $2\theta \sim 43^\circ$ de ve $2\theta \sim 47^\circ$ de verdiği kırınım pikleri, tetragonal β -In₂S₃ fazına atfedildi (JPDS kart no:73-1366 ve 25-390).



Şekil 4.13. SKC üzerine büyütülen In_2S_3 filmlerinin XRD desenleri

Optik analizler

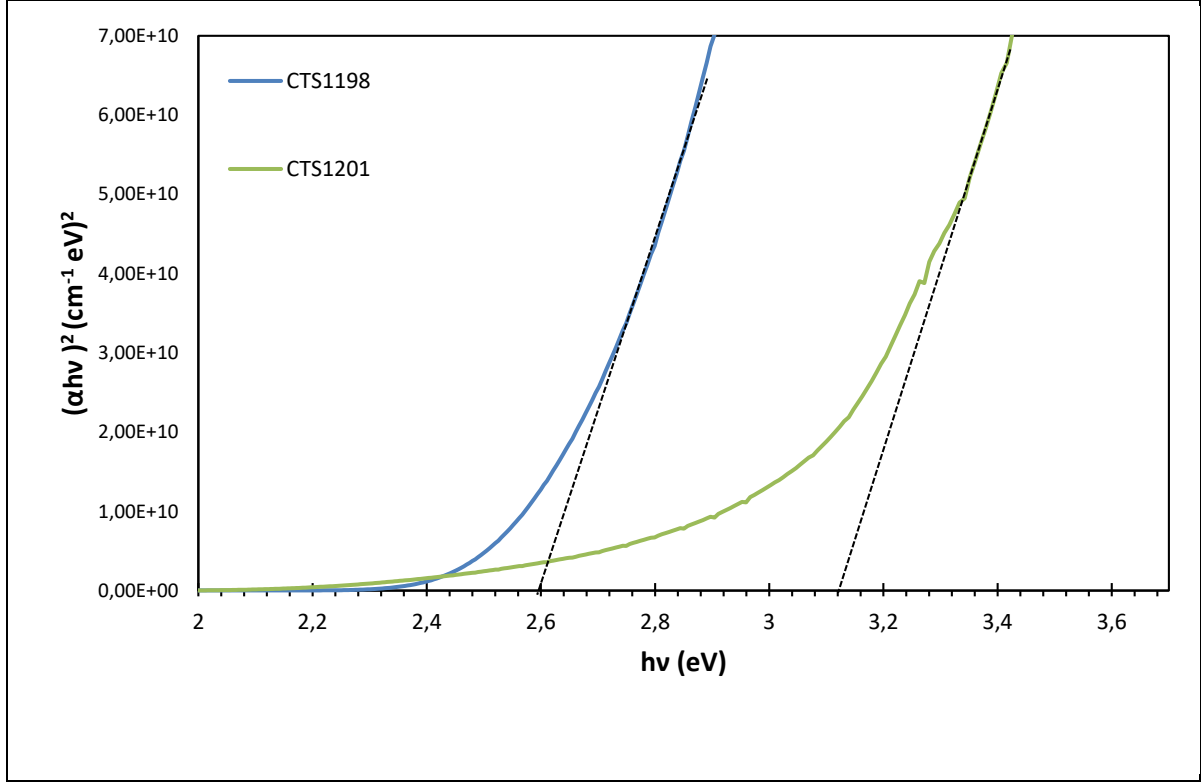
Şekil 4.14, In_2S_3 filmlere ait optik geçirgenlik grafiği görülmektedir. SKC altlık üzerine biriktirilmiş olan filmlerden CTS-1201 kodlu numunenin, görünür bölgede ortalama %50,10 değerinde en yüksek geçirgenlik gösteren numune olduğu belirlendi.



Şekil 4.14. In_2S_3 filmlerin dalga boyuna karşılık optik geçirgenlik grafiği

Şekil 4.15’de, büyütülen In_2S_3 filmlere ait $(\alpha h\nu)^2$ ’nin $h\nu$ enerjisine karşılık değişim grafiği görülmektedir. In_2S_3 filmlerin UV-Vis spektrum analizi sonucu elde edilen geçirim

değerlerinden yararlanılarak bant aralıkları hesaplandı. CTS-1198 ve CTS-1201 kodlu numunelerinin bant aralıklarının, sırasıyla, 2,6 eV; 3,11 eV olduğu bulundu. In_2S_3 filmlerin hesaplanan bant aralığı değerlerinin literatürde rapor edilen çalışmalarla uyumlu olduğu görüldü (Soni, vd., 2019).



Şekil 4.15. In_2S_3 filmlerin ait $(\alpha hv)^2$ 'nin enerjiye karşılık değişim grafiği

4.5. CTS Güneş Hücrelerinin Elektriksel Karakterizasyonları

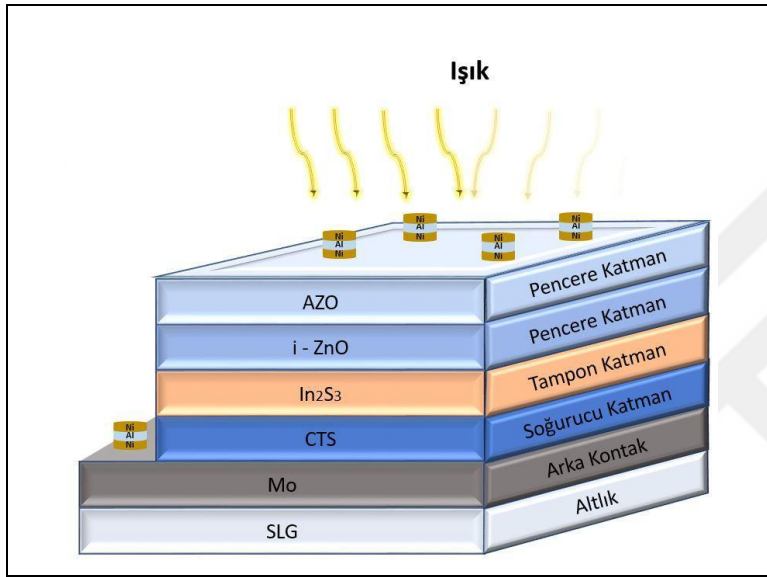
Çalışmamızın bu kısmında geliştirilen bir Cu_2SnS_3 (CTS) soğurucu katman ve In_2S_3 tampon katmanının tavlanması ile CTS 1112- 40 dk kodlu ince film güneş hücresi yapısı incelendi. Bu ince film güneş hücresinin seçimi önceki bölümlerde yapmış olduğumuz çalışmalarda diğer yapılara göre daha iyi olduğu için gerçekleştirildi.

SKC/Mo yapısı üzerine oluşturulan Cu_2SnS_3 soğurucu katman, In_2S_3 tampon katman, i-ZnO ve AZO pencere katmanları olarak üretilen CTS güneş hücrelerinde Ni/Al/Ni metal kontaktları hem arka Mo üzerine hem de ön AZO üzerine biriktirildi. Ni/Al/Ni yapısında kontak yapılmasının sebebi oksidasyonu azaltıp, Al_2O_3 katmanın oluşumunu azaltmaktır

(Zoppi, vd., 2009). Oluşturulan bu yapıların bütün özellikleri ve kaplama detayları önceki bölümlerde anlatılmıştır.

CTS 1112-40 dk kodlu ince film güneş hücresi

CTS 1112-40 dk sülfidasyon süresine sahip metalizasyonu tamamlanmış ince film güneş hücresinin yapısal şeması Şekil 4.16'te ve görseli Resim 4.1'de verilmiştir.

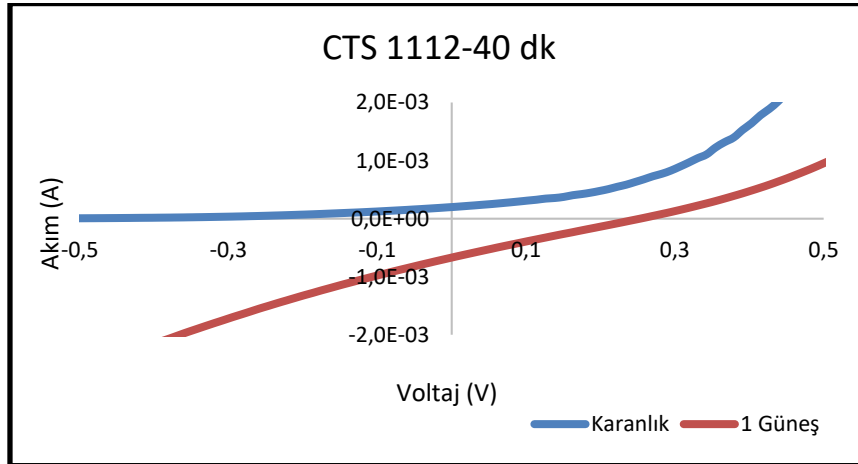


Şekil 4.16. CTS 1112-40 dk kodlu ince film güneş hücresi aygıt yapısı



Resim 4.1. CTS 1112-40 dk kodlu ince film güneş hücresinin görseli

CTS 1112-40 dk sülfidasyon süresine sahip metalizasyonu tamamlanmış ince film güneş hücresinin karanlık ve AM1.5 standardında 1 güneş altındaki alınan ölçümü Şekil 4.17’de verilmiştir. Güç dönüşüm verim değeri yaklaşık %1,30 olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.17. CTS 1112-40 dk ince film güneş hücresinin I-V grafiği

CTS 1112-40 dk kodlu ince film güneş hücresinin elektriksel çıktı parametreleri Çizelge 4.4’te verilmiştir.

Çizelge 4.4. CTS1112-40 dk ince film güneş hücresinin karanlık ve 1 güneş altındaki verim değerleri

Isc (mA)	Voc (V)	Im (mA)	Vm (V)	FF	Ac (cm ²)	n (%)
0,6500	0,2465	0,3245	0,1265	0,2562	0,0314	1,3073

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, Ni/Al/Ni/Al:ZnO/i:ZnO/In₂S₃/CTS/Mo/SKC aygıt yapısına sahip Cu₂SnS₃ bazlı ince film güneş hücreleri geliştirildi. Güneş hücresini oluşturan her bir katmanın yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri detaylı bir şekilde incelenerek optimizasyon çalışmaları yapıldı. Güneş hücresini oluşturan soğurucu tabaka farklı yöntem ve tekniklerle elde edilerek hücre performansı üzerine etkileri incelendi. Soğurucu katmanın öncü filminin oluşturulmasında, Cu, Sn hedef malzemelerinin hepsinin aynı anda biriktirildiği eş-püskürtme Sn ve Cu metalik hedef malzemelerinin sıralı bir yığını şeklinde biriktirildiği püskürtme teknikleri kullanıldı. Öncü film oluşturulurken Sn ve Cu katmanları farklı sıralarda oluşturularak soğurucu katmanın kalitesine etkisi araştırıldı. Öncü filmin oluşturulmasından sonra sülfürizasyon sürecinin soğurucu filmin özellikleri üzerine etkileri araştırıldı. Bu amaçla, sülfürizasyon işleminin gerçekleştiği ortamın basıncı, kullanılan toz S miktarı, sülfürizasyon süresi gibi bazı değişkenlere bağlı olarak CTS filmin kalitesi iyileştirilmeye çalışıldı. Sülfürizasyon süresi olarak 10 dk, 20 dk, 30 dk, 40 dk ve 60 dk olarak farklı sürelerin sülfürizasyon sonucu oluşan yapıya etkisi araştırıldı. Farklı sülfürizasyon sürelerin denenmesinden sonra 30 dk ve 40 dk sülfürizasyonu yapılan numunelerin güneş hücresi fabrikasyonu yapılmasına SEM-cross section görüntüleri incelenerek belirlendi. Sülfürizasyon süreci sonrasında oluşan ikincil fazlar, Raman spektroskopisi analizi ile belirlenerek değerlendirildi.

$1,15 \times 10^{-4}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$) dirence sahip ve SKC altlığı iyi bir yapışma gösteren Mo arka kontak katmanları oluşturuldu. Bu değerlerin güneş hücre uygulamaları için arka kontak kullanımına uygun elektriksel özelliklere sahip olduğu görüldü.

Eş-püskürtme yöntemi ile Cu ve Sn hedef malzemeleri kullanılarak $\sim 0,7$ μm CT öncü film biriktirildi ve iki bölgeli difüzyon fırının tek bölgesinde ve grafit kutu içerisinde 550 $^{\circ}\text{C}$ 'de sülfürizasyon işlemi gerçekleştirildi. $1-2$ μm kalınlığında polikristal p-tipi CTS soğurucusu elde edildi.

Sıralı bir yığın şeklinde biriktirilen CTS soğurucu katmanın sülfürizasyon süreci, sülfürizasyonun yapıldığı kuvarz tüpün alanı küçültülerek grafit kutu içerisinde gerçekleştirildi.

Üretilen CTS soğurucu filmlerin yapısal ve morfolojik analizlerinden elde edilen sonuçlara göre, hali hazırda oldukça iyi kalitede filmlerin elde edildiği ortaya çıkmıştı.

Genel olarak, kalay sülfür filmlerinin X-ışını kırınımı çalışmalarında, (111) düzlemi boyunca tercihli yönelimli ortorombik kristal yapıya sahip doğada bulunan varlıklar olarak polikristaldir. Silikon üzerindeki SnS ince filmler, bu filmlerin xrd desenleri dikkate alındığında SKC (SLG) üzerindeki SnS ince filmlere göre daha kaliteli bir yapıya sahiptir. SnS filmlerinin optik doğrudan enerji bant aralığı 1.3 eV idi. Sonuç olarak, elde edilen sonuçlar, biriken SnS filmlerinin SnS ince film güneş hücreleri için soğurucu tabaka olarak kullanılabileceğini göstermektedir.

RF magnetron püskürtme yöntemi ile 150 °C sıcaklıkta biriktirilen filmlerin, örgü yapısının β -In₂S₃ tetragonal fazda olduğu bulunmuştur. UV-Vis spektroskopi analizinin sonuçlarından, 2,6 eV ve 3,11 eV aralığında bant aralığı değerlerine sahip olan In₂S₃ ince filmlerin, bant aralığı bakımından ince film fotovoltaiik uygulamalarında tampon tabaka olarak kullanıma uygun olduğu sonucuna varıldı.

i:ZnO ve Al:ZnO'dan oluşan pencere katmanların kalınlık optimizasyonları yapıldı ve CTS güneş hücresi için pencere katmanı olabilecek nitelikte filmler üretildi. Ni/Al/Ni metal ön kontak ızgaraların kalınlık optimizasyon çalışmaları yapıldı. Dairesel nokta ve ızgara şeklinde iki farklı şekilde kontaklar oluşturuldu. Yapılan akım-gerilim ölçümleri ile soğurucu katmanı, eş-püskürtme tekniği ile büyütülen güneş hücrelerinin AM1.5 güneş ışınımı (100 mW/cm²) altında enerji dönüşüm verimlilik değeri %1,30 olarak elde edildi.

Yapılan bu çalışma, tabiatta bol bulunan ve toksik made içermeyen Cu₂SnS₃ soğurucu filmlerinin In₂S₃ tampon katmanı ile birlikte ince film güneş hücrelerinin gelişiminde önemli rol alabileceğini göstermektedir.

KAYNAKLAR

- Adelifard, M., Mohagheghi, M. M. B. and Eshghi, H. (2012). Preparation and characterization of Cu_2SnS_3 ternary semiconductor nanostructures via the spray pyrolysis technique for photovoltaic applications. *Physica Scripta*, 85(3), 035603, 1-6.
- Ahmadi, M., Pramana, S. S., Batabyal, S. K., Boothroyd, C., Mhaisalkar, S. G. and Lam, Y. M. (2013). Synthesis of Cu_2SnSe_3 Nanocrystals for Solution Processable Photovoltaic Cells. *Inorganic Chemistry*, 52(4), 1722–1728.
- Alford, T. L., Feldman, L. C. and Mayer, J. W. (2007). *Fundamentals of nanoscale film analysis*. (1st edition). Springer Science & Business Media. New York, United States of America. 277-279.
- Altay, M. (2012). *Nano-Boyutlu Farklı Yapıların Morfolojik, Elektronik ve Optik Özellikler*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 12-14.
- Arepalli, V. K., Shin, Y. and Kim, J. (2019). Photovoltaic behavior of the room temperature grown RF-Sputtered SnS thin films. *Optical Materials*, 88, 594-600.
- Assili, K., Selmi, W., Alouani, K. and Vilanova, X. (2019). Computational study and characteristics of In_2S_3 thin films: effects of substrate nature and deposition temperature. *Semiconductor Science and Technology*. 34(4), 045006.
- Avellaneda, D., Nair, M. T. S. and Nair, P. K. (2010). Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 Thin Films via Chemical Deposition for Photovoltaic Application. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), D346–D352.
- Babu, G. S., Kumar, Y. B. K., Reddy, Y. B. K. and Raja, V. S. (2006). Growth and characterization of Cu_2SnSe_3 thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 96(2–3), 442-446.
- Baran, V. (2020). *Ga Katkılı Ge Tek Kristallerinin Czochralski Tekniği ile Büyütülmesi ve pn-Eklem Ge Dilim Geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 47.
- Bao, W. and Ichimura, M. (2015). Influence of secondary phases in kesterite- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ absorber material based on the first principles calculation. *International Journal of Photoenergy*. 592079, 1-6.
- Barkhouse, D. A. R., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K. and Mitzi, D. B. (2011). Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})$ solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research & Applications*. 20(1), 6-11.
- Barkhouse, D. A. R., Haight, R., Sakai, N., Hiroi, H., Sugimoto, H. and Mitzi, D. B. (2012). Cd-free buffer layer materials on $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{SxSe}_{1-x})$ (4): band alignments with ZnO , ZnS , and In_2S_3 . *Applied Physics Letters*. 100, 193904.

- Berg, D. M., Djemour, R., Guetay, L., Zoppi, G., Siebentritt, S. and Dale, P. J. (2012). Thin film solar cells based on the ternary compound Cu_2SnS_3 . *Thin Solid Films*, 520 (19), 6291–6294.
- Bouaziz, M., Amlouk, M. and Belgacem. S. (2009). Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 sprayed thin films. *Thin Solid Films*, 517(7), 2527–2530.
- Bouaziz, M., Ouerfelli, J., Srivastava, S. K., Bernede, J. C. and Amlouk, M. (2011). Growth of Cu_2SnS_3 thin films by solid reaction under sulphur atmosphere. *Vacuum*, 85(8), 783–786.
- Brouwer, P. (2010). *Theory of XRF*. (3rd edition). The Netherlands: PANalytical B.V., Almelo, 9-16.
- Chantana, J., Tai, K., Hayashi, H., Nishimura, T., Kawano, Y., Minemoto, T. (2020). Investigation of carrier recombination of Na-doped Cu_2SnS_3 solar cell for its improved conversion efficiency of 5.1%. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 206, 110261.
- Chen, Q., Dou, X., Ni, Y. and Cheng, S., and Zhuang, S. (2012). Study and enhance the photovoltaic properties of narrow-bandgap Cu_2SnS_3 solar cell by p-n junction interface modification. *Journal of Colloid and Interface Science*. 376, 327–330.
- Chen, Y. H. and Shei, S. C. (2015). *Synthesis and selenization of Cu_2SnSe_3 nanocrystals by a novel solution method*. International Symposium on Next-Generation Electronics (ISNE). 1–3.
- Chetty, R., Prem Kumar, D. S., Falmbigl, M., Rogl, P., You, S. W., Kim, I. H. and Mallik, R. C. (2014). Thermoelectric properties of Indium doped Cu_2GeSe_3 . *Intermetallics*. 54, 1-6.
- Cherepin, V. (1987). Secondary ion mass spectroscopy of solid surfaces. (1st Edition). CRC Press. London. 1-5.
- Chierchia, R., Pigna, F., Valentini, M., Malerba, C., Salza, E., Mangiapane, P., Polichetti, T. and Mittiga, A., (2015). Cu_2SnS_3 based solar cell with 3% efficiency. *Physica Status Solidi C*. 13(1), 35–39.
- Chino, K., Koike, J., Eguchi, S., Araki, H., Nakamura, R., Jimbo, K. and Katagiri, H. (2012). Preparation of Cu_2SnS_3 Thin Films by Sulfurization of Cu/Sn Stacked Precursors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 51, 10NC35.
- Choi, S. G., Kang, J., Li, J., Haneef, H., Podraza, N. J., Beall, C., Wei, S. H., Christensen, S. T. and Repins, I. L. (2015). Optical function spectra and bandgap energy of Cu_2SnSe_3 . *Applied Physics Letters*, 106(4), 2–7.
- Dahman, H., Rabaoui, S., Alyamani, A. and El Mir, L. (2014). Structural, morphological, and optical properties of Cu_2SnS_3 thin film synthesized by spin coating technique. *Vacuum*. 101, 208–211.

- Das, S., Mandal, K. C. and Bhattacharya, R. N. (2016). Earth-abundant $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe) solar cells. *Springer Series in Materials Science, Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells*, 218, 25-74.
- Delbos, S. (2012). Kesterite thin films for photovoltaics: A review. *European Physical Journal Photovoltaics*. 35004(3), 1-13.
- Echlin, P. (2009). *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. (1st Edition). New York: Springer Science and Business Media, 1-3.
- Emrani, A., Vasekar, P., and Westgate, C. R. (2013). Effects of sulfurization temperature on CZTS thin film solar cell performances. *Solar Energy*. 98, 335-340.
- Fan, J., Liu, H., Shi, X., Bai, S., Shi, X. and Chen, L. (2013). Investigation of thermoelectric properties of $\text{Cu}_2\text{GaxSn}_{1-x}\text{Se}_3$ diamond-like compounds by hot pressing and spark plasma sintering. *Acta Materialia*. 61(11), 4297-4304.
- Fernandes, P. A., Salome, P. M. P. and Cunha, A.F. da. (2010). A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 215403(43), 1-11.
- Fiechter, S., Martinez, M., Schmidt, G., Henrion, W. and Tomm, Y. (2003). Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu- Sn-S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 64(9-10), 1859–1862.
- Friedbacher, G., and Bubert, H. (2011). *Surface and Thin Film Analysis: A Compendium of Principles, Instrumentation, and Applications* (2nd Edition). John Wiley & Sons, Germany. 293-295.
- Galarza Gutiérrez, U., de Albor Aguilera, M. L., Hernández Vasquez, C., Flores Márquez, J.M., González Trujillo, M.A., Jiménez Olarte, D., Aguilar Hernández, J.R. and Remolina Millán, A. (2018). *Structural and Optoelectronic Properties of $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ Thin Films to be Applied on Cadmium Reduced Solar Cells*. *Physica Status Solidi (a)*. 215, 1700428. 1-6.
- Green, M. A., Dunlop, E. D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., and Hao, X. (2021). Solar cell efficiency tables (version 57), *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 29, 3-15.
- Guan, H., Shen, H., Gao, C. and He, X. (2013). Structural and optical properties of Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films by successive ionic layer adsorption and reaction. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 24. 1490-1493.
- Guan, P. W., Shang, S. L., Lindwall, G., Anderson, T. and Liu, Z. K. (2017). Phase stability of the Cu-Sn-S system and optimal growth conditions for earth-abundant Cu_2SnS_3 solar materials. *Solar Energy*. 155, 745-757.
- Hariskos, D., Ruckh, M., Rühle, U., Walter, T., Schock, H. W., Hedström, J., and Stolt, L. (1996). A novel cadmium free buffer layer for $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 41, 345-353.

- Hossain, E. S., Chelvanathan, P., Shahahmadi, S. A., Bais, B., Akhtaruzzaman, M., Tiong, S. K., Sopian, K. and Amin, N. (2019). Fabrication of Cu₂SnS₃ thin film solar cells by sulphurization of sequentially sputtered Sn/CuSn metallic stacked precursors. *Solar Energy*. 177, 262-273.
- Javed, A., Khan, N., Bashir, S., Ahmad, M., and Bashir, M. (2020). Thickness dependent structural, electrical and optical properties of cubic SnS thin films. *Materials Chemistry and Physics*. 246, 122831. 1-9.
- Jayakrishnan, R., John, T. T., Kartha, C. S., Vijayakumar, K. P., Jain, D., Chandra, L. S. S., and Ganesan, V. (2008). Do the grain boundaries of β -In₂S₃ thin films have a role in sub-band-gap photosensitivity to 632.8 nm? *Journal of Applied Physics*. 103(5), 053106, 1-7.
- Jayakrishnan, R., Sebastian, T., Sudha kartha, C. and Vijayakumar, K. P. (2012). Effect of defect bands in β -In₂S₃ thin films. *Journal of Applied Physics*. 111(9), 093714, 1-7.
- Jeyapoovan, T., Murugan, M., and Bovas, B. C. (2012, October). *Statistical analysis of surface roughness measurements using laser speckle images*. In 2012 World Congress on Information and Communication Technologies. IEEE. 378-382.
- Kim, K. M., Kim, S., Tampo, H., Shibata, H., Matsubara, K. and Niki, S. (2015). Narrow-bandgap Cu₂Sn_{1-x}GexSe₃ thin film solar cells. *Materials Letters*. 158, 205–207.
- Kim, K.M., Tampo, H., Shibata, H. and Niki, S. (2013). Growth and characterization of coevaporated Cu₂SnSe₃ thin films for photovoltaic applications. *Thin Solid Films*. 536, 111–114.
- Klug, H. P. and Alexander, L. E. (1974). *X-ray Diffraction Procedures*. (2nd Edition). New York: Wiley, 1-5.
- Koike, J., Chino, K., Aihara, N., Araki, H., Nakamura, R., Jimbo, K. and Katagiri, H. (2012). Cu₂SnS₃ thin-film solar cells from electroplated precursors. *Japanese Journal of Applied Physics*. 51(10S), 10NC34, 1-4.
- Koteeswara Reddy, N., Devika, M., and Gopal, E. S. R. (2015). Review on tin (II) sulfide (SnS) material: synthesis, properties, and applications. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*. 40(6), 359-398.
- Kuku, T. A. and Fakolujo, O. A. (1987). Photovoltaic characteristics of thin-films of Cu₂SnS₃. *Solar Energy Materials*. 16(1-3), 199–204.
- Kumar, B. H., and Kumar. MC S. 2020. On the conversion of amorphous In₂S₃ thin films to polycrystalline In₂S₃ and to In₂O₃ through thermal oxidation process. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 111, 104983, 1-11.
- Kumar, M., Dubey, A., Adhikari, N., Venkatesan S. and Qiao, Q. 2015. Strategic review of secondary phases, defects and defect-complexes in kesterite CZTS-Se solar cells. *Energy Environmental & Science*. 8 (11), 3134-3159.

- Kuo, D. H., Di Haung, W., Huang, Y. S., De Wu, J. and Lin, Y. J. (2010). Single-step sputtered Cu₂SnSe₃ films using the targets composed of Cu₂Se and SnSe₂. *Thin Solid Films*. 518(24), 7218–7221.
- Marcano, G., Rincon, C., De Chalbaud, L. M., Bracho, D. B. and Sanchez Perez, G. (2001). Crystal growth and structure, electrical, and optical characterization of the semiconductor Cu₂SnSe₃. *Journal of Applied Physics*, 90(4), 1847–1853.
- Márquez, I. G., Romano-Trujillo, R., Gracia-Jiménez, J. M., Galeazzi, R., Silva-González, N. R., García, G., Coyopol, A. and Morales, C. (2021). Cubic, orthorhombic and amorphous SnS thin films on flexible plastic substrates by CBD. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32, 15898-15906.
- Misoi, H., Tanui, J. and Wanjiru, P. (2021). Recent Advances in Coherent Anti-Stokes Raman Scattering of Carbon Dioxide for Combustion Diagnostic. (Article Review). *European Journal of Engineering and Technology Research*. 6(1), 42-47.
- Mughal, M. A., Engelken, R. and Sharma, R. (2015). Progress in indium (III) sulfide (In₂S₃) buffer layer deposition techniques for CIS, CIGS, and CdTe-based thin film solar cells. *Solar Energy*. 120, 131-146.
- Nakashima, M., Fujimoto, J., Yamaguchi, T. and Izaki, M. (2015). Cu₂SnS₃ thin-film solar cells fabricated by sulfurization from NaF/Cu/Sn stacked precursor. *Applied Physics Express*. 8 (4), 42303.
- Nehra, S. P., Chander, S., Sharma, A. and Dhaka, M. S. (2015). Effect of thermal annealing on physical properties of vacuum evaporated In₂S₃ buffer layer for eco-friendly photovoltaic applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*. 40, 26-34.
- Nomura, T., Maeda, T. and Wada, T. (2013). Preparation of Narrow Band-Gap Cu₂Sn(S,Se)₃ and Fabrication of Film by Non-Vacuum Process. *Japanese Journal of Applied Physics*. 52(4S), 04CR08, 1-5.
- Norako, M. E., Greaney, M. J. and Brutchey, R. L. (2012). Synthesis and Characterization of Wurtzite-Phase Copper Tin Selenide Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*, 134(1), 23–26.
- Palatnik, L. S., Koshkin, V. M., Galchinetskii, L. P., Kolesnikov, V. I. and Komnik, Y. F. (1962). Some properties of A₂IBIVX₃VI type semiconducting compounds. *Fizika Tverdogo Tela*. 4, 1–21.
- Pandey, A., Dalal, S., Dutta, S. and Dixit, A. (2021). Structural characterization of polycrystalline thin films by X-ray diffraction techniques. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 32, 1341-1368.
- Patel, M., Mukhopadhyay, I. and Ray, A. (2013). Annealing influence over structural and optical properties of sprayed SnS thin films. *Optical Materials*. 35(9), 1693-1699.
- Pazoki, M., Hagfeldt, A. and Edvinsson, T. (Eds.). (2019). *Characterization Techniques for Perovskite Solar Cell Materials*. (1st Edition). Elsevier. Amsterdam, Netherlands. 50.

- Peter, L. M. (2011). Towards sustainable photovoltaics: the search for new materials. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 369, 1840-1856.
- Pistor, P., Merino Alvarez, J. M., León, M., Di Michiel, M., Schorr, S., Klenk, R. and Lehmann, S. (2016). Structure reinvestigation of α -, β - and γ -In₂S₃. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 72(3), 410-415.
- Rajeshmon, V. G., Poornima, N., Sudha Kartha, C. and Vijayakumar, K. P. (2013). Modification of the optoelectronic properties of sprayed In₂S₃ thin films by indium diffusion for application as buffer layer in CZTS based solar cell. *Journal of alloys and compounds*. 553, 239-244.
- Reddy, V. R. M., Pallavolua, M. R., Guddeti, P. R., Gedia, S., Reddy, K. K. Y. B., Pejjaia, B., Kima, W. K., Kotteb, T. R. R. and Park, C. (2019). Review on Cu₂SnS₃, Cu₃SnS₄, and Cu₄SnS₄ thin films and their photovoltaic performance. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 76, 39-74.
- Revathi, N., Prathap, P., and Ramakrishna Reddy, K. T. (2008). Synthesis and physical behaviour of In₂S₃ films. *Applied Surface Science*. 254(16), 5291-5298.
- Rincon, C., Marcano, G., Casanova, R., Delgado, G. E., Marín, G. and Sánchez-Pérez, G. (2016). Optical absorption, Raman spectra, and electrical properties of Mn-doped Cu₂SnSe₃ semiconductor compound. *Physica Status Solidi (b)*. 253(4), 697-704.
- Rivet, J. (1965). Investigation of Some Ternary Sulphides, Selenides and Tellurides of Copper with Elements of IVb Groupe. *Annales de Chimie et de Physique*. 10(5-6), 243-270.
- Rivet, J., Flahaut, J. and Laruella, P. (1963). About a Group of Ternary Compounds with Tetrahedral Structure. *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*. 257(1), 161-164.
- Saragih, A. D. and Kuo, D. H. (2016). Investigation of Mg dopant in Cu₂SnSe₃ thin films for photovoltaic applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 683, 542-546.
- Sáez-Araoz, R., Krammer, J., Harndt, S., Koehler, T., Krueger, M., Pistor, P., Jasenek, A., Hergert, F., Lux-Steiner, M. and Fischer, C. H. (2012). ILGAR In₂S₃ buffer layers for Cd-free Cu (In, Ga)(S, Se) 2 solar cells with certified efficiencies above 16%. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 20(7), 855-861.
- Sertel, T. (2016). *Seyreltik azotlu p-n eklem yapılarının MBE tekniği ile büyütülmesi ve karakterizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 32-33.
- Sertel, T. (2020). *III-V grubu uzay kalifiye güneş hücrelerinin geliştirilmesi*, Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 119-120.
- Seshan, K. and Schepis, D. (2018). *Handbook of thin film deposition*. (4th Edition). Elsevier.Oxford, United Kingdom. 195- 200.
- Sharma, B. B., Ayyar, R. and Singh, H. (1977). Stability of the Tetrahedral Phase in the AI₂BIVCVI₃ Group of Compounds. *Physica Status Solidi (a)*. 40(2), 691-696.

- Shigemi, A., Maeda, T. and Wada, T. (2015). First-principles calculation of Cu_2SnS_3 and related compounds. *Physica Status Solidi (b)*. 252(6), 1230-1234.
- Skoug, E. J., Cain, J. D. and Morelli, D. T. (2010). Thermoelectric properties of the Cu_2SnSe_3 – Cu_2GeSe_3 solid solution. *Journal of Alloys and Compounds*. 506(1), 18–21.
- Son, S. I., Shin, D., Son, Y. G., Son, C. S., Kim, D. R., Park, J. H., Kim, S., Hwang, D. and Song, P. (2020). Effect of working pressure on the properties of RF sputtered SnS thin films and photovoltaic performance of SnS-based solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*. 831, 154626, 1-9.
- Song, J. M., Liu, Y., Niu, H. L., Mao, C. J., Cheng, L. J., Zhang, S. Y. and Shen, Y. H. (2013). Hot-injection synthesis and characterization of monodispersed ternary Cu_2SnSe_3 nanocrystals for thermoelectric applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 581, 646-652.
- Song, X., Ji, X., Li, M., Lin, W., Luo, X. and Zhang, H. (2014). A Review on development prospect of CZTS based thin film solar cells. *International Journal of Photoenergy*. 613173, 1-11.
- Soni, P., Raghuwanshi, M., Wuerz, R., Berghoff, B., Knoch, J., Raabe, D. and Cojocaru-Mirédin, O. (2019). Sputtering as a viable route for In_2S_3 buffer layer deposition in high efficiency Cu (In, Ga) Se_2 solar cells. *Energy Science & Engineering*. 7(2), 478-487.
- Spiering, S., Nowitzki, A., Kessler, F., Igalson, M. and Maksoud, H. A. (2016). Optimization of buffer-window layer system for CIGS thin film devices with indium sulphide buffer by in-line evaporation. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 144, 544-550.
- Suryanarayana, C. and Grant, M. (1998). *X-Ray Diffraction A Practical Approach*. (1st Edition). New York: Norton, Springer Science&Business Media, 3-19.
- Omelianovych, A., Kim, J. H., Liudmila, L. and Ahn, B. T. (2015). Effect of post annealing on the characteristics of In_2S_3 buffer layer grown by chemical bath deposition on a CIGS substrate. *Current Applied Physics*. 15(12), 1641-1649.
- Tang, Z., Nukui, Y., Kosaka, K., Ashida, N., Uegaki, H. and Minemoto, T. (2014). Reduction of secondary phases in Cu_2SnSe_3 absorbers for solar cell application. *Journal of Alloys Compounds*. 608, 213–219.
- Tao, J., Zhang, K., Zhang, C., Chen, L., Cao, H., Liu, J., Jiang, J., Sun, L., Yang, P. and Chu, J. (2015). A sputtered CdS buffer layer for co-electrodeposited $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells with 6.6% efficiency. *Chemical Communications*. 51, 10337-10340.
- Tiwari, D., Chaudhuri, T. K., Shripathi, T., Deshpande, U. and Rawat, R. (2013). Non-toxic, earth-abundant 2% efficient Cu_2SnS_3 solar cell based on tetragonal films direct-coated from single metal-organic precursor solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 113, 165–170.

- Uday Bhaskar, P., Suresh Babu, G., Kishore Kumar, Y. B. and Sundara Raja, V. (2011). Investigations on co-evaporated Cu_2SnSe_3 and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$ thin films. *Applied Surface Science*. 257(20), 8529-8534.
- Umehara, M., Tajima, S., Aoki, Y., Takeda, Y. and Motohiro, T. (2016). $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ solar cells fabricated with a graded bandgap structure. *Applied Physics Express*. 9(7), 072301.
- Umehara, M., Takeda, Y., Motohiro, T., Sakai, T., Awano, H. and Maekawa, R. (2013). $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ($x = 0.17$) Thin-Film Solar Cells with High Conversion Efficiency of 6.0%". *Applied Physics Express*. 6(4), 45501.
- Vanalakar, S. A., Agawane, G. L., Kamble, A. S., Hong, C. W., Patil, P. S. and Kim, J. H. (2015). Fabrication of Cu_2SnS_3 thin film solar cells using pulsed laser deposition technique. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 138, 1-8.
- Wang, J., Singh, A., Liu, P., Singh, S., Coughlan, C., Guo, Y. and Ryan, K. M. (2013). Colloidal Synthesis of Cu_2SnSe_3 Tetrapod Nanocrystals. *Journal of the American Chemical Society*. 135(21), 7835–7838.
- Wang, J. J. and Ryan, K. M. (2016). Colloidal synthesis of Cu_2SnSe_3 nanocrystals with structure induced shape evolution. *CrystEngComm*. 18(18), 3161–3169.
- Wang, J. J., Liu, P., Seaton, C. C. and Ryan, K. M. (2014). Complete Colloidal Synthesis of Cu_2SnSe_3 Nanocrystals with Crystal Phase and Shape Control. *Journal of the American Chemical Society*. 136(22), 7954–7960.
- Wang, W., Cai, H., Chen, G., Chen, B., Yao, L., Dong, J., Yu, X., Chen, S. and Huang, Z. (2018). Preparation of Sn loss-free Cu_2SnS_3 thin films by an oxide route for solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*. 742, 860-867.
- Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y. and Mitzi, D. B. (2014). Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency, *Advanced energy Materials*. 4(7), 1301465, 1-5.
- Weber, A., Mainz, R. and Schock. H. W. (2010). On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum. *Journal of Applied Physics*, 107(1), 013516, 1-6.
- Yue, G. H., Peng, D. L., Yan, P. X., Wang, L. S., Wang, W. and Luo, X. H. (2009). Structure and optical properties of SnS thin film prepared by pulse electrodeposition. *Journal of Alloys and Compounds*. 468(1-2), 254-257.
- Zaretskaya, E. P., Gremenok, V. F., Riede, V., Schmitz, W., Bente, K., Zalesski, V. B. and Ermakov, O. V. (2003). Raman spectroscopy of CuInSe_2 thin films prepared by selenization. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 64(9-10), 1989-1993.
- Zhai, Y. T., Chen, S., Yang, J. H., Xiang, H. J., Gong, X. G., Walsh, A., Kang, J. and Wei, S. H. (2011). Structural diversity and electronic properties of Cu_2SnX_3 ($X=\text{S}, \text{Se}$): A first-principles investigation. *Physical Review B-Condensed Matter Physics*. 84(7), 1–6.

- Zhang, L., He, Q., Jiang, W. L., Liu, F. F., Li, C. J. and Sun, Y. (2009). Effects of substrate temperature on the structural and electrical properties of Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93(1), 114-118.
- Zoppi, G., Forbes, I., Miles, R. W., Dale, P. J., Scragg, J. J. and Peter, L. M. (2009). Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells produced by selenisation of magnetron sputtered precursors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*. 17(5), 315-319.
- Wei Huang, W., Cai, H., Chen, G., Chen, B., Yao, L., Dong, J., Yu, X., Chen, S. and Huang, Z. (2018). Preparation of Sn loss-free Cu₂SnS₃ thin films by an oxide route for solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*. 742, 860-867.
- Wubet, W. and Kuo, D. H. (2015). Effects of copper excess and copper deficiency on the structural and electrical properties of bulk Cu_xSnSe₃ with x=1.6–2.2. *Journal of Solid State Chemistry*. 226, 120–125.
- Xie, H., Sánchez, Y., Lopez-Marino, S., Rodríguez, M. E., Neuschitzer, M., Sylla, D., Fairbrother A., Izquierdo-Roca, V., Perez-Rodríguez, A. and Saucedo, E. (2014). Impact of Sn(S,Se) secondary phases in Cu₂ZnSn(S,Se)₄ solar cells: A chemical route for their selective removal and absorber surface passivation. *Applied Materials & Interface*. 6(15), 12744-12751.
- Yang, K. J., Sim, J. H., Son, D. H., Jeon, D. H., Hwang, D. K., Nam, D., Cheong, H., Kim, S. Y., Kim, J. H., Kim, D. H. and Kang, J. K. (2017). Comparison of chalcopyrite and kesterite thin-film solar cells. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 45, 78-84.
- Zaretskaya, E. P., Gremenok, V. F., Riede, V., Schmitz, W., Bente, K., Zalesski, V. B. and Ermakov, O. V. (2003). *Raman spectroscopy of CuInSe₂ thin films prepared by selenization*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9-10), 1989-1993.





GAZİ GELECEKTİR..