



**ÇEVRE DOSTU CuSbSe_2 İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ:
SÜRDÜRÜLEBİLİR ENERJİ İÇİN ZEHİRLİ OLMAYAN PENCERE
KATMANLARININ KULLANIMI**

Ersin BAL

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ ANA BİLİM DALI**

**GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

AĞUSTOS 2024

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.

Ersin BAL

07/08/2024

ÇEVRE DOSTU CuSbSe_2 İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRELERİ: SÜRDÜRÜLEBİLİR ENERJİ İÇİN ZEHİRLİ OLMAYAN PENCERE KATMANLARININ KULLANIMI

(Yüksek Lisans Tezi)

Ersin BAL

GAZİ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

Ağustos 2024

ÖZET

Bu tez çalışmasında, çevre dostu ve toksik olmayan malzemeler kullanılarak üretilen CuSbSe_2 (CAsE) ince film güneş hücrelerinin performansının artırılması amaçlanmıştır. Güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları arasında büyük bir öneme sahip olup, sürdürülebilir enerji üretiminde kritik bir rol oynamaktadır. Bu bağlamda, yüksek verimli ve çevre dostu güneş hücrelerinin geliştirilmesi büyük bir ihtiyaçtır. Çalışmada, güneş hücrelerinin etkinliğini artırmak için ZnSnO pencere tabakası ve CAsE soğurucu tabakası kullanılarak üst-tabaka (superstrate) mimarisi benimsenmiştir. ZnSnO ince filmleri, vakum ortamında ters manyetik saçırma yöntemi ile üretilmiş ve çeşitli analitik yöntemlerle karakterize edilmiştir. CAsE ince filmleri ise, Sb_2Se_3 ve CuSe buharlaştırma kaynakları kullanılarak termal buharlaştırma ve elektron demeti ile buhar biriktirme yöntemleri ile üretilmiş ve tavlama işlemleri uygulanmıştır. ZnSnO ve CAsE tabakaları kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin performansı incelenmiş ve çevre dostu malzemelerle yüksek verimli güneş hücrelerinin üretilebileceği gösterilmiştir. Üretilen güneş hücrelerinin en iyi performansı, 300 °C tavlanan CAsE soğurucu tabakaları ile elde edilmiş olup, bu koşullarda kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) 19.6 mA/cm², açık devre voltajı (V_{oc}) 0.31 V, dolum faktörü (FF) %40 ve güç dönüşüm verimliliği (PCE) %2.43 olarak ölçülmüştür. Bu çalışma, sürdürülebilir enerji çözümleri için önemli bir adım olup, gelecekteki araştırmalar için değerli bilgiler sunmaktadır. Elde edilen sonuçlar, çevre dostu ve yüksek verimli ince film güneş hücrelerinin geliştirilmesi yolunda önemli bir ilerleme sağlamaktadır.

Bilim Kodu : 928.02

Anahtar Kelimeler : Güneş hücresi, ince film, CuSbSe_2

Sayfa Adedi : 59

Danışman : Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

ENVIROMENTALLY FRIENDLY CuSbSe₂ THIN FILM SOLAR CELLS: UTILIZING
NON-TOXIC WINDOW LAYERS FOR SUSTAINABLE ENERGY

(Master Thesis)

Ersin BAL

GAZİ UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

August 2024

ABSTRACT

This thesis focuses on enhancing the performance of environmentally friendly and non-toxic CuSbSe₂ (CAsSe) thin-film solar cells. Solar energy holds significant importance among renewable energy sources and plays a critical role in sustainable energy production. In this context, the development of high-efficiency and eco-friendly solar cells is a major necessity. In this study, to improve the efficiency of solar cells, a superstrate architecture was adopted using ZnSnO window layer and CAsSe absorber layer. ZnSnO thin films were produced using a vacuum environment and reverse magnetic sputtering method and were characterized using various analytical techniques. CAsSe thin films were produced using Sb₂Se₃ and CuSe evaporation sources through thermal evaporation and electron beam deposition methods, followed by an annealing process. The performance of solar cells produced using ZnSnO and CAsSe layers was examined, demonstrating that high-efficiency solar cells can be produced with environmentally friendly materials. The best performance of the produced solar cells was obtained with the CAsSe absorber layers annealed at 300 °C, with a short-circuit current density (J_{sc}) of 19.6 mA/cm², an open-circuit voltage (V_{oc}) of 0.31 V, a fill factor (FF) of 40%, and a power conversion efficiency (PCE) of 2.43%. This study is a significant step towards sustainable energy solutions, providing valuable information for future research. The results indicate a major advancement in the development of environmentally friendly and high-efficiency thin-film solar cells.

Science Code : 928.02

Key Words : Solar cell, thin film, CuSbSe₂

Page Number : 59

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ

TEŞEKKÜR

Yüksek lisans tez çalışmalarım boyunca rehberlik ve desteklerinden dolayı danışman hocam Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ'ye en içten teşekkürlerimi sunarım. Bu tez çalışmasına 120F286 numaralı proje kapsamında destek veren TÜBİTAK'a, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde deneysel altyapı imkânı sunan Prof. Dr. Mehmet PARLAK'a deneysel çalışmalar sırasındaki yardımlarından ötürü Tunç BEKTAŞ'a, verdiği tavsiyeler ve desteklerinden ötürü Doç. Dr. Özge SÜRÜCÜ'ye de teşekkürü borç bilirim. Son olarak, hayatımın her aşamasında ve her koşulda bana desteklerini esirgemeyen aileme teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	viii
ŞEKİLLERİN LİSTESİ	ix
1. GİRİŞ.....	1
2. GÜNEŞ HÜCRESİ ÇALIŞMA PRENSİBİ	13
2.1. Fotovoltaik Etki.....	13
2.2. P-N Eklem Yapısının Oluşumu ve Çalışma Prensibi.....	14
2.2.1. Ekstrinsik yarı iletkenlerin oluşumu	14
2.2.2. P-N eklem yapısının oluşumu ve p-n ekleminde meydana gelen olaylar .	15
3. MATERYAL METOD	19
3.1. Güneş Hücresi Pencere Tabakası ZnSnO İnce Filmlerin Üretilmesi.....	19
3.2. Cu-Sb-Se Soğurucu Tabakasının Üretimi	22
3.3. Cu-Sb-Se İnce Film Güneş Hücresinin Fabrikasyonu	23
4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR.....	25
4.1. Güneş Hücresi Pencere Tabakası ZnSnO ince filmlerin karakterizasyonu	25
4.2. Güneş Hücresi Soğurucu Tabakası CAsSe ince filmlerin karakterizasyonu.....	29
4.3. Güneş Hücresi Soğurucu Tabakası CAsSe ince filmlerin İle Uyumlu En İyi Arka Kontakın Üretilmesi	40
4.4. CAsSe İnce Film Güneş Hücresinin Performansı	45
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	51
ÖZGEÇMİŞ	59

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 4.1. Isıl işlem uygulanmamış ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanmış CAsE ince filmlerine ait EDXA ölçüm sonuçları	31
Çizelge 4.2. 200 °C,300 °C ve 400 °C’de tavllanmış CAsE ince filmlerin karanlık ve farklı ışık yoğunlukları altındaki aktivasyon enerjileri:	37



ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. 1975-2023 NREL tahminine göre FV hücrelerin verimliliklerindeki gelişimler.	2
Şekil 1.2. (a) 3D CZTSe Kristal yapısı (Persson;2010), (b) 2D katmanlı CAsSe Kristal yapısı (Xuevd; 2015).....	5
Şekil 1.3. Cu-Sb-Se sistemi için hesaplanmış faz diyagramı	
Şekil 1.4. (a) Alt-tabaka (substrate) ve (b) Üst-tabaka(superstrate) İnce Film Güneş Hücresi Mimarileri	7
Şekil 1.5. Cam/Mo/CuSbS ₂ /CdS/Zn:Al ince film güneş hücresine ait dalgaboyuna (wavelength) bağlı harici quantum verimlilik (EQE) grafiği.....	9
Şekil 1.6. a) %9 Sn, b)%16 Sn, c) %24 Sn ve d) %34 Sn katkısına ZnO (ZnSnO) pencere katmanı ile CIGS ara yüzeyine ait enerji bant diyagramları	10
Şekil 1.7. a) CdS ve %3.3, %4.6, %6.1, %9.0 ve %16 oranlarında Sn katkılı ZnO (ZTO) pencere katmanına sahip CIGS ince film güneş hücrelerine ait ışık altı Akım-Voltaj grafikleri.....	10
Şekil 2.1. Fotovoltaik etkiyi gösteren bir diyagram.....	13
Şekil 2.2. P-N Eklemi Oluşumu ve Meydana Gelen Olaylar	15
Şekil 3.1. Üç-başlıklı manyetik saçtırma sistemine ait görüntü.....	19
Şekil 3.2. XRD sistemine ait görüntü	20
Şekil 3.3. Raman ölçüm sistemine ait görüntü	21
Şekil 3.4. Perkin Elmer Lambda 45 spektrofotometre.....	21
Şekil 3.5. Termal buharlaştırma ve elektron demeti ile buhar biriktirme yöntemlerinin her ikisini aynı anda içeren fiziksel buharlaştırma (PVD)sistemi	22
Şekil 3.6. CAsSe Güneş Hücresi Fabrikasyon süreci.....	24
Şekil 4.1. ITO üzerine büyütülmüş (Zn,Sn)O ince filmlerine ait XRD deseni.....	26
Şekil 4.2. (Zn,Sn)O ince filmlerine ait Raman grafiği.....	27
Şekil 4.3. (Zn,Sn)O ince filmlerine ait $h\nu$ 'ye bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği	28
Şekil 4.4. ZnSnO ince filmlerine ait AFM ölçümleri	28
Şekil 4.5. CAsSe ince filmlerine ait XRD desenleri	29

Şekil	Sayfa
Şekil 4.6. CAsE ince filmlerine ait Raman ölçümleri.....	30
Şekil 4.7. Isıl işlem görmemiş (a), 200 °C’de ısıl işlem görmüş (b), 300 °C’de ısıl işlem görmüş (c) ve 400 °C’de ısıl işlem görmüş CAsE ince filmlerine ait SEM görüntüleri	32
Şekil 4.8. Isıl işlem görmemiş (a), 200 °C’de ısıl işlem görmüş (b), 300 °C’de ısıl işlem görmüş (c) ve 400 °C’de ısıl işlem görmüş CAsE ince filmlerine ait AFM görüntüleri.....	33
Şekil 4.9. Arrhenius grafiği: Herhangi bir ısıl işlenmemiş üretilen (tavlanmamış) CAsE ince film	34
Şekil 4.10. Arrhenius grafiği: 200 °C sıcaklıkta tavlanan CAsE ince film	35
Şekil 4.11. Arrhenius grafiği: 300 °C sıcaklıkta tavlanan CAsE ince film.....	35
Şekil 4.12. Arrhenius grafiği: 400 °C sıcaklıkta tavlanan CAsE ince film.....	36
Şekil 4.13. Kontrol üretiminde üretilen CAsE ince filmlerine ait XRD grafiği	38
Şekil 4.14. Kontrol üretiminde üretilen CAsE ince filmlerine ait EDS spektrumu	39
Şekil 4.15. Kontrol üretiminde üretilen CAsE ince filmlerine ait SEM görüntüsü	39
Şekil 4.16. CAsE ince filmleri üzerine üretilmiş Audot-kontaklar.....	42
Şekil 4.17. CAsE/Au arayüzeyine ait I-V karakteristiği.....	43
Şekil 4.18. CAsE/Cu+Au arayüzeyine ait I-V karakteristiği.....	44
Şekil 4.19. Ara yüzey temizliği ve tavlama sonrası elde edilen CAsE/Cu+Au ara yüzeyine ait I-V karakteristiği.....	45
Şekil 4.20. CAsE ince film güneş hücresinin şematik gösterimi ve ITO/ZSnO/CAsE arayüzü için SEM görüntüsü.....	47
Şekil 4.21. CAsE güneş hücresi için AM 1.5 G güneş ışınımı altında hesaplanan entegre fotoakım (J_{int}) ile Akım Yoğunluğu-Gerilim ($J-V$) grafiğini ve Akım Dönüşüm Verimliliği ($IPCE$) spektrumunu.....	48

SİMGELER VE KISALTMALAR

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

Simgeler	Açıklamalar
a	Örgü parametresi
A	Sabit sayı
As	Arsenik
a-Si	Amorf silikon
b	Örgü parametresi
BSE	Geri saçılan elektronlar
c	Örgü parametresi
CdTe	Kadmiyum Tellür
CIGSe	Bakır indiyum galyum selenür
CISe	Bakır indiyum selenür
Cu	Bakır
CuSbSe₂	Bakır antimon selenür
CZTSe	Bakır çinko kalay selenür
c-Si	Kristal silikon
d	Kristal düzlem aralığı
D	Ortalama kristal boyutu
E_g	Yasak bant aralığı
eV	Elektron volt
FBB	Fiziksel buhar biriktirme
FF	Dolum faktörü (Fill Factor)
Ga	Galyum
h	Planck sabiti
I_{sc}	Kısa devre akımı
k	Dalga vektörü
k_b	Boltzmann sabiti
kWh	Kilovatsaat

Kısaltmalar**Açıklamalar**

n	Kırınım mertebesi
nm	Nanometre
P_{in}	Gelen güneş ışığının gücü
P_{max}	En yüksek güç değeri
ppm	Milyonda bir birim (parts per million)
R_s	Seri direnç
R_{sh}	Şönt direnci
Sb	Antimon
Sb₂Se₃	Antimon triselenid

1.GİRİŞ

Dünyadaki yıllık enerji ihtiyacının yaklaşık 14.000×10^6 ton petrol tüketimine eşit olduğu ve bu ihtiyacın her yıl %2.2 oranında arttığı bilinmektedir. 2022 yılı içerisinde petrol ve türevleri yakıtların yaydığı CO₂ oranı, Rusya-Ukrayna savaşı ve ABD'de Enflasyon Düşürme Yasası'nın geçmesi gibi gelişmelerin etkisiyle enerji piyasalarındaki dalgalanmalar nedeniyle önemli ölçüde artış göstermiştir [1]. Bu yakıtların çevreye verdiği zararlar düşünüldüğünde, yenilenebilir enerji kaynakları büyük bir önem taşımaktadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, doğada sürekli mevcut olan ve devam eden enerji akışından elde edilen alternatif kaynaklar olup, bu alanda güneş enerjisi uygulamaları özellikle öne çıkmaktadır.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının yükselişi, küresel petrol talebindeki değişimlerle daha da belirgin hale gelmektedir. Küresel petrol talebinin önümüzdeki on yıl içinde plato yapması ve ardından düşüşe geçmesi beklenmektedir. Araçların daha verimli hale gelmesi ve alternatif enerji kaynaklarının artan kullanımı, yol taşımacılığında petrol kullanımının azalmasına yol açacaktır. Accelerated ve Net Zero senaryolarında petrol, ilk yarıda küresel enerji sisteminde önemli bir rol oynamaya devam edecek, ancak ikinci yarıda talebin hızla düşmesi beklenmektedir. 2050 yılında petrol talebi, Accelerated senaryosunda 40 milyon varil/gün, Net Zero senaryosunda ise 20 milyon varil/gün seviyelerine gerileyecektir. New Momentum senaryosunda ise petrol talebi daha güçlü kalacak ve 2050 yılına kadar kademeli olarak 75 milyon varil/gün seviyelerine düşecektir [1].

Bu bağlamda, güneş enerjisinden faydalanma yöntemleri de büyük önem kazanmaktadır. Güneş enerjisi, fototermal ve fotovoltaik olarak iki ana başlıkta değerlendirilmektedir. Fototermal sistemler, solar radyasyonu termal enerjiye dönüştürürken, bu elde edilen termal enerji de elektrik enerjisine dönüştürülebilmektedir. Fotovoltaik (FV) sistemler ise doğrudan güneş ışığını elektriğe dönüştürmektedir. Yarı iletkenler üzerine düşen ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren FV'ler, bir çeşit opto-elektronik aygıt olarak tanımlanmaktadır. Şekil 1.1'de 1975'ten günümüze kadar araştırılan FV hücrelerin verimliliklerinin gelişimleri gösterilmiştir [2].

Fotovoltaik (FV) alanda güneş hücrelerinin teknolojik gelişimi üç nesilde incelenebilir: Birinci nesil kristal silisyum (c-Si) ve galyum arsenik (GaAs) malzemelerinin kullanımıyla başlamış, ikinci nesil kadmiyum tellür (CdTe), bakır indiyum diselenid (CISe), bakır indiyum galyum diselenid (CIGSe) ve amorf silisyum (a-Si) inorganik yarı iletken ince

filmlerle devam etmiş, üçüncü nesil ise boya duyarlı organik güneş hücrelerini içermektedir. Silisyumun rezerv sıkıntısı olmayan bir hammadde olması ve dayanıklı kristal yapısı nedeniyle c-Si, ilk kullanımından bu yana güneş hücreleri için en popüler malzemelerden biri olmuştur. Teknolojisinin yaygın kullanımı sayesinde önemli ilerlemeler kaydedilmiş olup, yaklaşık %27 verime ulaşılmıştır [3]. Ancak, indirek geçişli bant yapısının optik özelliklere etkisi ve yüksek üretim maliyeti, bu hücrelerin istenilen yaygınlıkta kullanılmasını engellemektedir. Bu sorunu çözmek amacıyla, c-Si'ye göre daha yüksek soğurma katsayısına sahip olan a-Si'un ince film olarak kullanılması maliyeti düşürmektedir, ancak laboratuvar ortamında yalnızca %10.2 verimlilik elde edilmiştir [4].

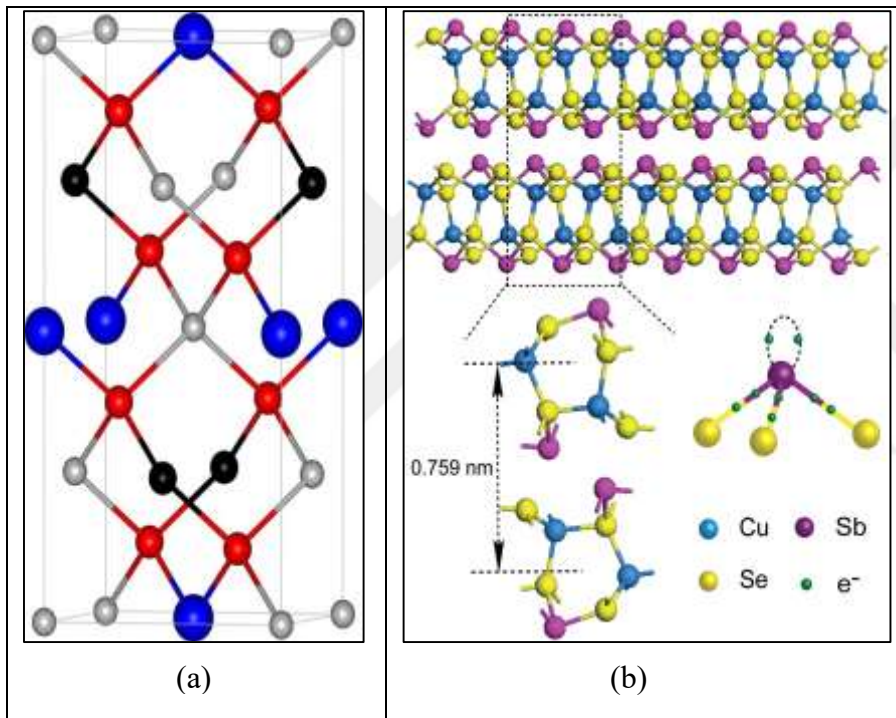
GaAs, optik olarak güneş spektrumunda kullanılmak üzere ideal bant aralığına (yaklaşık 1.4 eV) sahip olması ve yüksek soğurma özelliği ile Si temelli güneş hücrelerine kıyasla daha ince yapılı ve daha az malzeme kullanımı gerektiren iyi bir alternatif oluşturmaktadır. GaAs tabanlı güneş hücreleri %29.1 verime ulaşsa da Ga elementinin yüksek maliyeti nedeniyle bu hücreler genellikle uzay uygulamalarında tercih edilmektedir [5].

İkinci nesil güneş hücrelerinde, yığın malzemelere göre daha az malzeme kullanılarak elde edilen ince film uygulamalarında CdTe, CISE ve CIGSe gibi yüksek soğurma özellikli ve direk optik geçiş gösteren malzemeler öne çıkmıştır. CdTe, yüksek soğurma katsayısına ve 1.45 eV direk bant aralığına sahip bir malzeme olarak, laboratuvar ortamında %22.1 verimlilik, düşük maliyet ve üretim kolaylığı ile ticari olarak diğer yarı iletken yapılarla rekabet edebilir konumdadır [5]. Ancak, Cd elementinin toksik özelliği nedeniyle, CdTe ince film güneş hücrelerine alternatif olarak yüksek soğurma katsayısına sahip çoklu bileşikler FV uygulamalarda popülerlik kazanmıştır. Bu araştırmalarda, CISE'nin yasak enerji bant aralığının güneş hücreleri için optimal aralıktan uzak olmasına rağmen (1.1 eV), optik ve elektriksel özellikleri sayesinde hem laboratuvar hem de modül uygulamalarında kullanılabilir bir alternatif yapı olduğu gösterilmiştir. Bu dezavantajı gidermek için Ga elementi eklenerek elde edilen CIGSe dörtlü yarı iletken ince film yapısının soğurucu katman olarak kullanıldığı güneş hücrelerinde rekor verimlilik değerlerine ulaşılmıştır. Laboratuvar ortamında %23.35 verimliliği aşan CIGSe temelli güneş hücreleri ile içerdiği element sayısına ve yapı içerisindeki elementel oranlara bağlı olarak diğer katmanlarla daha uyumlu örgü parametrelerine ve bant yapısına sahip malzemelerin araştırılması üzerine ilgi artmıştır [5].

Kalkopirit yapıdaki CIGSe içerisindeki In ve Ga elementlerinin doğada az bulunur olması ve bu nedenle maliyetin artması, araştırmacıları CIGSe ile benzer yapısal özellikler gösteren ve kalay (Sn) ile çinko (Zn) elementlerinin alternatif olarak kullanıldığı kesterit yapıdaki bakır-çinko-kalay kalkojen (CZTS) ince film katmanlarına yöneltmiştir. Sn ve Zn içeren bu yeni soğurucu katman ile %12.6 verimlilik elde edilmiştir, ancak bu değer CIGSe temelli sistemlerdeki verimliliklerin oldukça gerisindedir[6]. CZTS ince film güneş hücrelerindeki düşük performansın başlıca nedeni, benzer bant aralığına sahip malzemelere kıyasla çok düşük açık devre voltajı (V_{oc}) değerine sahip olmasıdır. Alternatif olarak, bakır (Cu)-antimon veya bizmut (Sb veya Bi)-kalkojenler (S, Se veya Te) potansiyel olarak uygulanabilir görülmektedir. Te dışındaki elementlerin yıllık üretimi, herhangi bir kaynak sıkıntısı olmadığını göstermektedir (yıllık ton bazında; Cu: 20.000, Sb: 150.000, Bi: 14.000, S: 83.000, Se: 3300 ve Te: 450). Bu nedenle, bakır-antimon (veya bizmut)-kalkojenler, elektro-optik uygulamalarda giderek artan bir ilgiye sahiptir. Cu, Sb ve/veya Bi, S ve/veya Se elementlerinden oluşan p-tipi yarı iletkenler, farklı özelliklerde zengin bir malzeme yelpazesi sunmaktadır. Ayrıca, CIGS ve CZTS gibi bu malzemelerde de yapı içerisindeki Cu boşlukları (V_{cu}), p-iletkenliğe neden olmakta ve bu durum büyük ölçekli üretimlerde yüksek potansiyele işaret etmektedir[7]. Örneğin, $CuSbS_2$ (CAS) ~ 1.5 eV bant aralığı ile Shockley-Queisser limitindeki optimum aralık olan 1.1-1.6 eV değerleri arasında yer almakta ve doğal olarak p-tipi yarı iletken özelliği göstermektedir (Banu vd., 2019). Ayrıca, Yu ve arkadaşlarının [8] optik soğurma ve rekombinasyon kayıplarını dikkate alarak yaptıkları çalışmada, $CuSbS_2$ (CAS) ince film güneş hücresi için %23 ve $CuSbSe_2$ (CAsSe) ince film güneş hücresi için %27 verimlilik tahmini yapmışlardır.

CZTSSe, CIGS ve CdTe gibi mevcut soğurucular genellikle üç boyutlu (3D) kovalent veya iyonik bağlara sahip kristal yapıdadır (Şekil 1.2(a)). Bu yapılardaki tane kristallerdeki (grain boundary-GB) doymamış bağlar (dangling bonds) veya yanlış bağlar genellikle bant yapılarının dip bölgesindeki elektronik enerji seviyeleri ile ilişkilidir. Yapı içerisindeki boş ve yanlış bağlar, Shockley-Hall-Reed rekombinasyonunu hızlandırarak PV aygıtlardaki açık devre voltajı (V_{oc}) ve kısa devre akımını (J_{sc}) olumsuz yönde etkilemektedir [9,10]. Buna karşın, az boyutlu kristal yapılar potansiyel soğuruculardır. Örneğin, iki boyutlu (2D) van der Waals bağlarına sahip CAS (CAsSe), teorik olarak tane kristallerdeki doymamış bağ sayısını azaltabilir (Şekil-1.2(b)). Bu sayede ışık uyarımlı taşıyıcı-yük birleşim kayıplarını minimize ederek, yüksek verimli ince film güneş hücrelerindeki verimi kısıtlayan en büyük faktörlerden biri olan rekombinasyon kayıplarını azaltabilir. Şekil 1. 2(b)'de görüldüğü

üzere, CAsE yapısı Pnma uzay grubunda ortorombik katmanlı bir yapıda kristalleşir[11]. Bu yapı, 7.59 Å mesafede zayıf van der Waals kuvvetleri ile bağlanmış çift CAsE katmanından oluşur. Her bir katman, b-ekseni boyunca Sb kare piramitleri ve CuS₄ tetrahedral bağlantılarla bağlanmış SbSe₂ ve CuSe₃ zincirlerinden oluşmaktadır. Teorik hesaplamalar, bu katmanların durum yoğunluklarında (DOS) artışa yol açtığını ve üç değerlikli Sb atomlarının 5s orbitalindeki elektron çifti ile bağ yapmadığını göstermiştir. Bu faktörler, CAsE yapısının CIGS yapısına kıyasla daha büyük sönüm katsayısına ve daha düşük etkin kütleye sahip olduğunu göstermektedir [12,13].

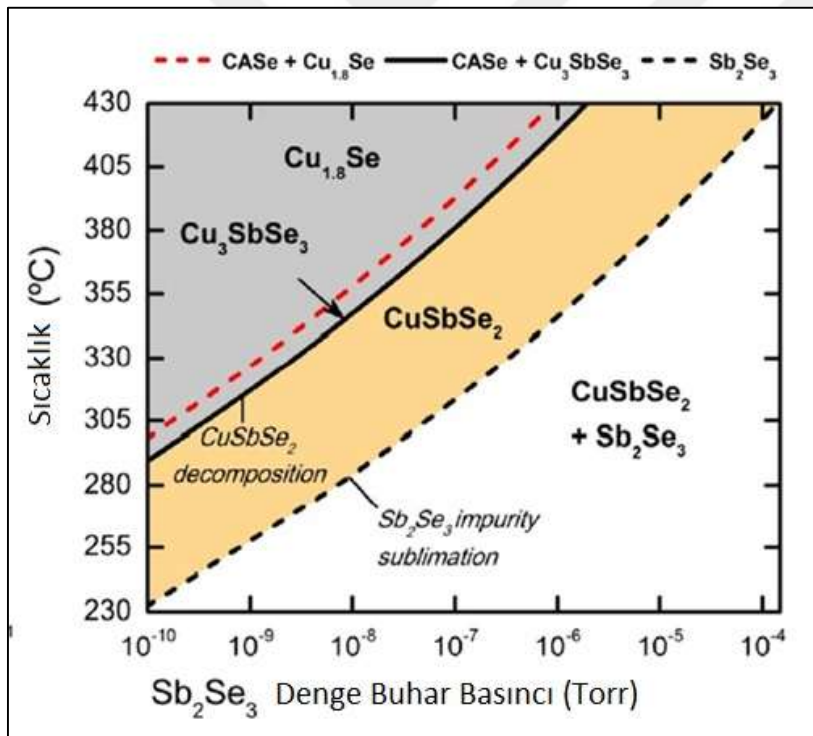


Şekil 1.2. (a) 3D CZTSe Kristal yapısı, (b) 2D katmanlı CAsE Kristal yapısı [12].

Cu-Sb-Kalkojen yapısını büyütmek için fiziksel ve kimyasal olarak gruplandırılabilir birçok yöntem bulunmaktadır. Fiziksel yöntemler arasında termal buharlaştırma [14] ve manyetik saçtırma [13,15,16] gibi teknikler yer alır. Kimyasal yöntemler ise kimyasal banyo üretimi [17], dönel kaplama [18], solüsyon prosesi[19], elektro-kaplama [20] ve hidrotermal sentezleme [21] gibi teknikleri içerir. Cu-Sb-Kalkojen yapısının büyütülmesi sırasında stokiometrinin kontrolü oldukça kritiktir. İstenen stokiometriden küçük sapmalar bile yapı içerisinde, tıpkı CIGS ve CZTSe yapılarında olduğu gibi, faz safsızlıklarına yol açabilir[22]. Bu nedenle, içerik düzenlemeli (örneğin yüzey tutunum kontrollü) büyütme, bu malzemelerin yeniden sentezlenebilirliği açısından en umut verici yaklaşımlardan biridir. Bu

yaklaşımlar arasında kaynaklardan (örneğin Cu_2Se ve Sb_2Se_3 gibi) eş-buharlaştırma ve eş-saçtırma yöntemleri oldukça başarılıdır.

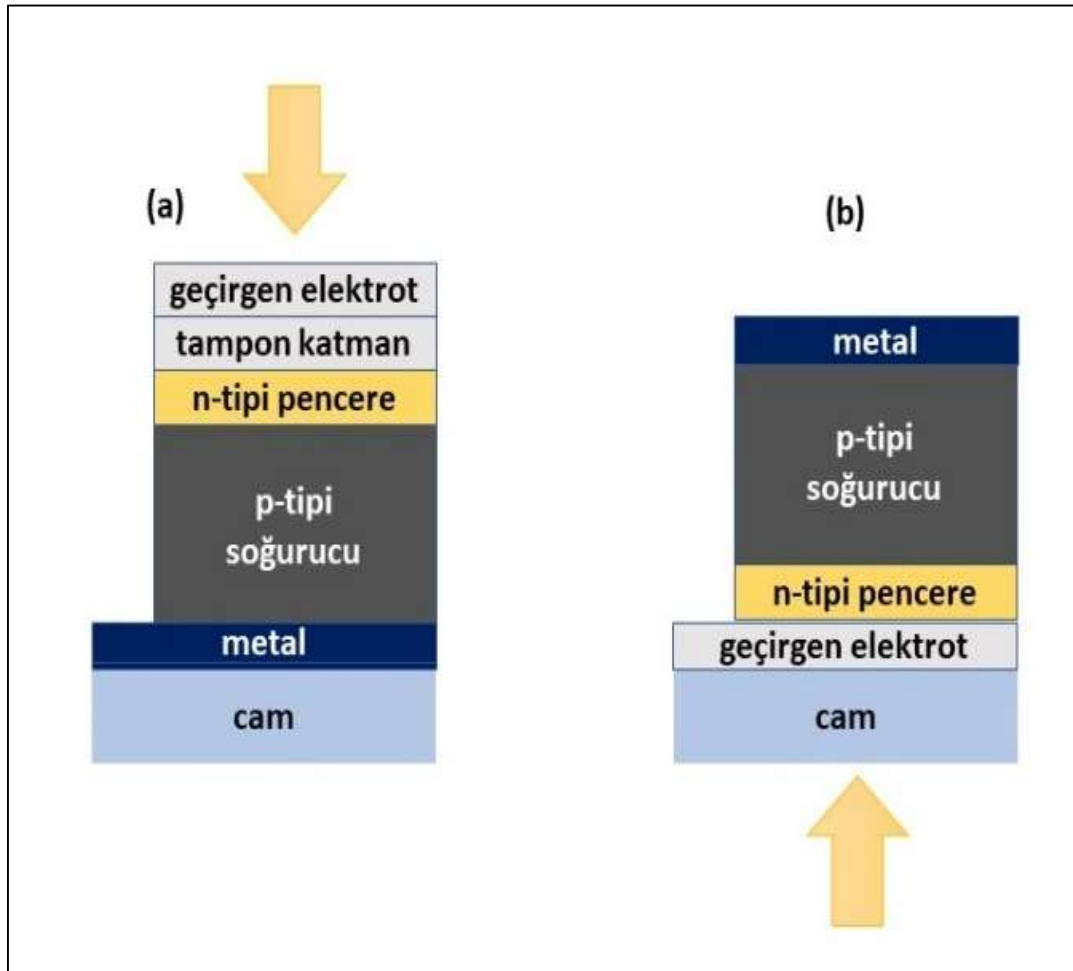
Cu-Sb-Se (CAsE) sistemine ait hesaplanmış faz diyagramı Şekil 1.3'te verilmiştir. Stokiyometrik saf faz CAsE filmlerinin üretilmesinde kararlı bölgeyi belirlemek için faz hesabı, sıcaklık ve Sb_2Se_3 kısmi basıncının bir fonksiyonu olarak hesaplanmıştır[23]. Şekil 1.3'ten de görülebileceği gibi, tek faz CuSbSe_2 yapısı yaklaşık 10^{-5} Torr civarında Sb_2Se_3 kısmi basıncında ve 380°C sıcaklıkta büyütülebilmektedir. Bu bağlamda, 1000°C civarında erime noktasına sahip olan CIGS, CZTSe ve CdTe yapıları ile karşılaştırıldığında CAsE yapısının erime noktası oldukça düşüktür. CAsE yapısının düşük erime noktası, daha düşük sıcaklıklarda tane kristal (grain) büyüklüğünde artışa ve polimer alt taşlar üzerine esnek ince film güneş hücresi üretimine olanak sağlamaktadır.



Şekil 1.3. Cu-Sb-Se sistemi için hesaplanmış faz diyagramı [23]

İnce film güneş hücreleri için alt-tabaka (substrate) ve üst-tabaka (superstrate) olmak üzere iki tip aygıt mimarisi kullanılmaktadır. CIGS ve CZTSe ince film güneş hücrelerinde, geleneksel olarak Şekil 1.4(a)'da gösterildiği gibi alt-tabaka mimarisi kullanılmaktadır. Bu mimaride, alt tabaka üzerine soğurucu katman ile omik arka kontak yapacak opak metal ince filmler büyütülür. Ardından sırasıyla p-tipi soğurucu katman, n-tipi pencere katman ve n-

tipi geçirgen elektrotlar büyütülür. Bu mimaride ışık, arkadan yani geçirgen elektrot kısmından gelir. CdTe ince film güneş hücrelerinde kullanılan üst-tabaka mimarisinde ise, ışık Şekil 1.4(b)'de gösterildiği gibi ön taraftan yani cam kısmından gelir. Üst-tabaka mimarisinde, cam üzerine ilk olarak geçirgen elektrotlar büyütülür. Ardından sırasıyla n-tipi pencere katman, p-tipi soğurucu katman ve p-tipi katman ile omik kontak yapacak metal kontaklar büyütülür. Bu mimari, aynı zamanda organik fotovoltaiik yapılarda kullanılan “ters” (inverted) yapının benzeridir.



Şekil 1.4. (a) Alt-tabaka (substrate) ve (b) Üst-tabaka(superstrate) İnce Film Güneş Hücresi Mimarileri

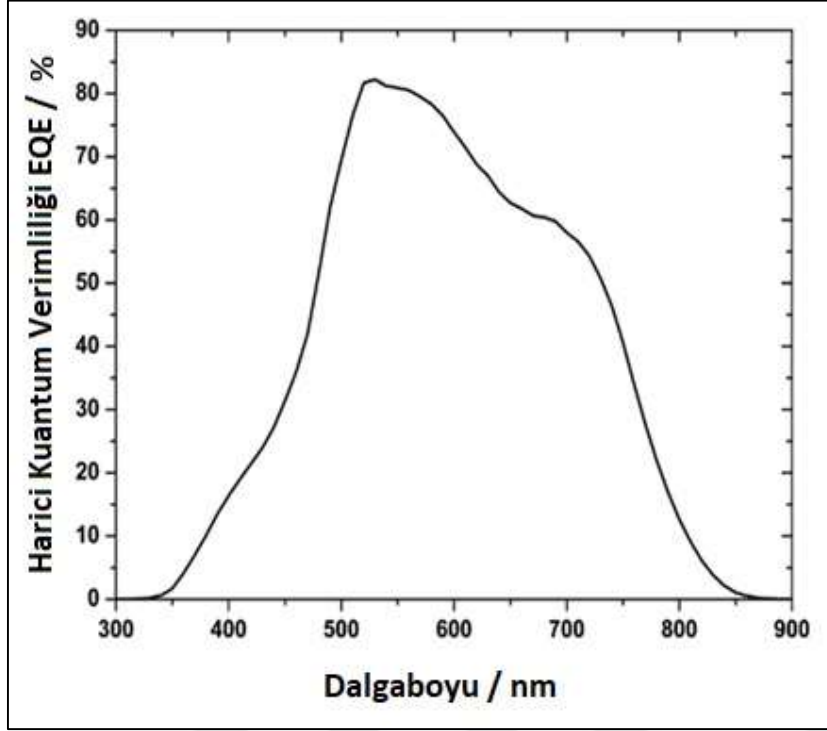
Şekil 1.4'te sunulan cihaz mimarileri hem CuSbS_2 (CAS) hem de CuSbSe_2 (CAsE) ince film güneş hücrelerinde uygulanmıştır. Bu mimarilerde yaygın olarak metal kontak olarak molibden (Mo), p-tipi soğurucu katman olarak CAsE veya CAS ve n-tipi pencere katmanı olarak CdS kullanılmaktadır. Alt-tabaka mimarisinde tampon katman olarak, CIGS ve CZTSe ince film güneş hücrelerinde kullanılan katkısız ZnO yapısı, CAS ve CAsE ince film

güneş hücrelerinde de tercih edilmektedir[15] [12,13,18,23–25] Son yıllarda, alt-tabaka mimarisinde CdS n-tipi pencere katman ve ZnO tampon katman kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin verimliliği %3 değerini aşmıştır. CAS ince film soğurucu katman ile üretilen hücrelerde en yüksek verimlilik %3.22 [18] olurken, CAsE ince film soğurucu katmanı ile üretilen hücrelerde verimlilik %4.7 [25] seviyesine ulaşmıştır. Üst-tabaka mimarisinde üretilen CAS ince film güneş hücrelerinde verimlilik %1'in altındadır [19,26,27].

CAS ve CAsE ince film güneş hücrelerinin performansları karşılaştırıldığında, bu yapıların yasak bölge bant aralıklarının etkisi net bir şekilde ortaya çıkmaktadır. Yaklaşık 1.49 eV bant aralığına sahip CAS yapısının soğurucu katman olarak kullanıldığı ince film güneş hücrelerinde daha yüksek bir açık devre voltajı ($V_{oc} = 470 \text{ mV}$) ve daha düşük bir kısa devre akımı ($J_{sc} = 15.6 \text{ mA/cm}^2$) elde edilirken, 1.12 eV bant aralığına sahip CAsE yapısının soğurucu katman olarak kullanıldığı ince film güneş hücrelerinde daha düşük bir V_{oc} (336 mV) ve daha yüksek bir J_{sc} (26 mA/cm²) elde edilmektedir. Hücre verimliliği açısından değerlendirildiğinde ise CAsE (%4.7) ince film güneş hücrelerinin, CAS (%3.22) ince film güneş hücrelerine kıyasla daha yüksek verimlilik sunduğu gözlemlenmiştir. Ancak bu verimlilik değerleri, bu malzeme sınıfının teorik olarak ulaşabileceği potansiyel performansın oldukça altındadır. Düşük performansın olası nedenleri arasında dip seviyedeki tuzaklar, yapısal kusurlar, azınlık taşıyıcılarının kısa ömürlü olması ve ışıkla uyarılmış yüklerin yeterince toplanamaması yer almaktadır.

Literatürdeki çalışmalar, alt-tabaka mimarisinin üst-tabaka mimarisine kıyasla daha yüksek hücre verimliliği sağladığını göstermektedir. CdS'in Cu içeren soğurucu katmanın altında yer aldığı üst-tabaka mimarisinin düşük performans göstermesi beklenen bir durumdur. Bilindiği üzere, CdS üzerine Cu tabanlı bir soğurucu katman büyütüldüğünde, büyütme sürecindeki ısı işlemler sırasında Cu atomları CdS tabakasına difüzyon yapar ve CdS içinde dip-tuzaklar oluşturur. Ayrıca, CdS ile CAS hetero-ekleminin bant hizalaması incelendiğinde, keskin yarımlı (cliff-like) bir basamak olduğu ortaya çıkmıştır [28]. Bu bant hizalamasındaki basamak, hücre içinde taşıyıcı yüklerin yüksek oranlarda yeniden birleşmesine ve düşük V_{oc} değerine yol açarak, CdS'in CAS için uygun bir hetero-eklem partneri olmadığını göstermektedir. Şekil 1.5'te sunulan alt-tabaka mimarisindeki CAS ince film güneş hücresine ait Harici Kuantum Verimlilik (EQE) grafiği incelendiğinde, 520 nm dalga boyundaki pikin sol tarafında EQE'de bir kayıp olduğu gözlenmektedir. Bu kayıp, 510 nm civarında dalga boyuna sahip bant aralığına sahip CdS'in parasitik soğurumundan

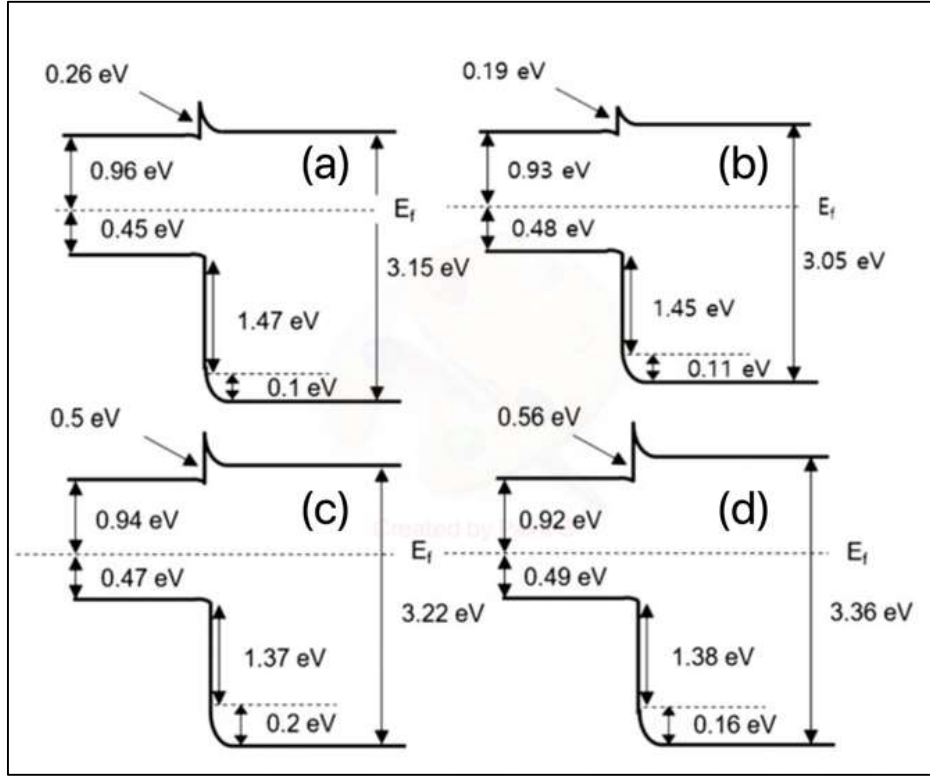
kaynaklanmaktadır. Yaklaşık 550 nm ile 750 nm dalga boylarına karşılık gelen EQE kayıpları ise taşıyıcı yüklerin yeniden birleşmesinden kaynaklanmaktadır.



Şekil 1.5. Cam/Mo/CuSbS₂/CdS/Zn:Al ince film güneş hücresine ait dalgaboyuna (wavelength) bağlı harici quantum verimlilik (EQE) grafiği [7]

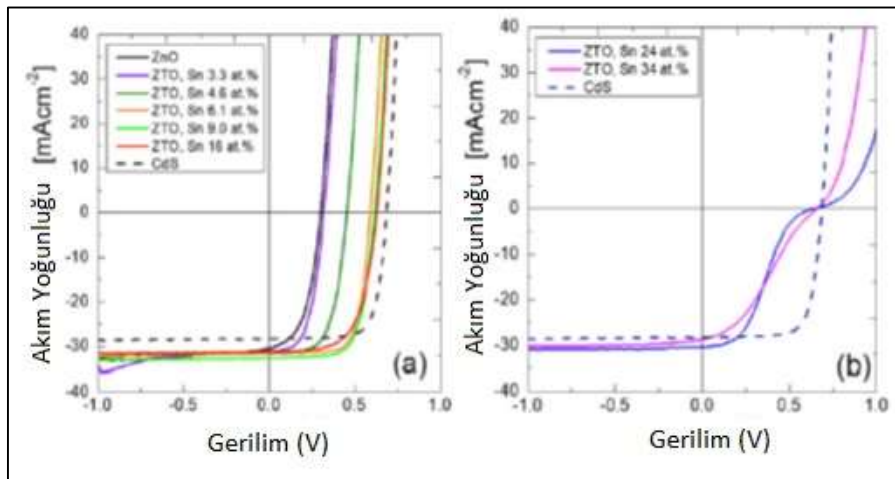
CdS'nin toksik özelliği, ciddi sağlık ve çevre sorunlarına yol açmakta ve bu nedenle birçok ülkede bu teknolojinin kullanımı ve ithalatı sınırlandırılmaktadır[29]. Ayrıca, CdS pencere katmanının üretiminde vakumsuz kimyasal banyo tekniğinin birçok avantajı bulunmasına rağmen, vakum tabanlı büyük ölçekli güneş hücresi veya modül üretiminde ciddi dezavantajlar oluşturmaktadır [30]. Bu nedenlerden ötürü, insan sağlığına ve çevreye zararsız, doğa dostu ve CdS ile benzer performans gösteren alternatif n-tipi pencere katmanları ön plana çıkmaya başlamıştır. ZnS [31], In₂S₃ [32], ve Zn_{1-x}Sn_xO_y [33,34], bu alternatif katmanlardan bazılarıdır. Alternatif katman olarak kullanılan katkılı ZnO yapılarının yasak bölge bant aralığı 3.0 eV'in üzerindedir [35].

Literatürdeki güncel bir çalışmada, Sn katkılı ZnO (ZnSnO) pencere katmanlı CZTSe ince film güneş hücrelerinde Sn katkısının hücre verimliliğine etkisi incelenmiştir[34]. Bu deneysel çalışmadan elde edilen bulgulara göre, farklı Sn oranlarına sahip CIGS/ZnSnO arayüzeylerine ait şematik enerji bant diyagramları Şekil 1.6'da gösterilmektedir.



Şekil 1.6. a) %9 Sn, b) %16 Sn, c) %24 Sn ve d) %34 Sn katkısına ZnO (ZnSnO) pencere katmanı ile CIGS ara yüzüne ait enerji bant diyagramları [34].

Şekil 1.6’da gösterildiği üzere, ZnSnO yapısının yasak bölge enerji bant aralığı 3.05 eV ile 3.36 eV arasında değişiklik göstermektedir. Ağbenyeke ve ekibinin çalışmasında elde edilen Akım-Voltaj grafikleri, CdS pencere katmanı ile kıyaslanarak Şekil 1.7’de sunulmuştur.



Şekil 1.7. a) CdS ve %3.3, %4.6, %6.1, %9.0 ve %16 oranlarında Sn katkılı ZnO (ZTO) pencere katmanına sahip CIGS ince film güneş hücrelerine ait ışık altı Akım-Voltaj grafikleri, b) CdS ve %24 ile %34 oranında (atomik oran) Sn katkılı ZnO (ZTO) pencere katmanına sahip CIGS ince film güneş hücrelerine ait ışık altı Akım-Voltaj grafikleri [34].

Şekil 1.7’den de görüldüğü gibi hücre verimliliği %13.9 ile yaklaşık %9 Sn katkılı ZnO pencere katmanlı güneş hücresinde elde edilmiştir. Buna karşın, CdS pencere katmanlı hücrede en iyi verimlilik değeri %14.4 olarak bulunmuştur. Sn katkılı ZnO’nun verimliliği ise toksik olan CdS’e oldukça yaklaşmıştır.

Var olan teorik ve deneysel çalışmalar, CdS’e alternatif olarak daha geniş bant aralığına sahip, toksik olmayan ve fiziksel yöntemlerle üretilabilen, geniş ölçekli üretimlere uyumlu Sn katkılı ZnO pencere katmanının, CIGS veya CZTSe gibi ince film güneş hücrelerinde oldukça başarılı sonuçlar verdiğini göstermektedir.

CASE ince film güneş hücrelerinin çoğunlukla alt-tabaka mimarisi ve CdS pencere katmanı kullanılarak üretildiği, ancak bu hücrelerin maksimum verimliliklerinin teorik değerlerin oldukça altında kaldığı bilinmektedir. CdS pencere katmanının hücre performansına olumsuz etkileri göz önüne alındığında, bu etkileri ortadan kaldıracak alternatif bir n-tipi pencere katmanının seçilmesi, hücre verimliliğinde önemli iyileşmelere yol açabilir. CdS yerine kullanılacak alternatif bir yapının daha geniş bir bant aralığına sahip olması, parasitik soğurma kayıplarını azaltacaktır. Ayrıca, hetero-eklemdeki bant hizalamasını optimize ederek, CdS kullanımından kaynaklanan keskin bant basamaklarını ortadan kaldırmak ve böylece taşıyıcı yüklerin yeniden birleşme oranını düşürmek mümkündür. Bu, hücrenin açık devre voltajı (V_{oc}) değerinde kayda değer iyileşmeler sağlayacaktır. Ek olarak, CdS’e alternatif olarak seçilecek yapının soğurucu tabaka ile dip seviyeleri veya ikincil fazların oluşumunu engellemesi de hücre verimliliğinin artmasına katkıda bulunacaktır.

Bu tez çalışmasında, CASE ince film güneş hücrelerinde n-tipi pencere katmanı olarak Sn katkılı ZnO ($ZnSnO$) kullanılarak üst-tabaka hücre mimarisinde üretim yapılmıştır. Literatürde, $CuSbSe_2$ (CASE) ince film güneş hücrelerinin genellikle alt-tabaka mimarisi ve CdS pencere katmanı ile üretilmesine rağmen, bu hücrelerin verimliliklerinin teorik potansiyelin oldukça altında kaldığı görülmektedir. CdS’in toksik özellikleri ve parasitik soğurma kayıpları, hücre performansını olumsuz etkileyen başlıca faktörlerdir. Sn katkılı ZnO’nun daha geniş bant aralığı ve CdS’e göre daha çevre dostu yapısı, bu malzemeyi n-tipi pencere katmanı olarak cazip kılmaktadır. Ayrıca, üst-tabaka mimarisinin sağladığı avantajlar, özellikle ışık iletimini artırarak ve taşıyıcı yüklerin yeniden birleşme oranını düşürerek hücre verimliliğini önemli ölçüde iyileştirme potansiyeline sahiptir. Bu çalışma, CASE ince film güneş hücrelerinde Sn katkılı ZnO’nun performansını araştırarak, daha

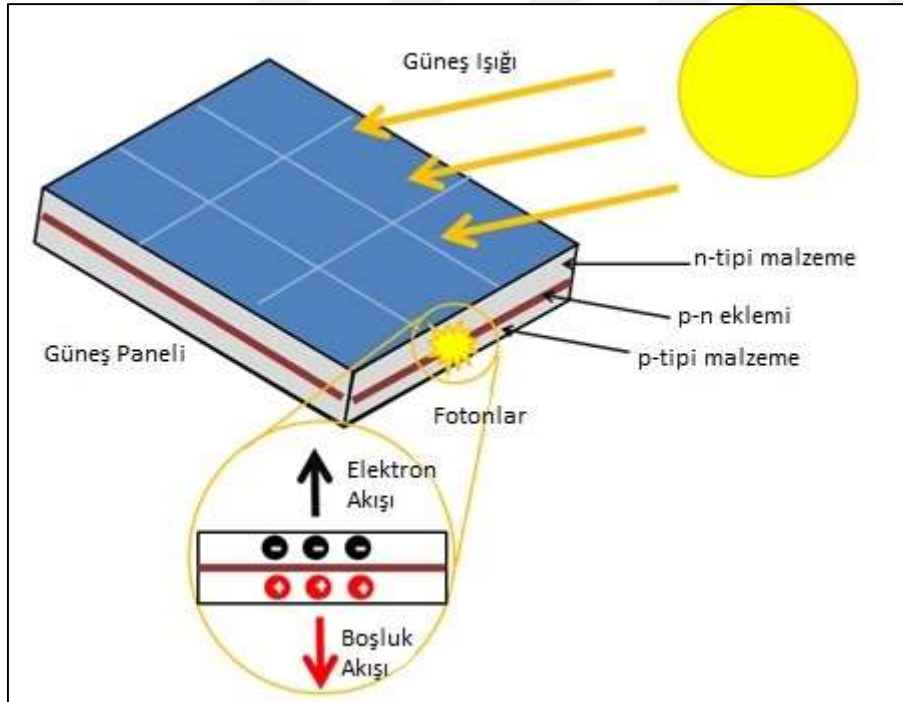
yüksek verimlilik ve çevresel uyumluluk hedefleyen yenilikçi bir yaklaşım sunmayı amaçlamaktadır.

Bu çalışma, beş ana bölümden oluşmaktadır. İlk bölümde, çalışmanın motivasyonu, araştırma konusu ve hedefleri tanıtılmaktadır. İkinci bölümde, güneş hücresi çalışma prensibi, üretimi ve karakterizasyonu ile ilgili genel bilgiler verilmektedir. Üçüncü bölümde, kullanılan malzemeler ve metotlar detaylı bir şekilde ele alınmaktadır. Dördüncü bölümde, gerçekleştirilen deney bulguları sunulmakta ve elde edilen bu bulgular analiz edilmektedir. Ek olarak edilen bulgular tartışılmakta ve bu çalışmanın literatüre katkıları vurgulanmaktadır. Son olarak, beşinci bölümde, çalışma boyunca elde edilen bulgular özetlenmekte ve gelecekte yapılabilecek araştırmalar için öneriler sunulmaktadır.

2. GÜNEŞ HÜCRESİ ÇALIŞMA PRENSİBİ

2.1. Fotovoltaik Etki

Güneş hücreleri, Şekil 2.1 'de görselleştirildiği gibi fotovoltaik etki prensibine dayanarak çalışır. Bu prensibe göre, güneş hücrelerinin yüzeyine ışık düşmesiyle birlikte malzemenin içinde serbest yük taşıyıcıları oluşur. Bu yük taşıyıcıları, elektronlar ve deşikler (pozitif yüklü delikler) olarak adlandırılır. Güneş ışığının etkisiyle oluşan bu serbest taşıyıcılar, güneş hücreleri tarafından toplanarak elektriksel bir potansiyel fark oluşturur ve bu fark sayesinde güç üretimi sağlanır. Fotovoltaik etki, güneş panellerinin işlevsel olmasını sağlar çünkü hücrelerin güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürme yöntemi budur. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir. Islak hücreler üzerinde deneyler yaparken, hücrenin gümüş plakaları güneş ışığına maruz kaldığında voltajın arttığını fark etmiştir [36].



Şekil 2.1. Fotovoltaik etkiyi gösteren bir diyagram[37].

2.2. P-N Eklem Yapısının Oluşumu ve Çalışma Prensibi:

Çevremizdeki elementler ve diğer materyaller (bakır, gümüş, altın, kauçuk, cam, su, yağ vb.) elektriksel iletkenliklerine göre iletkenler, yarı iletkenler ve yalıtkanlar olarak sınıflandırılır. İletkenler yüksek elektriksel iletkenliğe sahipken, yalıtkanlar en düşük elektriksel iletkenliğe sahiptir. Yarı iletkenler ise iletkenler ve yalıtkanlar arasında bir elektriksel iletkenliğe sahiptir. En yaygın yarı iletkenler, Germanyum (Ge) ve Silikon (Si) elementleridir. Doğal halleriyle bu elementler, intrinsik yarı iletkenler olarak adlandırılır. Ancak, bir intrinsik yarı iletken (doğal formunda bir yarı iletken) herhangi bir elektronik cihaz yapmak için uygun değildir. Bunun başlıca nedeni, oda sıcaklığında intrinsik bir yarı iletkenin çok düşük elektriksel iletkenliğe sahip olmasıdır. Bu sebepten ötürü, bu malzemelerin özelliklerini iyileştirmek için doping işlemi uygulanır. Doping, saf yarı iletken malzemelere az miktarda safsızlık eklenerek gerçekleştirilir ve sonuç olarak ekstrinsik yarı iletkenler elde edilir.

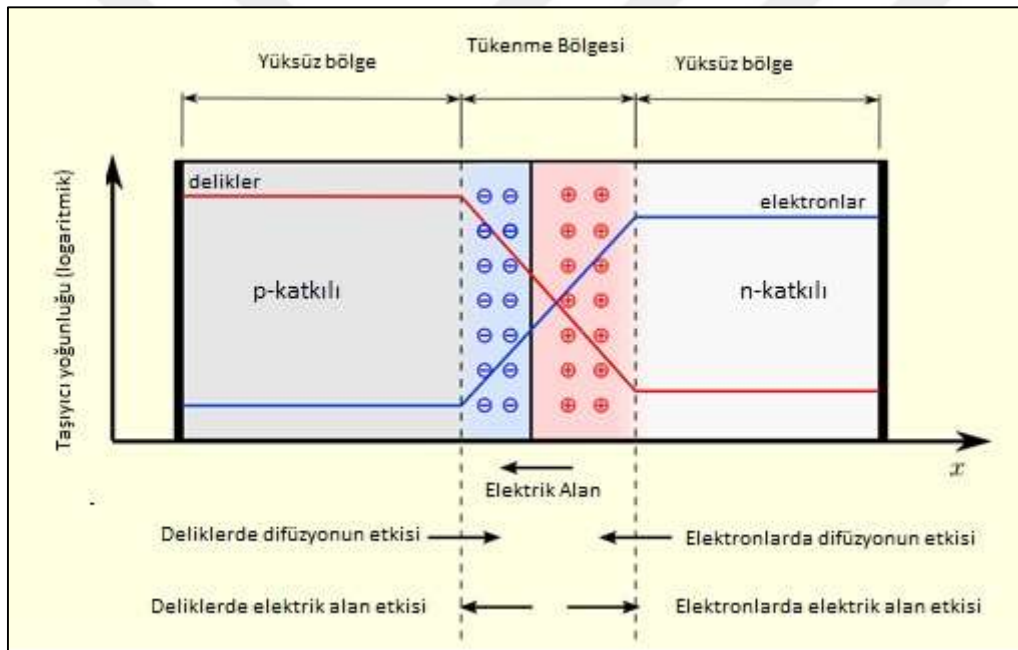
2.2.1. Ekstrinsik yarı iletkenlerin oluşumu

Ekstrinsik yarı iletkenler, p-tipi ve n-tipi olmak üzere iki ana türe ayrılır. P-tipi yarı iletken, Germanyum (Ge) veya Silikon (Si) elementlerinin trivalent (değerlik elektron sayısı=3) bir elementle, örneğin İndiyum, Bor veya Alüminyum ile doplanmasıyla oluşur. N-tipi yarı iletken ise, Ge veya Si elementlerinin pentavalan (değerlik elektron sayısı=5) bir elementle, örneğin Arsenik veya Antimon ile doplanmasıyla oluşur. Germanyum ve Silikon elementlerinin tetravalent (değerlik elektron sayısı=4) olduğunu hatırlayabilirsiniz. Bu, bir n-tipi yarı iletkenin fazla sayıda elektron veya negatif yük taşıyıcılarına (diğer elementlere bağışlanabilecek fazla elektronlar) sahip olacağı anlamına gelirken, bir p-tipi yarı iletkenin ise fazla sayıda delik veya pozitif yük taşıyıcılarına sahip olacağı anlamına gelir (aslında bir delik veya pozitif yük, "bir elektronun yokluğunu" temsil eder). Bu nedenle, bir p-tipi yarı iletken, bir n-tipi yarı iletkeninden elektron alabilir. Bu süreç, yarı iletkenlerin elektronik cihazlarda etkin bir şekilde kullanılmasını sağlar ve bu cihazların işlevselliğini artırır. Ekstrinsik yarı iletkenler, modern elektronik cihazların temel bileşenlerini oluşturur ve elektriksel iletkenliklerini arttırarak bu cihazların performansını optimize eder.

2.2.2. P-N Eklem yapısının oluşumu ve p-n eklemde meydana gelen olaylar

PN eklemi, p-tipi ve n-tipi yarı iletkenlerin bir araya getirilmesiyle oluşturulur. Sanayide bu eklemeler genellikle tek bir Silikon veya Germanyum dilimi üzerinde yapılır. İlk olarak, dilimin bir tarafı trivalan bir safsızlık ile doplanarak p-tipi yarı iletken elde edilir. Ardından, aynı dilim pentavalan bir safsızlık ile doplanarak n-tipi bir bölge oluşturulur. Bu işlem sonucunda, dilimin iki tarafında farklı yarı iletken türleri elde edilerek bir eklem oluşur[38].

PN eklemine oluşumu sırasında üç önemli fenomen meydana gelir: difüzyon, uzay yük oluşumu ve sürüklenme (Bknz Şekil 2.2.).



Şekil 2.2. P-N Eklemi Oluşumu ve Meydana Gelen Olaylar

- Difüzyon: N-tipi yarı iletkende çoğunluk taşıyıcıları elektronlar, p-tipi yarı iletkende ise deşiklerdir. Bu iki yarı iletken bir araya getirildiğinde, yük taşıyıcıları arasındaki konsantrasyon farkı nedeniyle elektronlar n-tarafından p-tarafına, deşikler ise p-tarafından n-tarafına eklem boyunca hareket eder. Bu hareket "difüzyon" olarak adlandırılır ve "difüzyon akımı" oluşturur. Difüzyon, eklemde yük taşıyıcılarının konsantrasyon farkı nedeniyle rasgele olarak gerçekleşir ve bu süreç, eklemdeki elektriksel özelliklerin temelini oluşturur.

Difüzyon akımı, bu yük taşıyıcılarının hareketine bağlı olarak şu denklemlerle ifade edilir:

Elektron Difüzyon Akımı J_n :

$$J_n = -qD_n \frac{dn}{dx}$$

Deşik Difüzyon Akımı J_p :

$$J_p = qD_p \frac{dp}{dx}$$

Burada:

- q : Elementer yük ($1.6 \times 10^{-19} C$)
 - D_n : Elektron difüzyon katsayısı (cm^2/s)
 - D_p : Deşik difüzyon katsayısı (cm^2/s)
 - n : Elektron yoğunluğu (cm^{-3})
 - p : Deşik yoğunluğu (cm^{-3})
- Sürüklenme: Tükenme bölgesinde oluşan elektrik alan, elektronların p-tarafından n-tarafına ($p \rightarrow n$) ve deliklerin n-tarafından p-tarafına ($n \rightarrow p$) hareket etmesine neden olur. Bu hareket "sürüklenme" olarak adlandırılır ve bu hareketin sonucu olarak "sürüklenme akımı" meydana gelir. Sürüklenme akımı, difüzyon akımının ters yönündedir ve tükenme bölgesinin elektrik alanı tarafından yönlendirilir. Bu süreç, eklemde denge durumu oluşana kadar devam eder ve sonunda net akım sıfır olur. Sürüklenme akımı şu denklemlerle ifade edilir:

Elektron Sürüklenme Akımı J_n :

$$J_n = qn\mu_n E$$

Deşik Sürüklenme Akımı J_p :

$$J_p: qp\mu_p E$$

Burada:

- μ_n : Elektron mobilitesi ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
- μ_p : Deşiklerin mobilitesi ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)
- E : Elektrik Alan
- Uzak Yük Oluşumu: Elektronların n-tarafından p-tarafına ($n \rightarrow p$) hareketi, n-tarafında pozitif yüklü iyonize donörler bırakır. Benzer şekilde, deşiklerin p-tarafından n-tarafına ($p \rightarrow n$) hareketi, p-tarafında negatif yüklü iyonize akseptörler bırakır. Bu hareketlerin sonucunda eklemde pozitif ve negatif yüklerin birikimiyle bir "tükenme bölgesi" oluşur. Tükenme bölgesi, yük taşıyıcılarının hareket ettiği orijinal konumlarını terk etmesiyle oluşur ve bu nedenle "tükenme" bölgesi olarak adlandırılır. Bu bölge, eklemde elektriksel bir bariyer oluşturur ve yük taşıyıcılarının serbest hareketini sınırlar. Sürüklenme akımı şu denklemlerle ifade edilir:

Difüzyon ve sürüklenme akımlarının etkileşimi

P-N eklemde difüzyon ve sürüklenme akımları zıt yönlerde hareket eder. Difüzyon, yük taşıyıcılarını konsantrasyon farkı nedeniyle hareket ettirirken, sürüklenme elektrik alan nedeniyle bu taşıyıcıları hareket ettirir. Eklemde denge durumuna ulaşılan kadar bu iki akım birbirine karşı çalışır. Denge durumunda, difüzyon akımı ve sürüklenme akımı eşit ve zıt yönlerde olur, bu da net akımın sıfır olmasını sağlar.

Denge durumu şu şekilde ifade edilebilir:

$$J_{\text{sürüklenme}} + J_{\text{difüzyon}} = 0$$

Bu denklemler, PN eklemnin çalışma prensiplerini ve yarı iletken cihazların işleyişini anlamak için temel teşkil eder. Eklemdeki elektrik alan ve yük taşıyıcılarının hareketi, yarı iletken elektronik cihazların performansını ve verimliliğini belirler[39].



3. MATERİYAL METOD

3.1. Güneş Hücresi Pencere Tabakası ZnSnO İnce Filmlerin Üretilmesi

Bu çalışmada, güneş hücresi pencere tabakası olarak kullanılan ZnSnO ince filmlerinin üretimi, bir dizi süreçte gerçekleştirilmiştir. ZnSnO ince filmlerinin üretiminde Ortadoğu Teknik Üniversitesi (ODTÜ) altyapısındaki üç-başlıklı manyetik saçtırma sistemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sisteme ait görüntü Şekil-3.1’de sunulmuştur.



Şekil 3.1. Üç-başlıklı manyetik saçtırma sistemine ait görüntü

İlk olarak, alttaş olarak seçilen ITO kaplı camlar özenle temizlenmiş ve gerekli ön işlemlerden geçirilerek kullanıma hazır hale getirilmiştir. Üretim süreci, yaklaşık 10^{-5} Torr civarındaki baz basınca sahip olacak şekilde hazırlanan bir vakum odasında gerçekleştirilmiştir. ZnO ve SnO hedef malzemeleri kullanılarak ters manyetik saçtırma yöntemi uygulanmıştır; bu süreçte RF (Radyo Frekans) kaynakları ZnO ve SnO tesisatlarına

bağlanmış ve RF güçleri sırasıyla 90 Watt ve 60 Watt olarak ayarlanmıştır. Argon gazı, plazma ortamını oluşturmak için kullanılmıştır. ZnO ve SnO hedefleri, manyetik saçırma odasına yerleştirilmiş ve eş zamanlı olarak açılarak eş-saçırma işlemi yapılmıştır. Saçırma süreci, vakum odasındaki plazma ortamında gerçekleşmiştir. Üretim sırasında alttaşın sıcaklığı oda sıcaklığında tutulmuş, bu da film oluşumunu belirli bir sıcaklık aralığında optimize etmek için tercih edilmiştir. Üretim süresince film kalınlığı sürekli olarak kalınlık monitörü ile izlenmiş ve 70 nm olarak belirlenmiştir. Üretim tamamlandıktan sonra, oluşan ZnSnO ince filmleri, karakterizasyon için çeşitli analitik yöntemlere tabi tutulmuştur. Filmlerin yapısal özellikleri Rigau Miniflex marka X-ışını kırınımı (XRD) sistemi (bkz Şekil 3.2) kullanılarak yapılmıştır.



Şekil 3.2. XRD sistemine ait görüntü

Sistem içerisinde ışın kaynağı olarak Cu-K α kullanılmaktadır. Filmlerin ayrıca Raman spektroskopisi ölçümleri yapılmıştır. Raman ölçümleri ODTÜ-GÜNAM altyapısındaki sistem kullanılmıştır (Bknz Şekil 3.3). Sistemde 532 nm yeşil lazer ışını kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Raman ölçüm sistemine ait görüntü

Filmlerin optik özelliklerini belirlemek için UV-Vis spektroskopisi ölçümleri alınmıştır. Ölçümler Şekil 3.4’de gösterilen Perkin Elmer Lambda 45 markalı cihazda alınmıştır.



Şekil 3.4. Perkin Elmer Lambda 45 spektrofotometre

Ek olarak filmlere ait atomik kuvvet mikroskobu (AFM) yapılmıştır. Bu analizler film özelliklerinin, yapısının ve bileşiminin ayrıntılı olarak incelenmesini sağlamıştır. Bu süreç, ZnSnO ince filmlerinin manyetik saçtırma yöntemiyle başarıyla üretilmesini mümkün kılmıştır.

3.2. Cu-Sb-Se Soğurucu Tabakasının Üretimi

Cu-Sb-Se (CAsE) ince filmlerinin üretiminde, ikili Sb_2Se_3 ve CuSe buharlaştırma kaynakları kullanılmıştır. İnce filmler, ultrasonik vibrasyon yöntemiyle temizlenmiş soda-kireç cam, silikon ve ITO (İndium Kalay Oksit) alttaşları üzerine büyütülmüştür. Büyütme işlemi, termal buharlaştırma ve elektron demeti ile buhar biriktirme yöntemlerinin her ikisini aynı anda içeren fiziksel buharlaştırma sistemi (PVD) kullanılarak eş zamanlı olarak kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Kullanılan sisteme ait görsel Şekil 3.5 'te sunulmuştur.



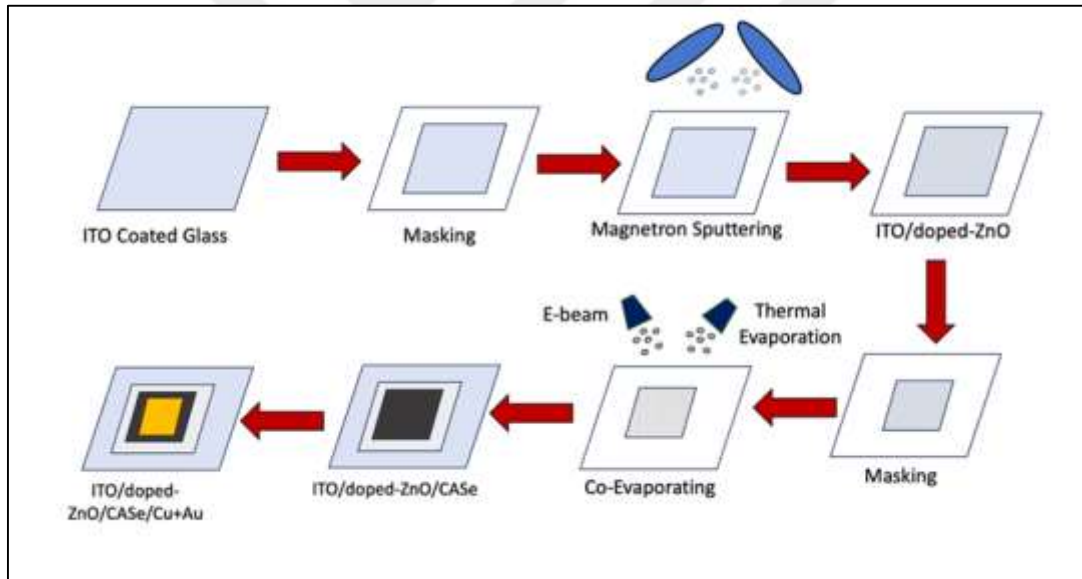
Şekil 3.5. Termal buharlaştırma ve elektron demeti ile buhar biriktirme yöntemlerinin her ikisini aynı anda içeren fiziksel buharlaştırma (PVD)sistemi

Üretim sürecinde ilk olarak, ince film kaplama işleminin gerçekleştirileceği çember, iç basıncı yaklaşık 10^{-6} Torr mertebesine ulaşana kadar vakumlanmıştır. Vakumlanan çember, Sb_2Se_3 içeren pot buharlaşma başlayana kadar ısıtılmıştır. Buharlaşma oranı ve film kalınlığı, Inficon XTM/2 birikim monitörü kullanılarak sürekli olarak kontrol edilmiştir. Sb_2Se_3 buharı stabil bir buharlaşma oranına ulaştığında, CuSe içeren potaya elektron demeti gönderilerek Sb_2Se_3 ve CuSe buharının hazırlanan alttaşlar üzerine eş zamanlı olarak kaplanması sağlanmıştır. Sb_2Se_3 ve CuSe malzemelerinin yoğunlukları ve Z-oranları belirlenmiş ve buharlaşma oranları kaplama işlemi boyunca kontrol altında tutulmuştur. Elde edilen ince filmlerin kalınlıkları, Dektak kalınlık ölçer kullanılarak 750 nm olarak ölçülmüştür. CSe ince filmleri, farklı tavlama sıcaklıklarında (200 °C, 300 °C ve 400 °C) azot ortamında 30 dakika süreyle tavlansmıştır. Tavlama işlemi, film yapısına olan etkisinin değerlendirilmesi ve en iyi kristal yapının hangi tavlama sıcaklığında elde edildiğini belirlemek amacıyla gerçekleştirilmiştir. Optimizasyon çalışmaları sonucunda elde edilen parametreler ışığında kontrol üretimi yapılmıştır. Bu süreçte, kaynak malzemelerden Sb_2Se_3 ticari olarak satın alınmış ve bu durumun üretilecek film kalitesini etkileyebileceği öngörülmüştür. Şekil- 1.3 'de verilen CuSbSe₂ faz diyagramı göz önünde bulundurularak, istenilen yapının belirli bir Sb_2Se_3 kısmi basıncında yaklaşık 380 °C sıcaklıkta büyütülebileceği öngörülmüştür. Kullanılan PVD sisteminin basıncı yaklaşık 10^{-6} Torr olup, yapılan karakterizasyon ve optimizasyon çalışmaları sonucunda üretim sıcaklığının 300 °C olarak belirlendiği gözlemlenmiştir. Kontrol üretimi sırasında, alttaş sıcaklığı önce oda sıcaklığında tutulmuş ve daha sonra kademeli olarak 300 °C'ye çıkartılmıştır. Üretim, Sb_2Se_3 buharı altında devam edilmiştir. Bu aşamalar, Cu-Sb-Se ince filmlerinin başarıyla üretimi ve kontrolünü içeren detaylı bir süreci temsil etmektedir.

3.3. Cu-Sb-Se İnce Film Güneş Hücresinin Fabrikasyonu

CSe ince film güneş hücresinin fabrikasyon süreci, bir dizi adımı kapsamaktadır. İlk olarak, temizlenmiş ITO kaplı camlar kullanılmış ve bu camlar iyi bir şekilde temizlenerek fabrikasyon sürecine hazır hale getirilmiştir. ITO kaplı camlar maskelenerek, üzerine ZnSnO ince filmleri manyetik saçtırma yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Üretim parametreleri, önceki alt başlıkta belirlenen optimizasyon ve analiz sonuçlarına dayanmaktadır. ZnSnO ince filmler, yaklaşık 100 nm kalınlığında elde edilmiştir. ZnSnO ince filmleri kısa devre etkilerini önlemek için maskelenerek, fiziksel buharlaştırma sistemi içerisine yerleştirilmiştir. Bu sistem içerisinde CSe ince filmleri, belirlenen üretim parametreleri

kullanılarak yaklaşık 1200 nm kalınlığında üretilmiştir. CAsSe ince film güneş hücresi fabrikasyon süreci, maskelenme ve alt tabaka hazırlığı, Cu+Au metal arka kontak kaplaması ve kısa devre etkilerinin yok edilmesi adımlarını içermektedir. Maskelenmiş CAsSe ince filmler üzerine, önceki bölümde elde edilen parametreler ışığında Cu+Au metal arka kontak kaplaması yapılmıştır. Bu adım, kısa devre etkilerini önlemek ve hücrenin arkasında güçlü bir elektriksel bağlantı sağlamak amacıyla gerçekleştirilmiştir. İnce filmler arasında kısa devre etkilerini önlemek amacıyla yapılan maskelenme işlemleri, hücre performansını artırmak için uygulanmıştır. Fabrikasyon süreci, detaylı bir şekilde Şekil 3-6'da şematize edilmiştir. Bu şematik temsil, her bir adımın doğru sırayla ve belirlenen parametrelerle gerçekleştirildiğini göstermektedir. Bu adımların tamamı, CAsSe ince film güneş hücresinin başarılı bir şekilde üretildiği ve fabrikasyon sürecinin tamamlandığı bir aşamayı temsil etmektedir.



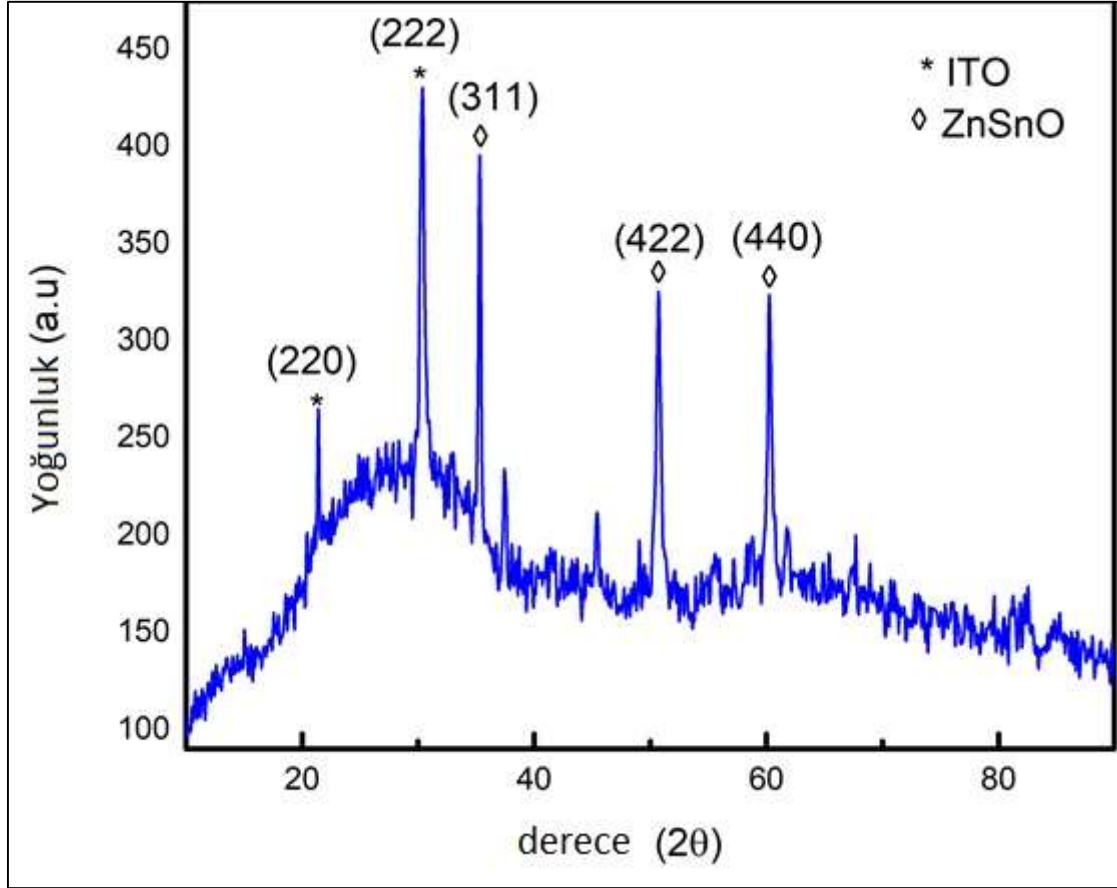
Şekil 3.6. CAsSe Güneş Hücresi Fabrikasyon süreci

4. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

4.1. Güneş Hücresi Pencere Tabakası ZnSnO ince filmlerin karakterizasyonu

Tez kapsamında Cu-Sb-Se (CAsE) ince film güneş hücrelerinin üretilmesi amaçlanmıştır. Bu kısımda, çok yönlü bir yaklaşım kullanılarak CAsE ince film güneş hücrelerinin pencere katmanı olan ZnSNO ince filmlerinin kapsamlı karakterizasyonu incelenmiştir. Bu araştırmada, bu filmlerin yapısal, optik ve morfolojik özelliklerini ortaya çıkarmak için X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) dahil olmak üzere en son teknikleri kullanılmıştır. Bu karakterizasyon yöntemlerinin seçimi, farklı ölçeklerde ZnSnO ince filmlerinin temel özelliklerine ilişkin tamamlayıcı bilgiler sağlama yeteneklerinden kaynaklanmaktadır. Bu ölçümlerin toplu analizi, yalnızca malzeme hakkındaki temel anlayışımızı ilerletmek için değil, aynı zamanda optoelektronik cihazlar, sensörler ve diğer gelişmekte olan teknolojilerdeki potansiyel uygulamalarının kilidini açmak için de çok önemlidir. Bu çalışma sayesinde hem akademik hem de uygulamalı araştırmalarda ilerlemeleri teşvik ederek ZnSnO ince filmlerini çevreleyen artan bilgi birikimine katkı sağlanması amaçlanmaktadır.

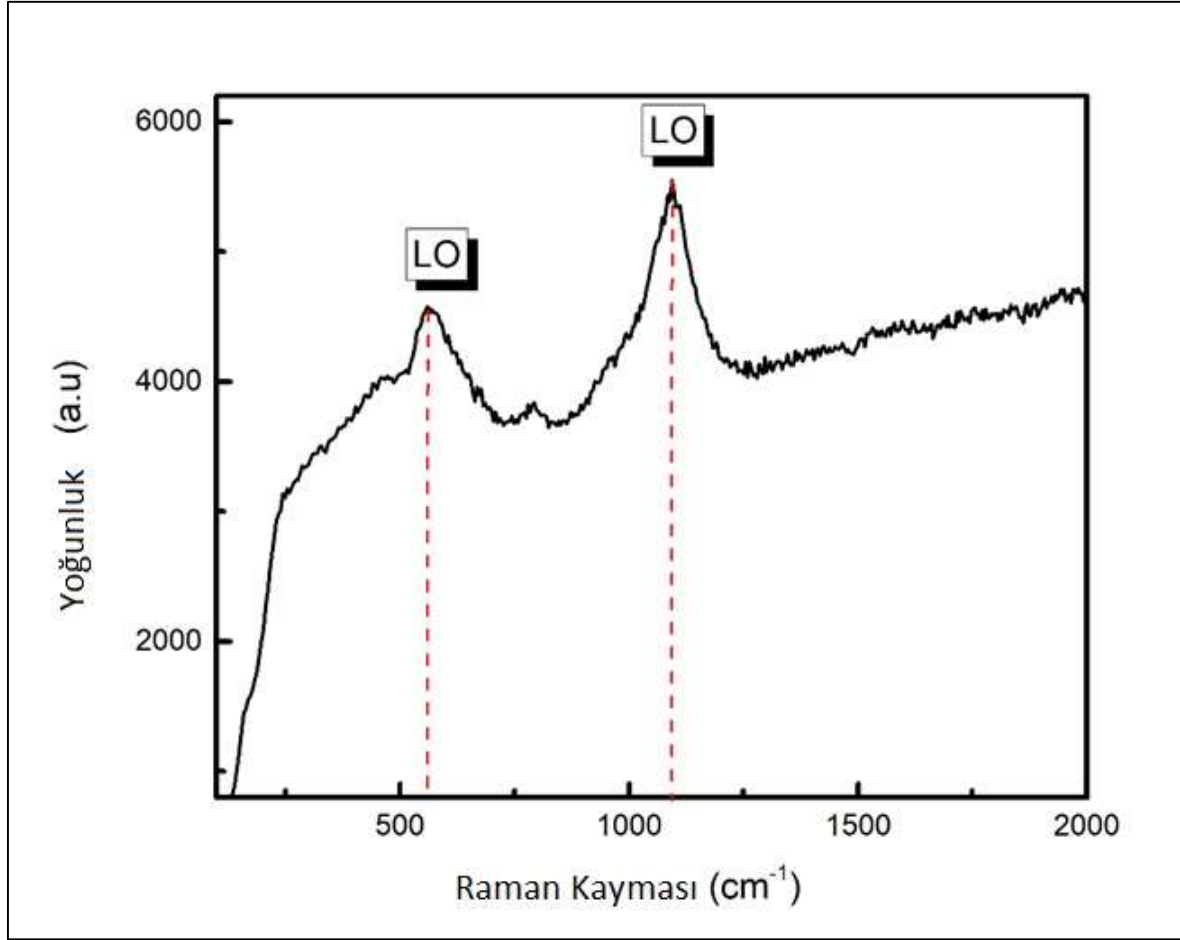
Şekil-4.1 ITO üzerine üretilmiş ZnSnO ince filmine ait XRD grafiği göstermektedir. Yapılan literatür araştırmaları ışığında XRD desenindeki (222) ve (220) yönelimleri cam üzerindeki In-katkılı SnO (ITO) yapısına aittir [40,41].



Şekil 4.1. ITO üzerine büyütülmüş (Zn,Sn)O ince filmlerine ait XRD deseni

Şekil-4.1’den görüldüğü gibi elde edilen filmler poli-kristal yapıda olduğu ortadadır. XRD deseninde gözlemlenen öncelikli yönelimlerin $20\sim 35^\circ$ civarında (311) düzlemi buyunca olduğu tespit edilmiştir. (space group $Fd\bar{3}m$, JCPDS 24-1470).

Şekil-4.2 ZnSnO ince filmlerine ait elde edilen Raman ölçümlerine göstermektedir. Yapı için öngörülen Raman modları $A_1+2B_1+E_1+2E_2$ gösterimine göre sınıflandırılabilir. Burada E modları iki katlıdır ve dört Raman aktif modu vardır; bir A_1 , bir çift dejenere E_1 ve iki çift dejenere E_2 . İki B dalı hem IR hem de Raman inaktiftir. Şekil-4.2 analiz edildiğinde E_2^{High} ve E_2^{Low} modları gözlemlenmiştir. Şekil-4.2’de gözlemlenen 550 cm^{-1} ve 1100 cm^{-1} civarındaki pikler A_{LO} ve $2 A_{LO}$ fononlarına aittir [42].



Şekil 4.2. (Zn,Sn)O ince filmlerine ait Raman grafiği

Filmlerin optik davranışlarını belirlemek için filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri yapılmıştır.

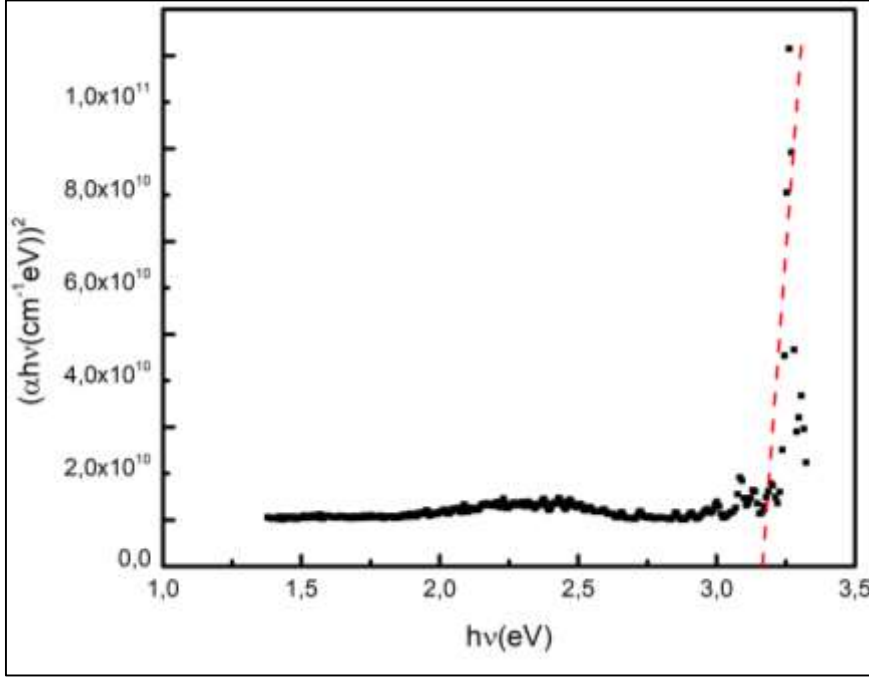
Denklem 4.1, Beer-Lambert yasası olarak bilinir ve Denklem 3.2'de verildiği gibi geçirgenliğin bir fonksiyonu olarak soğurma katsayısını ifade etmeyi sağlar, burada d film kalınlığıdır. Soğurma katsayısının Eşitlik 4.2'e eklenmesi, izin verilen doğrudan ve dolaylı geçişler için sırasıyla $(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ ve $(\alpha h\nu)^{1/2}$ vs. $h\nu$ grafiklerini kullanarak optik bant aralığının hesaplanmasına yol açar [43]

$$I = I_0 e^{-\alpha d} \quad (4.1)$$

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (4.2)$$

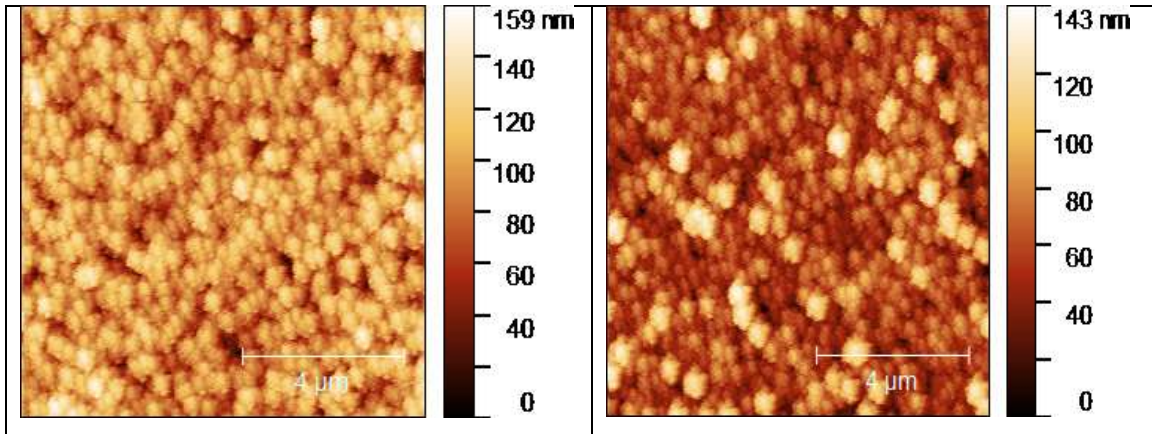
$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A[h\nu - E_g] \quad (4.3)$$

Yasak bölge bant aralığını hesaplamak için bu filmlere ait $h\nu$ 'ye bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizilmiştir ve Şekil-4.3'te bu grafik sunulmuştur. ZnSnO ince filmlerinin yasak bölge bant aralığı 3.16 eV olarak elde edilmiştir.



Şekil 4.3. (Zn,Sn)O ince filmlerine ait $h\nu$ 'ye bağlı $(\alpha h\nu)^2$ grafiği

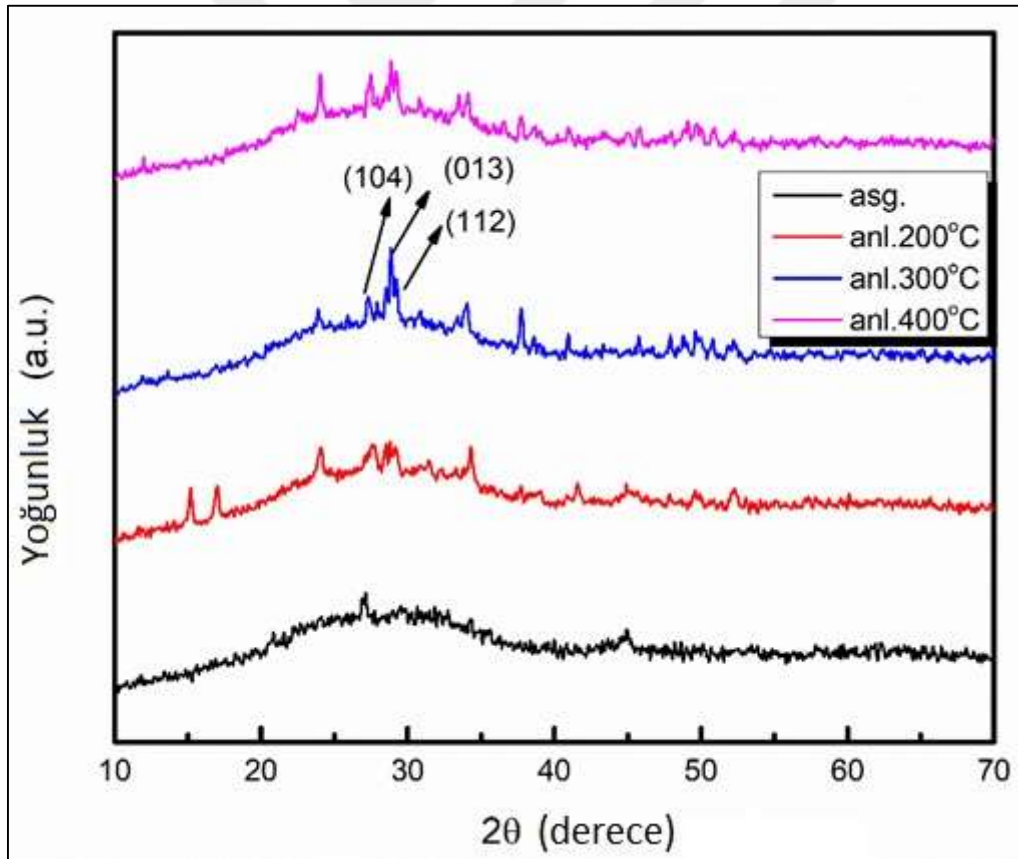
Filmlere ait AFM ölçümleri alınmıştır. Şekil-4.4 ZnSnO ince filmlerine ait AFM ölçüm sonuçlarını göstermektedir.



Şekil 4.4. ZnSnO ince filmlerine ait AFM ölçümleri

4.2. Güneş Hücresi Soğurucu Tabakası CAsE ince filmlerin karakterizasyonu

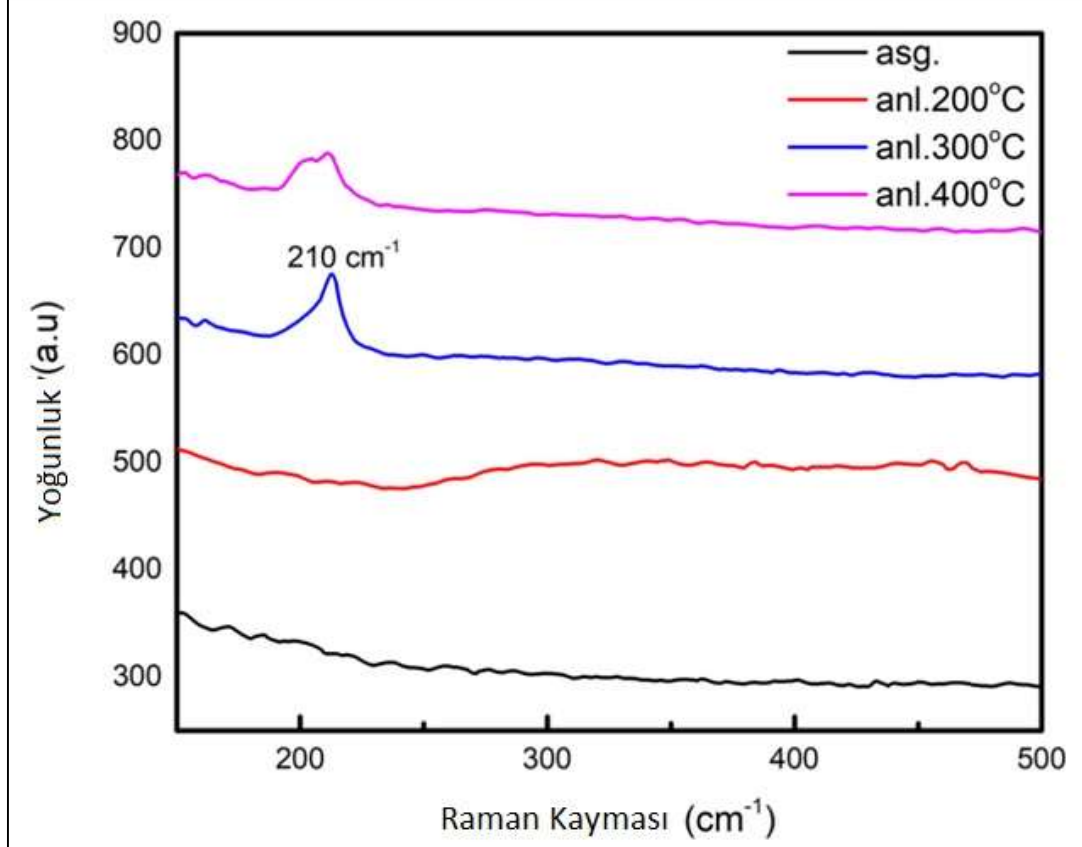
Bu bölümde, üretilcek ince film güneş hücresinin soğurucu katmanı olan Cu-Sb-Se (CAsE) katmanının kapsamlı bir karakterizasyonu yapılmıştır. XRD kırınım desenleri, filmlerin yapısal özelliklerini ayrıntılı bir şekilde inceledi. Şekil-4.5'te her biri farklı ısıtma işlem koşullarına tabi tutulan filmlerin kırınım desenleri sunulmuştur, bu koşullar "asg." (ısıtma işlem görmemiş), "anl. 200 °C", "anl. 300 °C" ve "anl. 400 °C" olarak adlandırılmıştır. Gözlemlenen kırınım desenleri ısıtma işlem görmemiş filmlerin neredeyse amorf bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Isıtma işlem sıcaklığının artmasıyla birlikte, yapıda polikristal bir fazın oluştuğu ve 300 °C'deki ısıtma işlemin ardından saf CuSbSe₂ fazına ulaşıldığı tespit edilmiştir. XRD analizi, literatürle uyumlu olarak, CuSbSe₂ fazına ait piklerin (104), (013) ve (112) düzlemlerine ait olduğunu ortaya koymaktadır [12].



Şekil 4.5. CAsE ince filmlerine ait XRD desenleri

Üretilen filmlerin Raman ölçümleri, Şekil-4.6'da sunulmuştur. Isıtma işlem görmemiş ve 200 °C'de ısıtma işlem görmüş filmlerde güçlü pikler gözlenmemiştir. 300 °C'de ısıtma işlem gören filmlerde

ise 210 cm^{-1} civarında bir kayma tespit edilmiştir. Bu Raman pikinin, literatürde belirtilen (Ag) Raman aktif moduna ait olduğu gözlemlenmiştir [12,34]. $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'deki ısıtıl işlemin ardından bu Raman pikinin keskinliğinin azaldığı ve yapının bozulmaya başladığı görülmüştür.



Şekil 4.6. CAsSe ince filmlerine ait Raman ölçümleri

Farklı sıcaklıklarda işlem görmüş CAsSe ince filmlerinin stokiyometrisinin analizi için EDXA ölçümleri yapılmıştır ve elde edilen sonuçlar Çizelge-4.1'de sunulmuştur. Çizelge-4.1'den görüleceği üzere, ısıtıl işlem ile yapıdaki Se oranının azaldığı görülmektedir. İstenilen stokiyometri göz önünde bulundurulduğunda Cu~25%, Sb~25% ve Se~50% olması beklenmektedir. Elde edilen sonuçlar, ısıtıl işlemin yapıdaki Se oranını azalttığını ve istenen stokiyometriye $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yaklaşıldığını göstermektedir. Raman, XRD ve EDXA sonuçları, en iyi tavlama sıcaklığının $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğunu desteklemektedir. Çizelge-4.1, filmlerin Cu açısından zengin, Sb açısından fakir olduğunu ve Sb_2Se_3 ortamında veya Se ortamında işleme tabi tutularak bu durumun düzeltilebileceğini göstermektedir. Yapılan XRD, Raman ve EDXA analizlerine dayanarak, en uygun tavlama sıcaklığının $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ olduğu ve 400

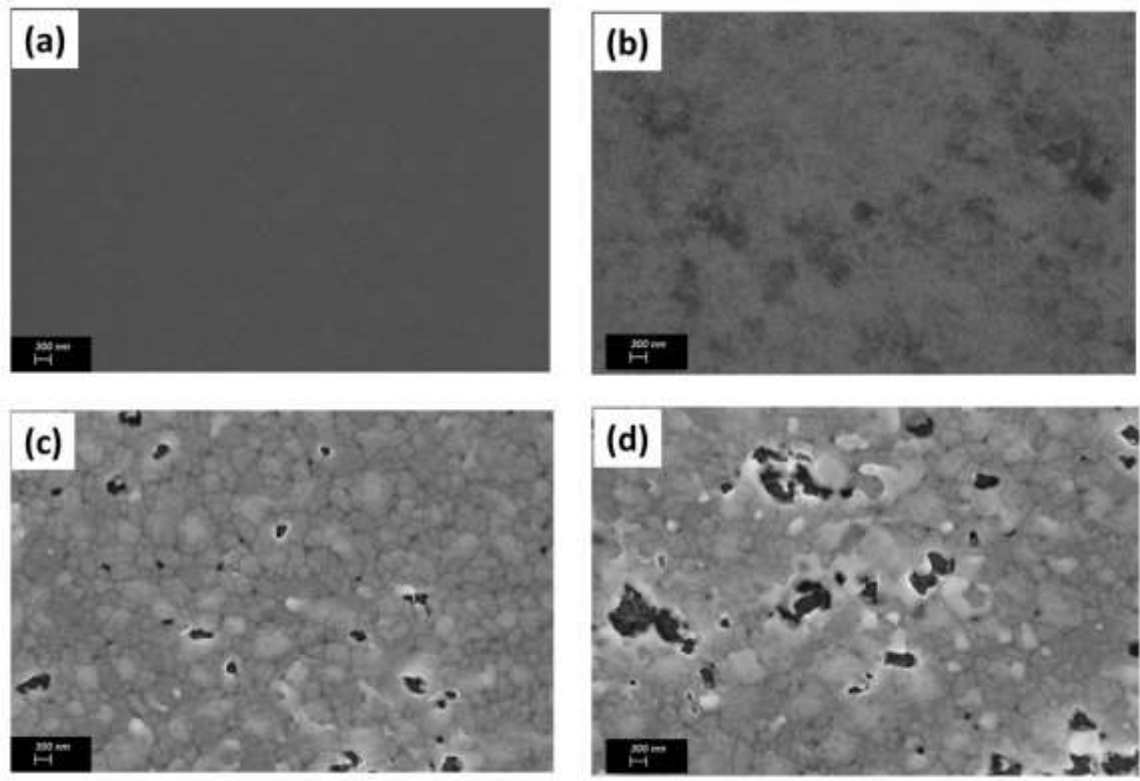
°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda yapısal bütünlüğün bozulmaya başladığı sonucuna varılmıştır.

Çizelge 4.1. Isıl işlem uygulanmamış ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanmış CAsSe ince filmlerine ait EDXA ölçüm sonuçları

	<u>Cu (atomik %)</u>	<u>Sb (atomik %)</u>	<u>Se (atomik %)</u>
<u>asg.</u>	32.56	21.69	45.76
<u>anl.200°C</u>	33.10	22.29	44.61
<u>anl.300°C</u>	28.74	26.78	44.48
<u>anl.400°C</u>	34.70	22.93	42.36

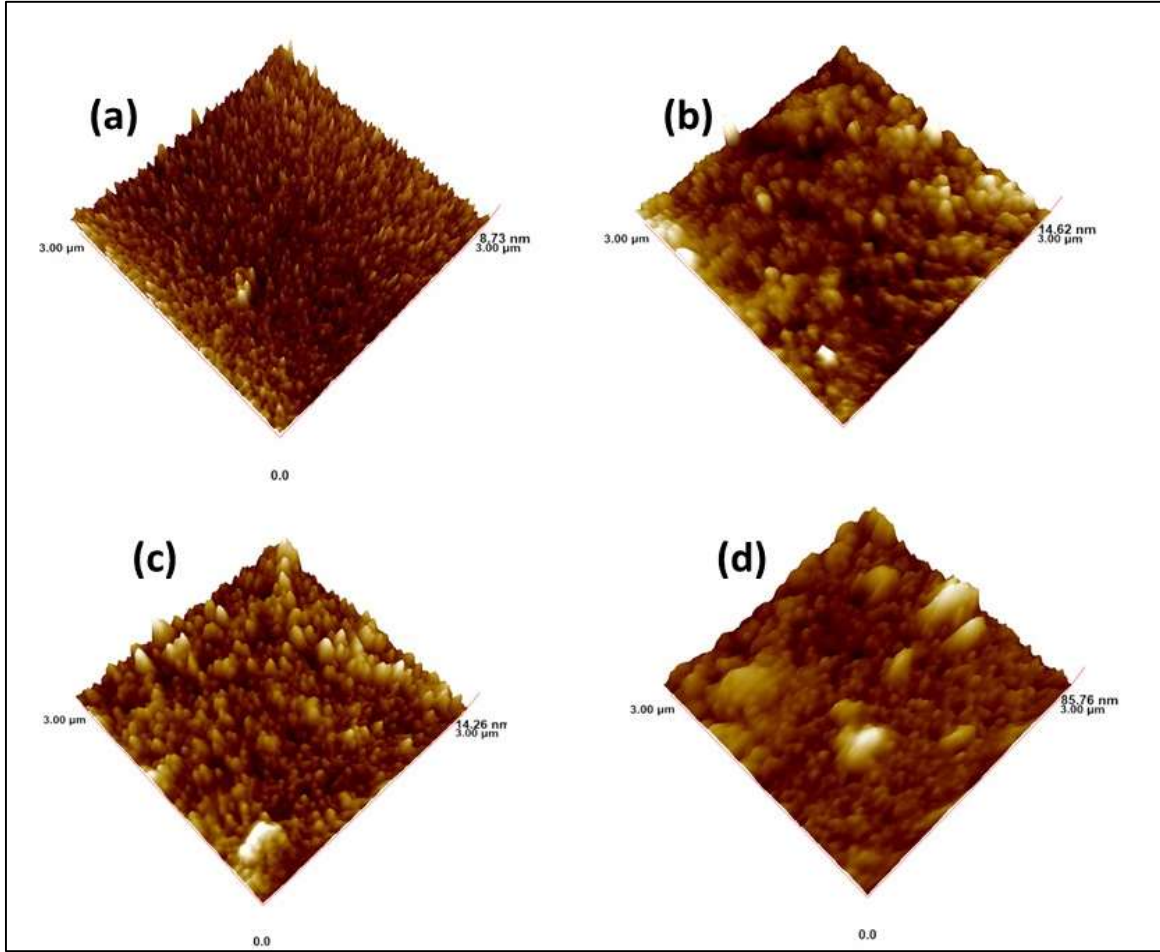
Üretilen ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış CAsSe ince filmlerine ait SEM görüntüleri Şekil-4.7’de verilmektedir. SEM görüntüleri, işlem görmüş filmlerin morfolojisindeki değişiklikleri göstermektedir. 300 °C'deki işlemin ardından tanecik boyutunda ciddi bir artış gözlemlenirken, 400 °C'deki işlemin film yüzeyinde ciddi bozulmalara neden olduğu gözlenmiştir. Bu bozulmaların EDXA sonuçlarına göre yüzeydeki Se segregasyonundan kaynaklandığı söylenebilir.

SEM sonuçlarının da tıpkı XRD, Raman ve EDXA sonuçlarında gösterdiği gibi 400 °C’deki ısıl işlemin film yapısında ciddi bozulmalara yol açtığı ve filmler için ideal tavlama sıcaklığının 300 °C olduğunu gösterdiği ortadadır.



Şekil 4.7. Isıl işlem görmemiş (a), 200 °C’de ısıl işlem görmüş (b), 300 °C’de ısıl işlem görmüş (c) ve 400 °C’de ısıl işlem görmüş CAsSe ince filmlerine ait SEM görüntüleri

Tez çalışmaları kapsamında üretilecek hücre performansının artırılması ve hücredeki verim kayıplarına yol açacak sorunların en aza indirgenmesi için soğurucu katman olan CAsSe ince filmlerindeki tanecik boyutunun (grain size) oldukça büyük olması gerekmektedir [7]. CAsSe ince filmlerindeki tanecik boyutunu arttırmak için üretilen filmlerin Sb_2Se_3 ve Se atmosferlerinde tavlama işlemi gerekmektedir [7]. Böylece Şekil-4.7’de görülen tanecik boyutları büyüyecektir ve yüzeyde görülen Se segregasyonundan kaynaklı bozulmaların önüne geçecektir. Yapılan tavlama işlemleri çok yüksek sıcaklıklara çıkılmadan yapılacak bir tavlama işlemi ile istenilen özelliklerde bir soğurucu katman elde edileceğini göstermektedir. CAsSe ince filmlerine ait AFM ölçümleri Şekil-4.8’de verilmektedir.



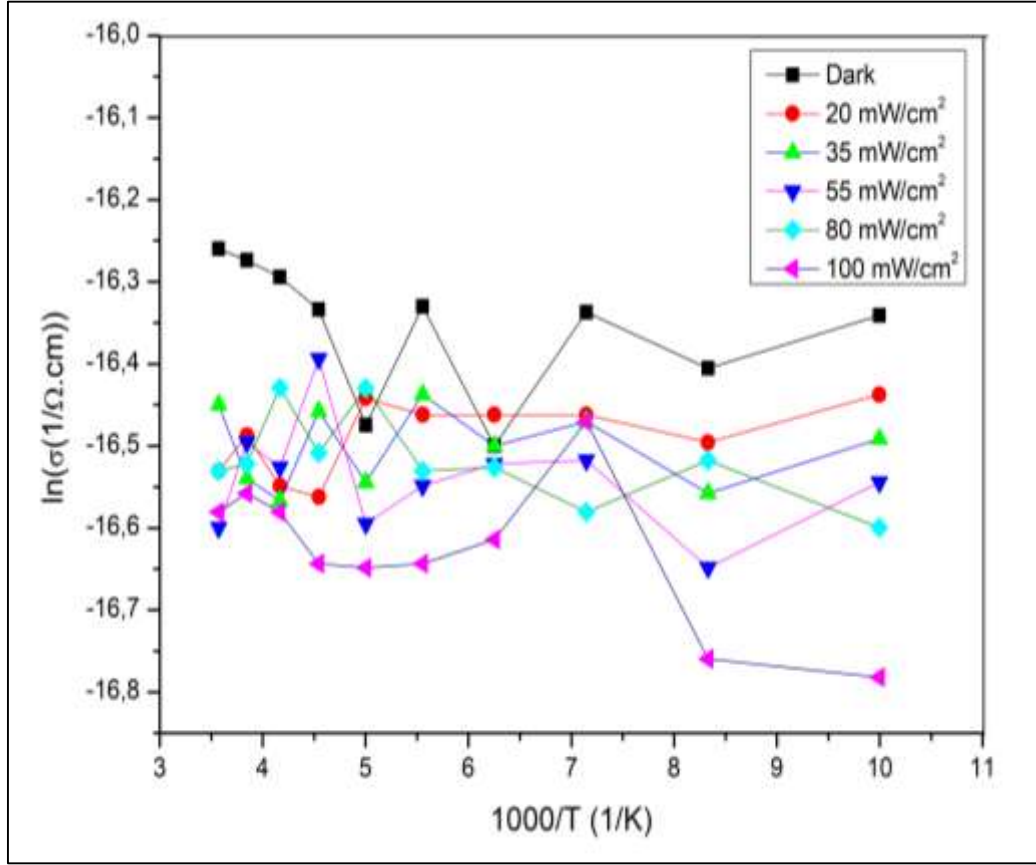
Şekil 4.8. Isıl işlem görmemiş (a), 200 °C’de ısıl işlem görmüş (b), 300 °C’de ısıl işlem görmüş (c) ve 400 °C’de ısıl işlem görmüş CSe ince filmlerine ait AFM görüntüleri

Soğurucu katmanın tanecik boyutunu artırmak için Sb_2Se_3 ve Se atmosferlerinde işleme tabi tutulan filmlerin AFM görüntüleri, tanecik boyutundaki değişimi doğrulamaktadır. Bu işlemlerle, yüzeydeki Se segregasyonundan kaynaklanan bozulmaların önüne geçilebileceği ve istenen özelliklere sahip bir soğurucu katmanın elde edilebileceği gösterilmiştir.

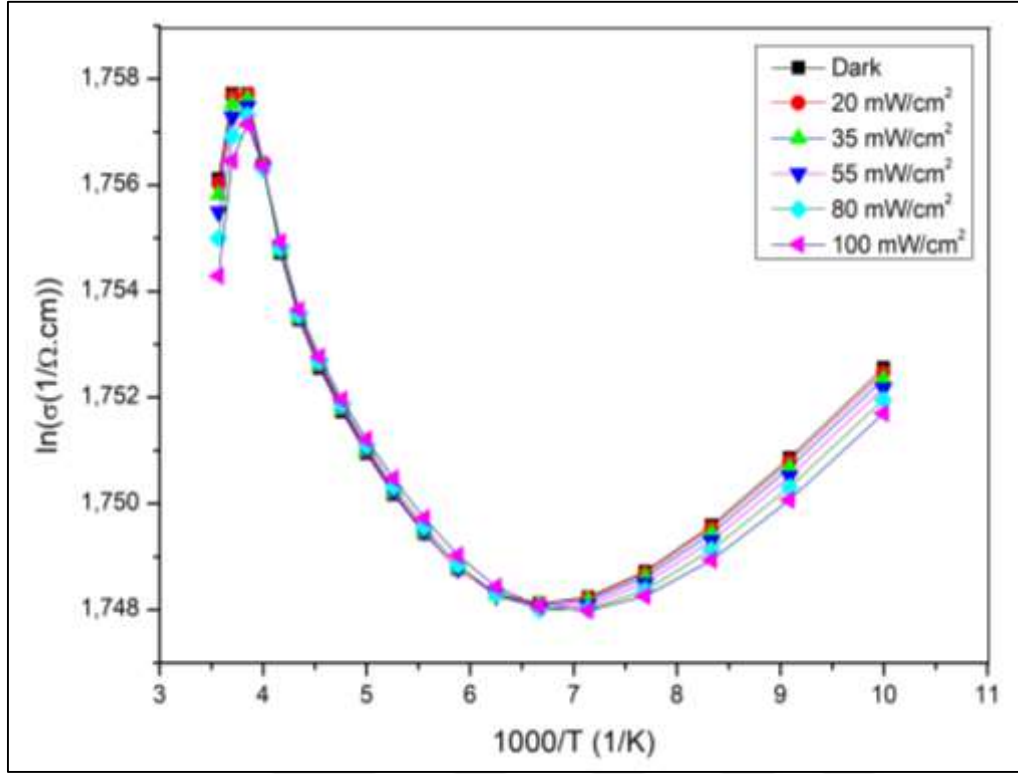
CSe ince filmlerinin elektriksel karakterizasyonları, Van der Pauw geometrisinde üretilen ve kontaklanan filmler üzerinde gerçekleştirilmiştir. Sıcaklık bağımlı foto-iletkenlik ölçümleri, 100-300 °C aralığında yapılmış ve elde edilen sonuçlar grafiklerle sunulmuştur. Her bir ölçüm, farklı yoğunluktaki ışık altında tekrarlanmış ve aktivasyon enerjileri hesaplanarak sonuçlar detaylı bir şekilde incelenmiştir.

CSe ince filmlere ait sıcaklık bağımlı foto-iletkenlik ölçümleri Şekil-4.9, Şekil-4.10, Şekil-4.11, Şekil-4.12’de verilmiştir. Söz konusu ölçümler 100-300 °C aralığında yapılmış, her bir

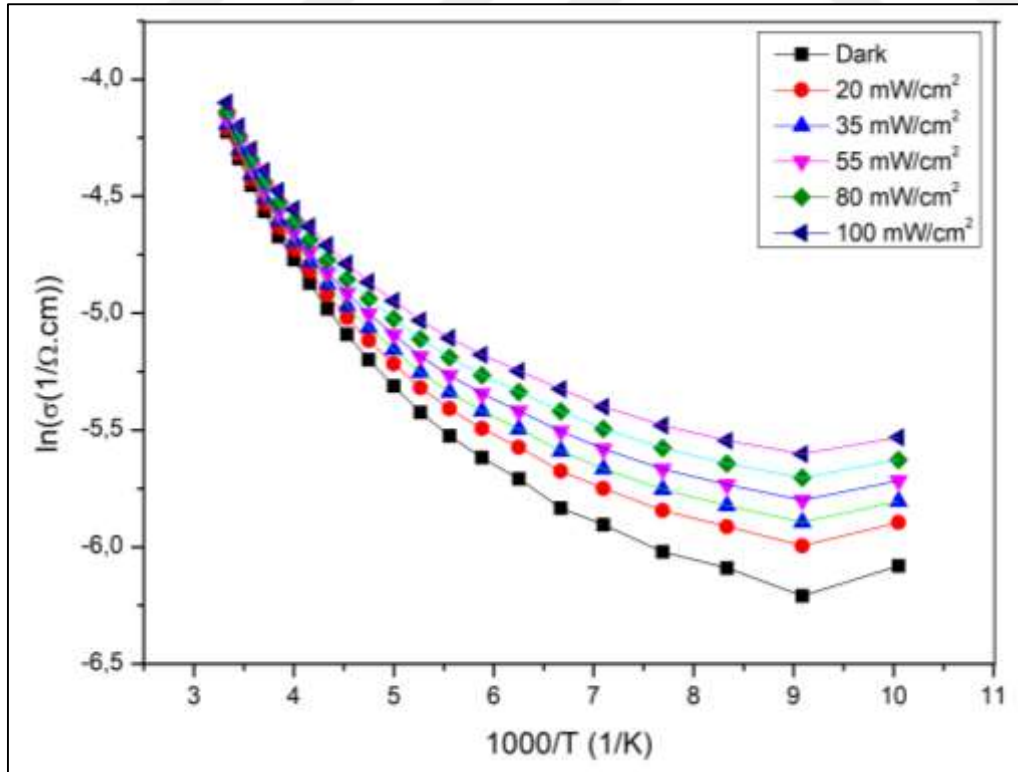
ölçüm önce karanlık ortamda daha sonra 20 mW/cm², 35 mW/cm², 55 mW/cm², 80 mW/cm² ve 100 mW/cm² yoğunluğa sahip ışık altında tekrarlanmış ve örneklerin aktivasyon enerjilerini hesaplamak amacıyla şekiller oluşturulmuştur.



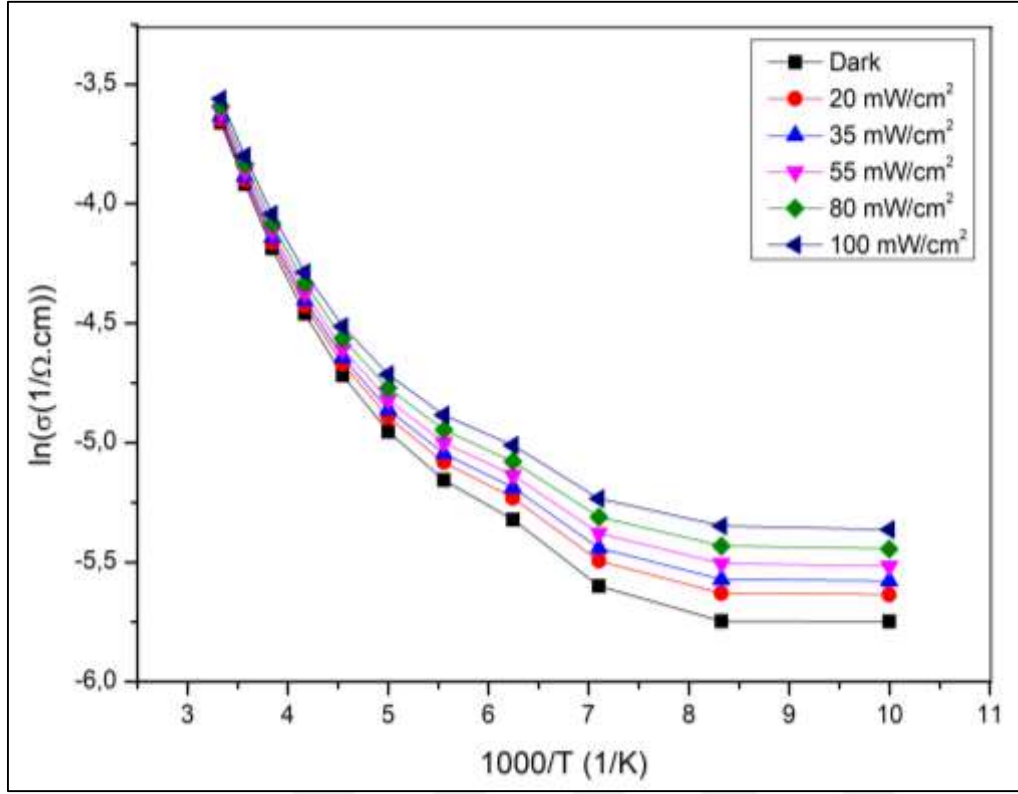
Şekil 4.9. Arrhenius grafiği: Herhangi bir ısıtılmış üretilen (tavlanmamış) CAsSe ince film



Şekil 4.10. Arrhenius grafiği: 200 °C sıcaklıkta tavlanan CAsSe ince film



Şekil 4.11. Arrhenius grafiği: 300 °C sıcaklıkta tavlanan CAsSe ince film



Şekil 4.12. Arrhenius grafiği: 400 °C sıcaklıkta tavlanan CAsE ince film

Yapılan ölçümler, tavlannmamış CAsE ince filminin elektriksel açıdan tutarlı bir davranış sergilemediğini ortaya koymuştur. Bu durumun altında, ince filmin düzgün bir kristal yapısına sahip olmaması (amorf) ve muhtemel tuzak enerji seviyelerinin fazlalığı gibi faktörler etkilidir. Tavlanan örneklerin 200 °C, 300 °C ve 400 °C sıcaklıklarındaki tepkisi Şekil-4.10, Şekil-4.11 ve Şekil-4.12'de detaylı bir şekilde incelendi. Aktivasyon enerjilerinin hesaplanmasında kullanılan Seto'nun (1975) Eşitlik 4.4, bu analizde temel bir rol oynamıştır [44].

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad (4.4)$$

Söz konusu sıcaklıklarda tavlanan filmlerin kusur oluşumu için aktivasyon enerjisi hesaplamaları, iletkenlik (σ) ve Boltzmann sabiti (k) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elde edilen sonuçlar Çizelge -4.2'de ayrıntılı bir şekilde sunulmuştur. Bu bağlamda, ışık yoğunluğunun artmasıyla birlikte 300 °C'de tavlannmış CAsE ince filminde aktivasyon enerjisinin azaldığı gözlemlenmiştir. Bu durum, yüksek enjeksiyon seviyeleri altında

aktivasyon enerjisinin azalmasının, gelişmiş kusur reaksiyonlarına işaret ettiği literatürde de bilinmektedir.

Çizelge 4.2. 200 °C, 300 °C ve 400 °C’de tavllanmış CAsE ince filmlerin karanlık ve farklı ışık yoğunlukları altındaki aktivasyon enerjileri:

	Aktivasyon enerjisi (meV)		
	200 °C’de tavllanmış	300 °C’de tavllanmış	400 °C’de tavllanmış
Karanlık	4.98×10^{-4}	4.70×10^{-2}	5.35×10^{-2}
20 mW/cm ²	4.98×10^{-4}	4.15×10^{-2}	5.55×10^{-2}
35 mW/cm ²	4.47×10^{-4}	3.93×10^{-2}	5.46×10^{-2}
55 mW/cm ²	4.81×10^{-4}	3.75×10^{-2}	5.35×10^{-2}
80 mW/cm ²	4.30×10^{-4}	3.57×10^{-2}	5.25×10^{-2}
100 mW/cm ²	4.55×10^{-4}	3.56×10^{-2}	4.66×10^{-2}

Elde edilen aktivasyon enerjisi verileri, CAsE filminin elektriksel davranışını anlamak ve potansiyel kusur oluşum mekanizmalarını değerlendirmek açısından önemlidir. Bu veriler, ışık yoğunluğundaki değişimlerin filmdeki kusur oluşumu üzerindeki etkilerini anlamamıza yardımcı olabilir.

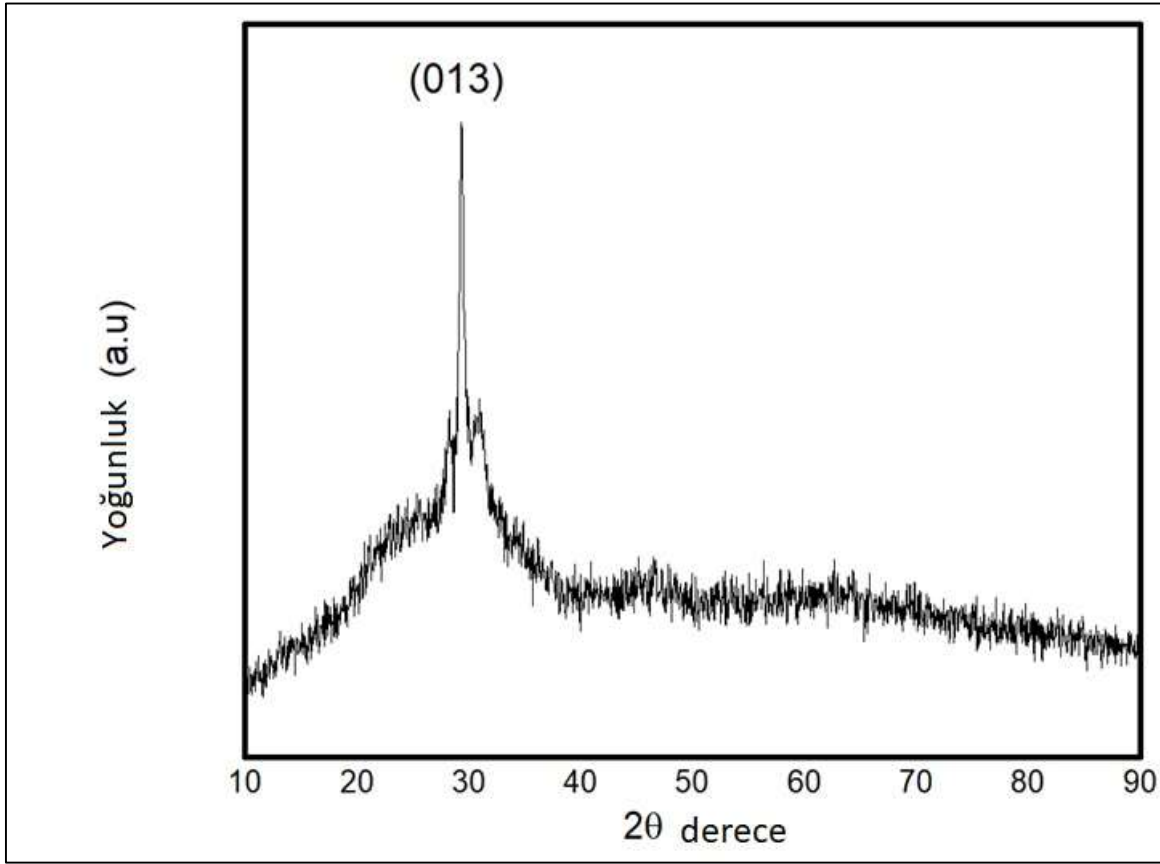
CAsE filmine ait yapılan yapısal ve elektriksel karakterizasyonlar sonucunda üretilen filmler için en uygun tavlama sıcaklığının 300 °C olduğu sonucu elde edilmiştir.

Bu kısma kadar detaylandırılan optimizasyon ve karakterizasyon araştırmaları, CuSe ve Sb₂Se₃ kaynakları kullanılarak eş buharlaştırma yoluyla CAsE ince filmlerin üretimi için optimum alttaş sıcaklığının 300 °C olduğunu ortaya koymuştur. Bu ampirik bilgiye dayanarak, fiziksel buharlaştırma sistemi içinde oluşturulan parametrelere bağlı kalınarak CAsE ince filmlerinin replikasyonu gerçekleştirildi. Bu çaba, CAsE ince film üretiminin tekrarlanabilirliğini göstermeyi ve üretim sürecinde istenen film kalitesinin elde edilebilirliğini tespit etmeyi amaçladı.

Kontrol üretim aşamasında, belirlenen kaynak malzemelerden ticari kaynaklı Sb₂Se₃ tedarik edildi. Bu satın almanın, ortaya çıkan filmin kalitesini doğrudan etkileyeceği varsayılmıştır. Şekil 3.1’de sunulan Cu-Sb-Se faz diyagramının analizine dayanarak, hedeflenen kristal

düzenlemesinin, sistemi yaklaşık 380 °C'lik bir sıcaklığa maruz bırakırken, Sb_2Se_3 'ün kısmi basıncını yaklaşık 10^{-5} Torr'da tutarak yetiştirilebileceği açıktır.

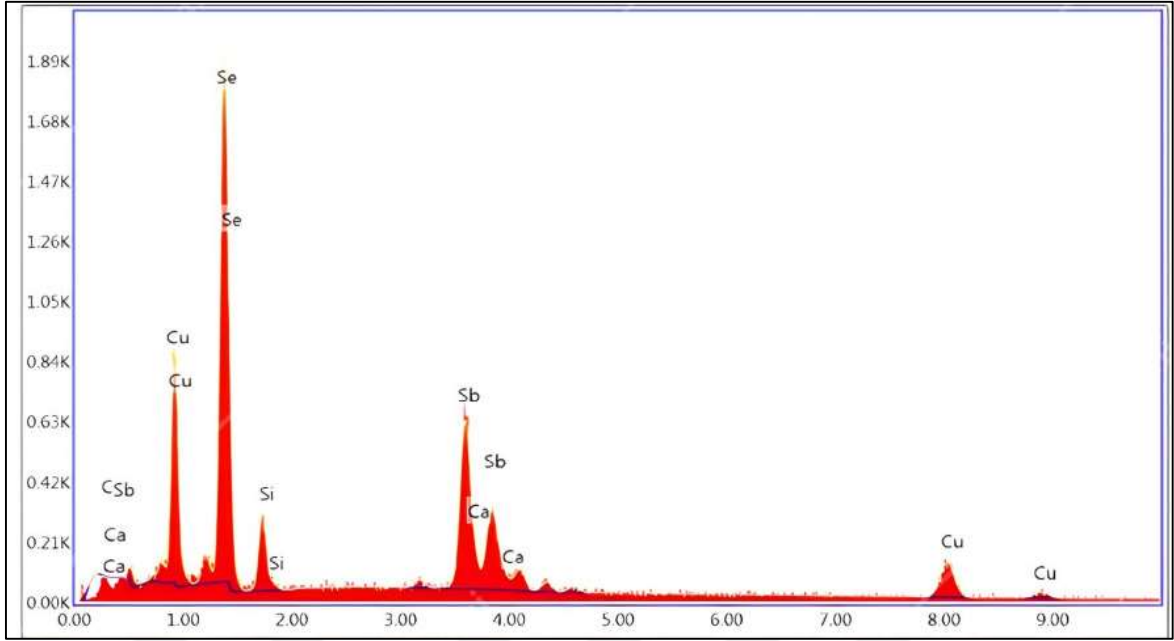
Kontrol üretimi sürecinde, alttaş sıcaklığı başlangıçta oda sıcaklığında tutuldu ve daha sonra 300 °C'lik bir sıcaklığa ulaşmak için kademeli olarak yükseltildi. Sıcaklığın bu spesifik değere yükseltilmesinin ardından, üretim süreci daha sonra Sb_2Se_3 buharı varlığında sürdürüldü. Üretilen filme ait XRD grafiği Şekil 4.13'te sunulmuştur.



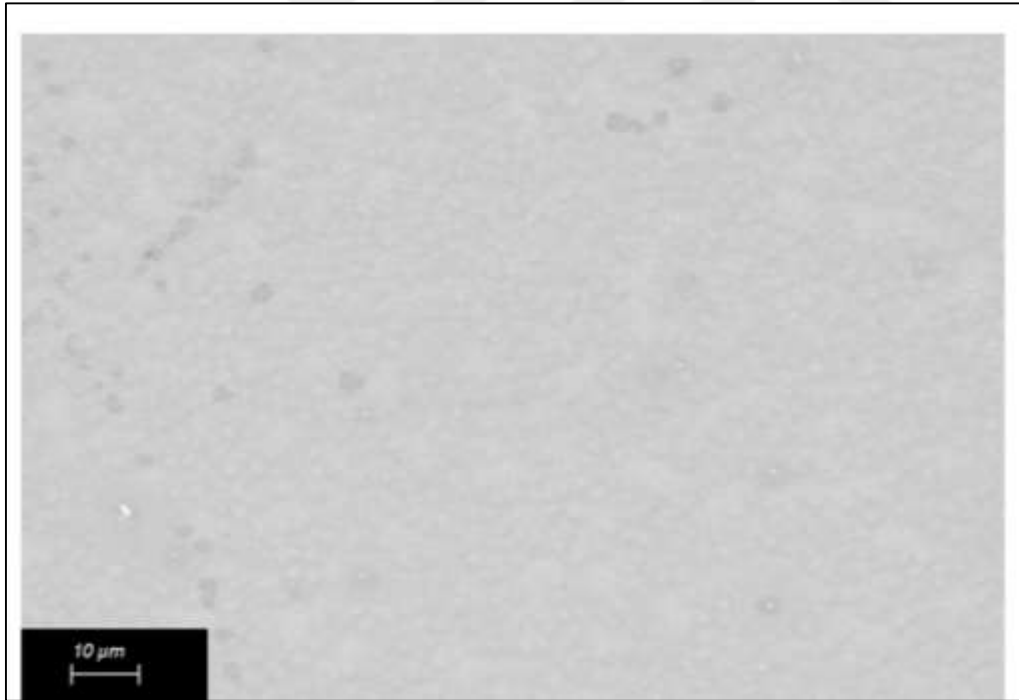
Şekil 4.13. Kontrol üretiminde üretilen CAsSe ince filmlerine ait XRD grafiği

Şekil-4.13' den açıkça görüleceği üzere kontrol üretimi sonucunda CAsSe ince filmlerinin kristal yapısında açıkça bir iyileşme görülmektedir.

Bu filmlere ait EDS sonuçları ve SEM görüntüleri sırasıyla Şekil-4.14 ve Şekil-4.15'te verilmiştir.



Şekil 4.14. Kontrol üretiminde üretilen CASE ince filmlerine ait EDS spektrumu



Şekil 4.15. Kontrol üretiminde üretilen CASE ince filmlerine ait SEM görüntüsü

4.3. Güneş Hücresi Soğurucu Tabakası CAsE ince filmlerin İle Uyumlu En İyi Arka Kontakın Üretilmesi

Güneş hücrelerinde, soğurucu tabaka ile omik bir kontak elde etmek, optimum hücre performansı için kritik öneme sahiptir. Omik kontak elde etmenin gerekçeleri aşağıdaki gibidir.

- Verimli yük taşıyıcı çıkarımı: Omik kontak, soğurucu tabaka içinde üretilen yük taşıyıcıların (örneğin elektronlar veya delikler) etkili bir şekilde çıkarılmasını kolaylaştırır. Omik kontak yokluğunda, yük taşıyıcıları arayüzde dolaşabilir, bu da rekombinasyon kayıplarına ve mevcut toplamanın genel verimliliğinde bir düşüşe yol açabilir.
- Voltaj kaybının en aza indirilmesi: Omik bir kontak kullanılarak, kontak bölgesi boyunca voltaj düşüşü etkili bir şekilde azaltılır, böylece soğurucu tabaka tarafından üretilen maksimum voltajın harici devreye iletilmesi garanti edilir. Yüksek bir açık devre voltajı elde etmek, güneş pilinin güç çıkışı ile doğrudan ilişkili olduğu için son derece önemlidir.
- İyileşmiş doldurma faktörü: Doldurma faktörü (FF), güneş pilinin genel verimliliğini tanımlayan kritik bir ölçümdür. Kontak arayüzlerindeki temas direncinin ve güç kayıplarının azaltılmasına yardımcı olarak, omik bir kontak, daha büyük bir doldurma faktörünün elde edilmesine katkıda bulunur.
- Kararlılık ve uzun vadeli performans: Güneş pilinin güvenilir bir şekilde ve uzun vadede çalışması için mükemmel elektriksel ve mekanik stabilite sunan omik bir kontak gereklidir. İstikrarlı bir bağlantının sağlanması, kademeli olarak meydana gelebilecek elektriksel özelliklerin bozulmasını azaltır ve böylece cihazın ömrünü uzatır.

Soğurucu tabaka ile omik kontak yoluyla, ince film güneş pilleri, voltaj kayıplarını en aza indirirken uzun vadeli stabiliteyi, yük taşıyan ekstraksiyon verimliliğini ve doldurma faktörünü artırabilir. Bu elemanların bir araya gelmesi, güç dönüştürme verimliliğinin ve genel güneş pili verimliliğinin artmasına neden olur.

Omik kontak elde etmek için, yarı iletken malzeme ile metal arasında var olan temas direncini azaltmak çok önemlidir. "Omik kontak" terimi, akımın yarı iletken ile metal

arasında zahmetsizce aktığı, önemli voltaj düşüşü veya düzeltici davranıştan yoksun düşük dirençli bir elektrik bağlantısını ifade eder.

Omik kontak oluşturmaya birçok faktör katkıda bulunur

- İş fonksiyonu eşleştirme: Metalin çalışma fonksiyonu, yarı iletken malzemenin elektron afinitesine yakın olmalıdır. Bu, yük taşıyıcılarının (elektronlar veya delikler) arayüz boyunca akması için minimum bir enerji bariyeri olmasını sağlar.
- Temiz arayüz: Metal-yarı iletken arayüz temiz olmalı ve yük taşıyıcı transferini engelleyebilecek kirletici maddeler veya oksit tabakaları içermemelidir. Arayüz kalitesini artırmak için temizleme, aşındırma veya tavlama gibi yüzey hazırlama teknikleri kullanılabilir
- Yakın temas: Metal ve yarı iletken arasındaki yakın fiziksel temas, verimli yük taşıyıcı iletimi için çok önemlidir. İyi yapışmayı teşvik eden ve püskürtme veya termal buharlaşma gibi arayüzdeki boşlukları veya boşlukları en aza indiren biriktirme tekniklerinin kullanılması, yakın temasın sağlanmasına yardımcı olabilir.
- Yüzey işleme veya ara yüzey katmanları: Temas özelliklerini geliştirmek için ince oksit veya ara yüz katmanları gibi ek katmanlar tanıtılabilir. Bu katmanlar difüzyon bariyerleri, pasivasyon katmanları olarak işlev görebilir.

CASe'ın yasak bölge bant aralığı ve metallerin iş fonksiyonları göz önünde bulundurulduğunda CASe ile ohmik kontak yapabilecek en iyi malzemenin altın olduğuna karar verilmiştir.

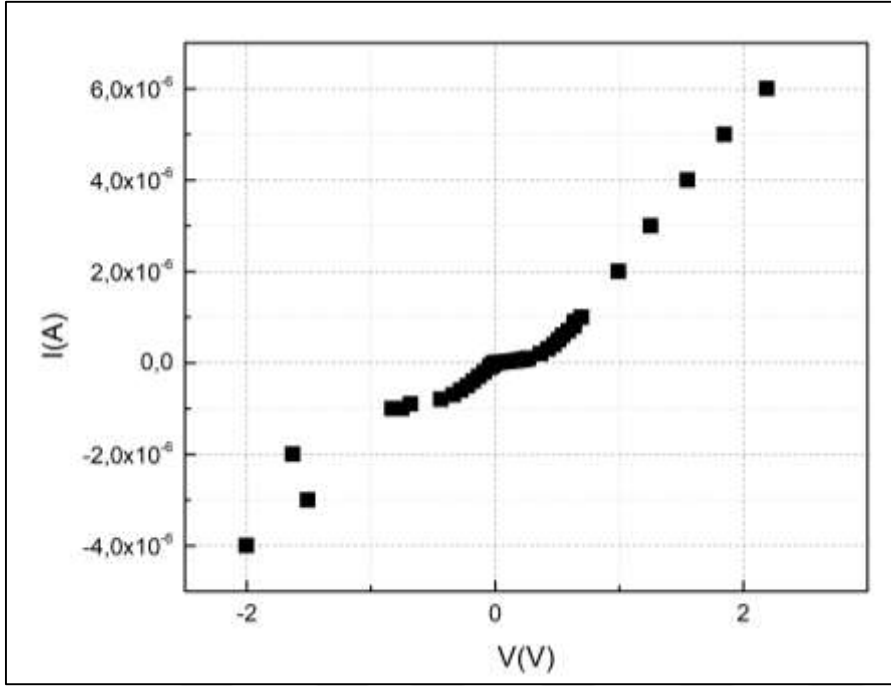
CASe ve Altın (Au) metali arasındaki iş fonksiyonu eşleşmesi, ohmik bir temas kurmada çok önemli bir rol oynar. CuSbSe tipik olarak 4,9 eV ila 5,2 eV arasında değişen bir çalışma fonksiyonuna sahipken, altın yaklaşık 5,1 eV'luk bir çalışma fonksiyonuna sahiptir. Bu sayısal yakınlık, CASe-Au arayüzü boyunca yük taşıyıcı transferi için enerji bariyerinin en aza indirildiğini ve verimli elektron veya delik taşınımını kolaylaştırdığını göstermektedir. CASe ve Au arasındaki iş fonksiyonu benzerliği, düşük dirençli bir elektrik teması elde etme olasılığını artırarak, önemli voltaj düşüşü veya düzeltici davranış olmadan kolay akım akışı sağlar. Bununla birlikte, genel temas özelliklerini optimize etmek için yüzey hazırlığı ve arayüz kalitesi gibi diğer faktörleri de dikkate alınarak bu iş paketi kapsamında CASe ince

filmleri üzerine Au kontaklar üretilmiştir. CAsE-Au arayüzdeki boşlukları en aza indirmek için termal buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Üretim öncesi CAsE ince filmleri dot-maskeler ile maskelenmiştir. Üretim sırasında alttaşıdaki CAsE ince filmlerinin sıcaklığı oda sıcaklığında ve vakum çemberinin basıncı $\sim 10^{-5}$ Torr mertebesinde tutulmuştur. CAsE ince filmleri üzerine elde edilen dot-kontaklar Şekil-4.16’da verilmiştir.



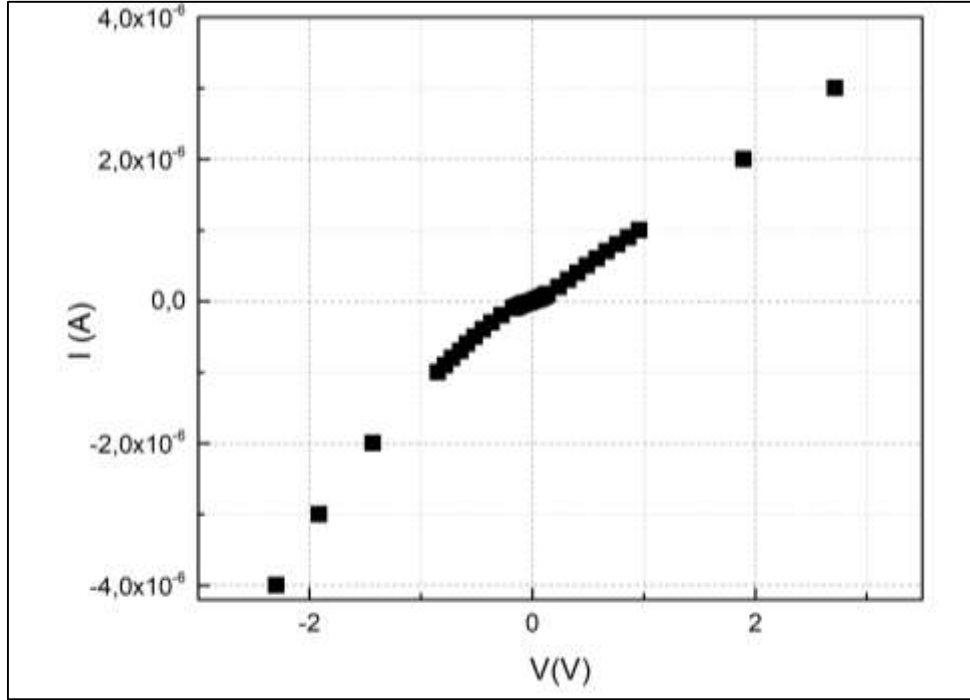
Şekil 4.16. CAsE ince filmleri üzerine üretilmiş Au-dot-kontaklar

Filmlerin Au ile arasındaki elektriksel davranışı belirlemek için oda sıcaklığında Akım-Voltaj (I-V) ölçümleri yapılmıştır. Ölçümlerde “Keithley 2401 source-measure unit” kullanılmıştır. Ölçümler için pozitif kutup CAsE ince film üzerindeki bir dot-kontakla, negatif kutup ise CAsE ince film üzerindeki diğer bir dot kontakla bağlanıp böylece Au-CAsE-Au yapısının ± 2 V aralığında I-V karakteristiği elde edilmiştir. Şekil-4.17’de CAsE-Au’ye ait I-V karakteristiği verilmiştir.



Şekil 4.17. CAsSe/Au arayüzeyine ait I-V karakteristiği

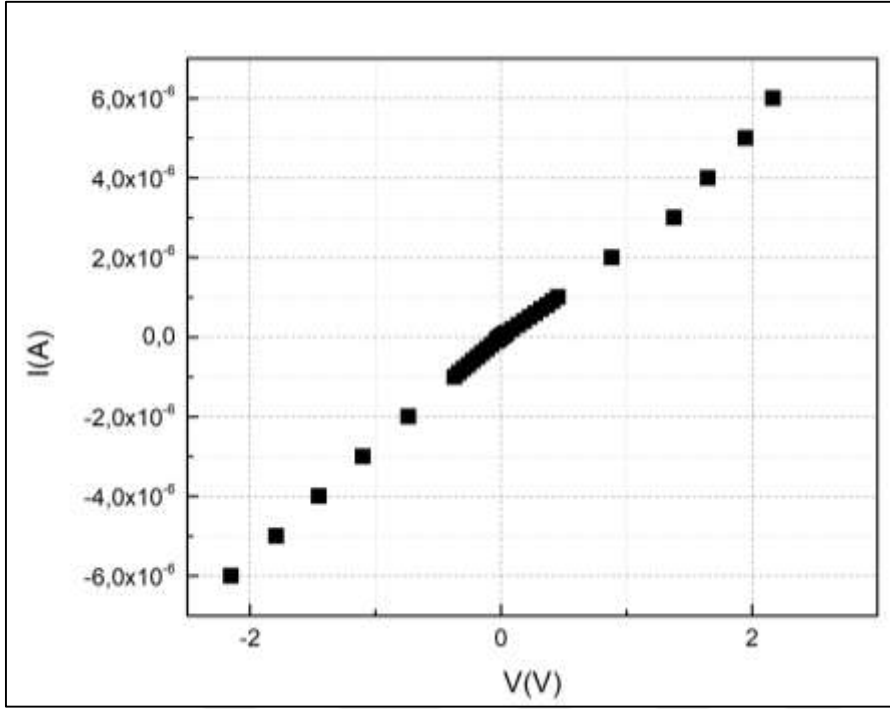
Şekil-4.17’de görüldüğü gibi elde edilen kontakın CAsSe ile ideal bir ohmik davranış göstermediği ve arayüzeyde bir bariyer oluştuğu ortadadır. Elde edilen bu sonuçtan yola çıkarak arayüz kalitesini artırmak ve temas özelliklerini geliştirmek için bakır-Cu ara yüz katmanını kullanılmıştır. Bunun için yeniden bir kontak üretim çalışması gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmada elektron demeti ve ısı buharlaştırma yöntemlerinin her ikisinin de bulunduğu fiziksel buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde daha önceden üretilen CAsSe ince filmleri üzerine Cu+Au metalleri biriktirilmiştir. İnce filmler üzerine ilk olarak 5-10 nm kalınlığında çok ince bir Cu katmanı elektron demeti ile büyütülmüştür. Hemen ardından Au ise ısı buharlaştırma ile Cu üzerine büyütülmüştür. Üretim sistemi her iki yöntemi aynı vakum haznesinde (vacuum-chamber) olduğu için Cu+Au kontak aynı basınç ortamında art arda üretilmiştir. Üretim sırasında altta sıcaklığı oda sıcaklığında ve ortam basıncı $\sim 10^{-5}$ Torr mertebesinde tutulmuştur. Üretilen kontakın elektriksel davranışını belirlemek için yine bir önceki çalışmadakine benzer I-V ölçümleri tekrarlanmıştır. CAsSe/CU+Au arayüzeyine ait I-V karakteristiği Şekil-4.18’de verilmiştir.



Şekil 4.18. CAsE/Cu+Au arayüzeyine ait I-V karakteristiği

Şekil-4.18’den de görüldüğü gibi CAsE/Cu+Au arayüzeyinin ohmik benzeri davranışa yakın bir davranış gösterdiği açıktır. Ancak ters ve ileri gerilim (reverse-forward bias) bölgelerinde istenilen simetri elde edilememiştir. Bu durum elde edilen kontak kalitesinin hala istenilen seviyeye ulaşmadığını göstermektedir.

CAsE/metal arayüz kalitesini arttırmak için yüzey temizleme ve tavlama işlemleri ile kontak üretimi tekrarlanmıştır. CAsE yüzeyi üzerine Cu+Au biriktirmeden önce CAsE yüzeyindeki muhtemel oksitlenmeleri gidermek için CAsE ince filmleri %2’lik aşırı seyrek HF/saf su çözeltisinde 10 s bekletilip Azot altında kurutulmuştur. Ardından CAsE ince filmleri üzerine elektron demeti ve ısı buharlaştırma yöntemlerinin her ikisinin de bulunduğu fiziksel buharlaştırma sisteminde Cu+Au biriktirmesi yapılmıştır. Daha önceki işlemlere benzer şekilde dot-kontakların üretilmesinin ardından CAsE/Cu+Au Azot atmosferi altında 100 °C’ de yarım saat tavlانmıştır. Elde edilen CAsE/Cu+Au arayüzeyine ait I-V karakteristiği Şekil 4.19’da verilmiştir.



Şekil 4.19. Ara yüzey temizliği ve tavlama sonrası elde edilen CAsSe/Cu+Au ara yüzeyine ait I-V karakteristiği

Şekil 4.19'dan da görüldüğü üzere arayüzey temizliği ve tavlama sonrası elde edilen CAsSe/Cu+Au ara yüzeyi ideal ohmik davranış göstermiştir.

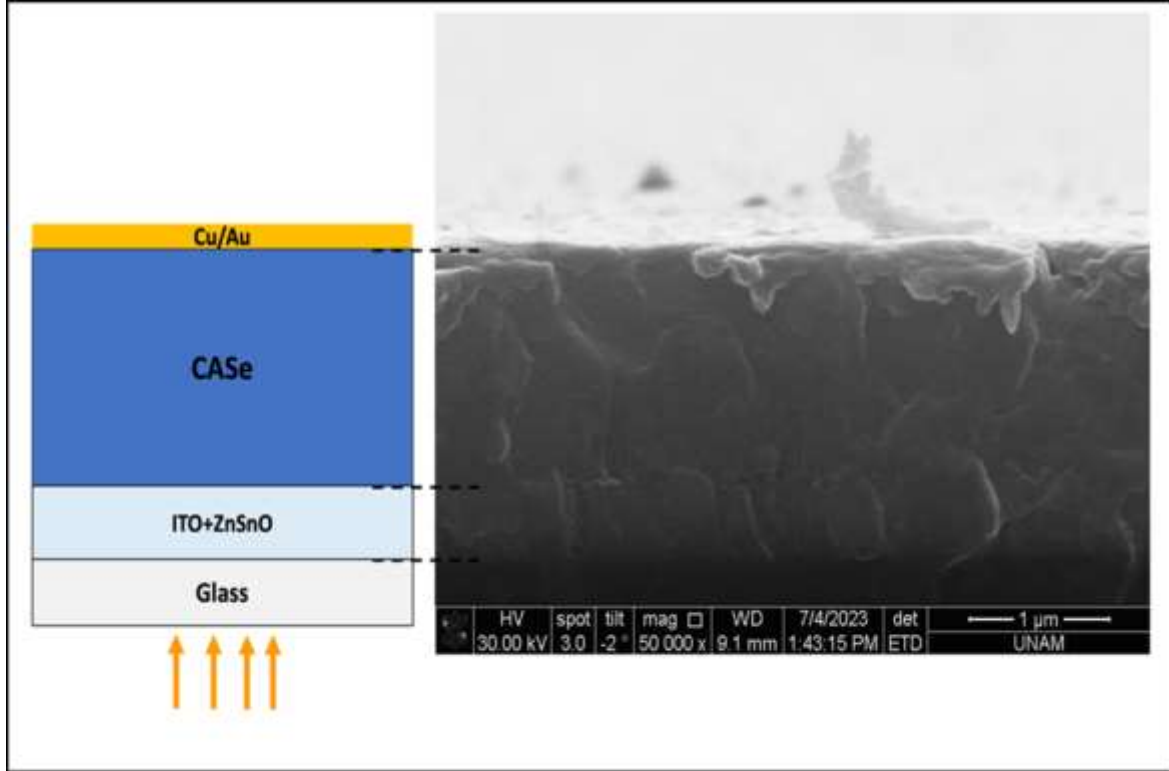
Bu bölümde CAsSe ince filmleri üzerine Au ve Cu+Au metal kontakları fiziksel buharlaştırma yöntemi ile üretilip elektriksel ölçümleri yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar ışığında gerekli teknik iyileştirmeler yapılarak CAsSe ince filmleri üzerine ideale yakın ohmik özellik gösteren kontaklar elde edilmiştir.

4.4. CAsSe İnce Film Güneş Hücresinin Performansı

Bu tezin önceki bölümlerinde, CAsSe ince film güneş hücresinin çeşitli yönleri üzerinde bir inceleme yapılmıştır. Bu inceleme, her bir katmanın üretim süreçlerinin, yapısal analizlerinin ve elektriksel özelliklerinin bir değerlendirmesini kapsamaktadır. Bu bölümde öncelikle güneş hücresi performansının değerlendirilmesi için kullanılan temel bir parametreye, yani dönüşüm verimliliğine odaklanacaktır. Bu kısımda, CAsSe bazlı ince film güneş hücrelerin incelenmesine odaklanmaktadır.

Güneş hücresi performans değerlendirmesi alanında, bir dizi önemli parametre, etkinliklerinin değerlendirilmesinde temel bir rol üstlenir. Bu çalışmada kapsanan parametreler, kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}), açık devre voltajı (V_{oc}), doldurma faktörü (FF) ve dönüşüm verimliliğinden (η) oluşmaktadır. " J_{sc} " terimi, bir güneş hücresinin herhangi bir harici voltaj uygulanmadan aydınlatmaya maruz kaldığında en yüksek akım çıkışını ifade eder. Aksine, V_{oc} , akımın sıfıra düştüğü voltajı temsil eder ve herhangi bir harici devreye bağlı olmadığında hücrenin maksimum voltaj çıkışını ifade eder. Doldurma faktörü (FF), hücre içinde meydana gelen rekombinasyon ve direnç kayıplarının etkisini göz önünde bulundurarak, gelen ışığı elektrik enerjisine dönüştürmede fotovoltaiik hücrenin verimliliğini ölçer. Güç dönüştürme verimliliği (PCE), bir güneş pilinin performansını değerlendirmek için kesin ölçüt olarak kabul edilir. Elektrik gücü çıkışının gelen güneş enerjisine bölünmesiyle belirlenir. Bu parametrelerin birbirine bağımlılığı, güneş hücrelerinde optimum dönüşüm verimliliği elde etmek için eşzamanlı optimizasyonlarını gerektirir.

Tez çalışması kapsamında üretilen CAsE ince filmlerin fabrikasyon süreci ve bu hücreye ait her bir katmanın detaylı karakterizasyonu önceki bölümlerde verilmiştir. Elde edilen kazanımlar ışığında üretilen CAsE ince film güneş hücresinin şematik gösterimi Şekil-4.20'de sunulmuştur.



Şekil 4.20. CAsence film güneş hücresinin şematik gösterimi ve ITO/ZnSnO/CAsence arayüzü için SEM görüntüsü

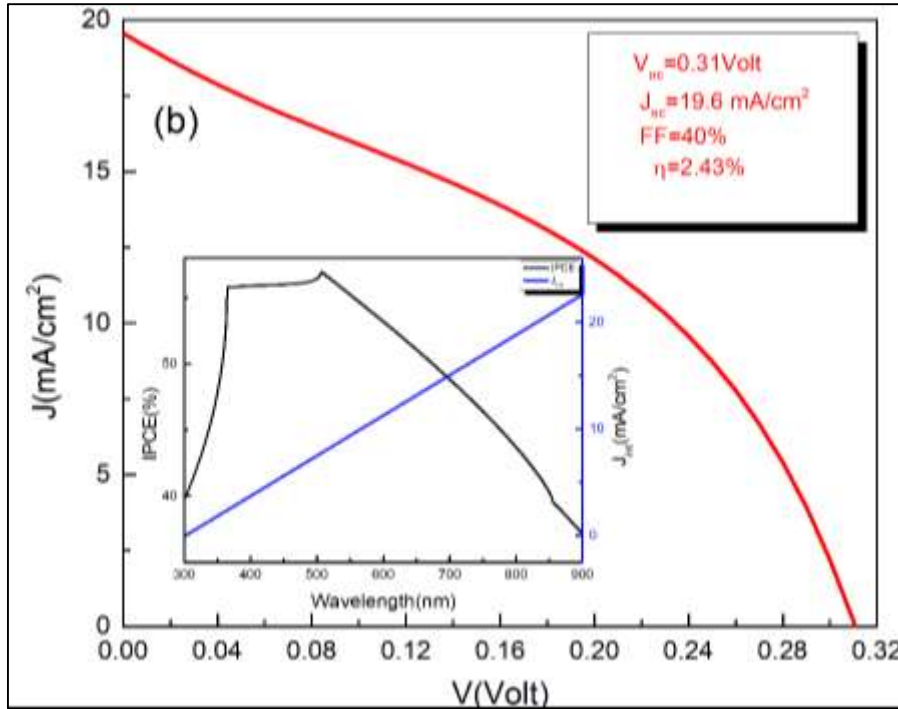
Fabrikasyon sürecinde ilk olarak iyi bir şekilde temizlenmiş ITO kaplı camlar maskelenerek üzerine ZnSnO ince filmleri belirlenen üretim parametreleri ışığında manyetik saçırma yöntemi ile yaklaşık ~100 nm kalınlığında üretilmiştir. Ardından bu filmler kısa devre etkilerini yok etmek için maskelenerek fiziksel buharlaştırma sistemi içerisine yerleştirilmiştir. Bu sistem içerisinde belirlenen üretim parametreleri ışığında CAsence ince filmleri yaklaşık ~1200 nm kalınlığında üretilmiştir. CAsence ince film güneş hücresinin fabrikasyon süreci Şekil 3.2’de detaylı bir şekilde şematize edilmiştir. Son olarak yine kısa devre etkilerini yok etmek için maskelenerek bir önceki bölümde elde edilen parametreler ışığında Cu+Au metal arka kontak kaplaması yapılmıştır.

CAsence/ZnSnO+ITO arayüzeyine ait SEM görüntüsü 50000X büyütme ile alınmış ve Şekil 4.20’de sunulmuştur. Bu ara yüzeye ait birden fazla görüntü alınmıştır ve alınan görüntüler içinde en iyi çözünürlüğe sahip olan bu şekilde verilmiştir ancak elde edilen bu görüntüde ITO/ZnSnO ara yüzey ayrımı net olarak görülmemektedir. Soğurucu katman olan CAsence filmi ile pencere katman olan ZnSnO ayrımı ise net bir şekilde görülmektedir. Şekil üzerinde sunulan ölçek (3µm) göz önünde bulundurulduğunda da CAsence ince filminin kalınlığı

beklenildiği gibi yaklaşık 1.2 μm civarındadır. Ayrıca şekilde ara yüzey uyumu da açıkça görülmektedir.

CASe/ZnSnO+ITO ara yüzeyinin elde edilmesinin ardından yine kısa devre etkilerini yok etmek için maskelenerek elde edilen parametreler ışığında Cu+Au metal arka kontak kaplaması yapılmıştır ve böylece çalışma kapsamında hedeflenen CASe ince film güneş hücresinin fabrikasyonu tamamlanmıştır. Kontaklama sonrası elde edilen güneş hücresinin aktif yüzey alanı $1 \times 1 \text{ cm}^2$ değerindedir.

CASe ince film güneş hücresinin aygıt parametreleri ve performansını belirlemek için, akım yoğunluğu-Potansiyel fark (J - V) ölçümleri elde edilmiştir. Şekil 4.21, üretilen güneş hücresi için AM 1.5 G güneş ışıınımı altında hesaplanan entegre foto-akım (J_{int}) ile Akım Yoğunluğu- Potansiyel fark (J - V) grafiğini ve Akım Dönüşüm Verimliliği (IPCE) spektrumunu göstermektedir. Güneş hücresi, yaklaşık 19.6 mA/cm^2 'lik J_{sc} değeri, yaklaşık 0.31 Volt'luk V_{oc} değeri, yaklaşık %40 FF değeri ve %2.43'lük bir güç dönüşüm verimliliği (η) göstermektedir. Şekil 4.21'den görülebileceği gibi, J_{int} hesaplamalarından elde edilen J_{sc} değerleri, J - V ölçümlerinden elde edilen değerlere yakındır.



Şekil 4.11. CASe güneş hücresi için AM 1.5 G güneş ışıınımı altında hesaplanan entegre fotoakım (J_{int}) ile Akım Yoğunluğu-Gerilim (J - V) grafiğini ve Akım Dönüşüm Verimliliği (IPCE) spektrumunu

Bu alandaki önceki araştırmalar, fiziksel vakum tekniklerini ve kimyasal yaklaşımları kapsayan çeşitli sentez metodolojilerini göstermiş ve dikkate değer ancak sınırlı güç dönüşüm verimlilikleri (PCE'ler) elde edilmiştir. Welch ve arkadaşları, 3% *PCE* elde etmek için arka kontak olarak molibden (Mo) ile kendi kendine organize olan püskürtme yöntemini kullanmış ve iki yıl sonra 4.7% ile rekor kırmışlardır [8, 9]. Wang ve arkadaşları 3.04% verimlilik elde etmiştir [10]. Başka bir çalışmada, Rampino ve arkadaşları CuSbSe₂'den yapılmış ince film güneş hücresi üzerine 3.8% verimlilik bildirmiştir [11]. CuSbSe₂ bazlı ince film güneş hücrelerinin prototiplerinin üretimi için kullanılan baskın kimyasal yöntem hidrazin kullanımına dayanmaktadır. Xue ve arkadaşları, flor katkılı SnO₂ (FTO) kullanarak bir ince film güneş hücresi üretmiş ve %1.32 verimlilik elde etmiştir [12]. Mevcut çalışma, Cd içermeyen bir katman ile süperstrat güneş hücresi mimarisini kullanarak 2.13% ve 2.43% güç dönüşüm verimlilikleri elde etmeyi başarmış ve ince film güneş hücresi teknolojisinde ilerlemeleri göstermiştir.



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, CuSbSe_2 (CAsE) ince film güneş hücrelerinin performansını iyileştirmek amacıyla çeşitli üretim ve karakterizasyon teknikleri kullanılarak kapsamlı bir araştırma gerçekleştirilmiştir. Çalışmanın temel amacı, çevre dostu ve yüksek verimli bir ince film güneş hücresi elde etmektir. Bu amaç doğrultusunda, ZnSnO pencere tabakası ve CAsE soğurucu tabakası kullanılarak üst-tabaka (superstrate) mimarisinde güneş hücreleri üretilmiştir. Güneş hücresi performansının artırılması için gerçekleştirilen bu çalışmanın sonuçları, literatürdeki bilgilerle karşılaştırıldığında önemli bulgular ortaya koymaktadır.

ZnSnO ince filmlerinin karakterizasyonu, X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, UV-Vis spektroskopisi ve atomik kuvvet mikroskobu (AFM) gibi çeşitli yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Elde edilen XRD sonuçları, filmlerin polikristalin yapıda olduğunu ve ZnSnO 'nun kristal yapısına uygun yönelimler sergilediğini göstermiştir. XRD analizleri, filmlerin $20\sim 35^\circ$ civarında yoğunlaştığını ve (311) düzlemine sahip olduğunu ortaya koymuştur. Raman spektroskopisi sonuçları, ZnSnO 'nun beklenen fonon modlarını ortaya koymuş ve malzemenin yapısal bütünlüğünü doğrulamıştır. $E_{2\text{High}}$ ve $E_{2\text{Low}}$ modları gibi önemli Raman modları gözlemlenmiştir. UV-Vis spektroskopisi ile yapılan optik ölçümler, ZnSnO filmlerinin yasak bölge bant aralığının 3.16 eV olduğunu göstermiştir. Bu değer, ZnSnO 'nun geniş bant aralığı sayesinde yüksek ışık geçirgenliği sağladığını ortaya koymaktadır. AFM sonuçları ise filmlerin yüzey morfolojisini detaylı bir şekilde ortaya koymuş ve yüzey pürüzlülüğünün minimal olduğunu göstermiştir.

CAsE ince filmlerinin karakterizasyonu da benzer şekilde kapsamlı bir şekilde yapılmıştır. XRD sonuçları, farklı tavlama sıcaklıklarının (200°C , 300°C , 400°C) CAsE yapısına etkilerini göstermiş ve 300°C 'de tavlanan filmlerin en uygun kristal yapıya sahip olduğunu ortaya koymuştur. Bu sıcaklıkta elde edilen filmler, polikristal yapıda olup, (104), (013) ve (112) düzlemlerine ait belirgin pikler sergilemiştir. Raman spektroskopisi, EDXA ve SEM analizleri de bu bulguları desteklemiş ve 300°C 'deki tavlama işleminin, filmlerin yapısal bütünlüğünü ve performansını iyileştirdiğini göstermiştir. Raman analizlerinde 210 cm^{-1} civarında gözlemlenen pikler, CAsE'nin Raman aktif modlarına ait olduğunu doğrulamıştır. AFM ölçümleri, filmlerin yüzey pürüzlülüğünü ve tanecik boyutunu ortaya koymuş, 300°C 'de tavlanan filmlerin en iyi yüzey morfolojisine sahip olduğunu göstermiştir. SEM

analizleri ise yüksek tavlama sıcaklıklarında filmlerin yüzeyinde meydana gelen bozulmaları gözler önüne sermiştir.

CASe filmlerinin elektriksel karakterizasyonu, Van der Pauw geometrisi kullanılarak yapılmıştır. Sıcaklık bağımlı foto-iletkenlik ölçümleri, filmlerin farklı ışık yoğunlukları altında nasıl davrandığını göstermiştir. 300 °C'de tavlanan filmler, en düşük aktivasyon enerjilerine sahip olup, elektriksel performans açısından en uygun sonuçları vermiştir. Elde edilen aktivasyon enerjisi verileri, CASe filminin elektriksel davranışını anlamak ve potansiyel kusur oluşum mekanizmalarını değerlendirmek açısından önemlidir. Bu bulgular, CASe ince filmlerinin yüksek sıcaklıklarda tavlama sürecinin elektriksel özelliklerini önemli ölçüde iyileştirdiğini göstermektedir. Örneğin, 300 °C'de tavlanan filmler, karanlıkta ve farklı ışık yoğunlukları altında yapılan ölçümlerde, düşük aktivasyon enerjileri ile yüksek iletkenlik sergilemiştir. Bu durum, taşıyıcıların yeniden birleşme oranının azaldığını ve taşıyıcı hareketliliğinin arttığını göstermektedir.

ZnSnO pencere tabakası ve CASe soğurucu tabakası kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin verimlilikleri, literatürdeki CdS tabanlı hücrelerle karşılaştırıldığında rekabetçi sonuçlar elde edilmiştir. ZnSnO'nun daha geniş bant aralığı, parasitik soğurma kayıplarını azaltmış ve hücre performansını artırmıştır. Ayrıca, üst-tabaka mimarisi, ışık iletimini artırarak ve taşıyıcı yüklerin yeniden birleşme oranını düşürerek hücre verimliliğini önemli ölçüde iyileştirmiştir. Üretilen güneş hücrelerinin açık devre voltajı (V_{oc}), kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) ve dolum faktörü (FF) değerleri, CASe ve ZnSnO kombinasyonunun etkinliğini ortaya koymaktadır. Örneğin, 300 °C'de tavlanan hücreler, 0.31 V V_{oc} , 19.6 mA/cm² J_{sc} ve %2.43 güç dönüşüm verimliliği (η) değerlerine ulaşmıştır.

Bu çalışma, CASe ince film güneş hücrelerinin üretiminde ZnSnO pencere tabakasının kullanımının, CdS pencere tabakasına kıyasla daha çevre dostu ve yüksek performanslı bir alternatif olduğunu göstermiştir. 300 °C'de tavlanan CASe ince filmleri, hem yapısal hem de elektriksel karakterizasyonlar açısından en iyi sonuçları vermiştir. ZnSnO, geniş bant aralığı ve düşük parasitik soğurma kayıpları ile güneş hücrelerinin verimliliğini artırma potansiyeline sahiptir. Gelecek çalışmalarda, daha yüksek verimliliklere ulaşmak için CASe filmlerinin üretim parametrelerinin daha da optimize edilmesi ve farklı pencere tabakası malzemelerinin incelenmesi önerilmektedir. Özellikle, ZnSnO'nun doping işlemleri ile

elektriksel ve optik özelliklerinin iyileştirilmesi, güneş hücrelerinin performansını daha da artırabilir.

Bu tez çalışması, çevre dostu ve yüksek verimli ince film güneş hücreleri geliştirme yolunda önemli bir adım atmış olup, bu alanda yapılacak gelecekteki araştırmalara ışık tutmaktadır. Elde edilen bulgular, CAs₂ ve ZnSnO kombinasyonunun, sürdürülebilir enerji üretiminde önemli bir rol oynayabileceğini ve bu malzemelerin ticari uygulamalarda kullanılma potansiyelini ortaya koymaktadır. Sonuç olarak, bu çalışma, yenilenebilir enerji kaynaklarının geliştirilmesine yönelik bilimsel literatüre önemli katkılar sağlamaktadır.





KAYNAKLAR

1. British Petroleum (2023). *Energy Outlook* (2023). Londra: BP. 10-125.
2. İnternet: Best Research-Cell Efficiency Chart (2024). NREL, (2024). Web: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> / Son Erişim Tarihi: 25.07.2024.
3. Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K., Nakano, K., Uto, T., Adachi, D., Kanematsu, M., Uzu, H., Yamamoto, K. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nat Energy* 2, 17032.
4. Ngo, T.T., Chavhan, S., Kosta, I., Miguel, O., Grande, H.J., Tena-Zaera, R. (2014). Electrodeposition of antimony selenide thin films and application in semiconductor sensitized solar cells. *ACS Applied Materials Interfaces* 6, 2836–2841.
5. Green, M.A., Dunlop, E.D., Siefert, G., Yoshita, M., Kopidakis, N., Bothe, K., Hao, X. (2023). Solar cell efficiency tables (Version 61). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 31, 3–16.
6. Wang, W., Winkler, M.T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T.K., Zhu, Y., Mitzi, D.B. (2014). Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency. *Advanced Energy Materials*, 4 (7), 1301465.
7. Peccerillo, E., Durose, K. (2018). Copper-antimony and copper-bismuth chalcogenides Research opportunities and review for solar photovoltaics. *MRS Energy and Sustainability*, 5, 9.
8. Yu, L., Kokenyesi, R.S., Keszler, D.A., Zunger, A. (2013). Inverse Design of High Absorption Thin-Film Photovoltaic Materials. *Advanced Energy Materials*, 3, 43–48.
9. Leite, M.S., Abashin, M., Lezec, H.J., Gianfrancesco, A., Talin, A.A., Zhitenev, N.B. (2014). Nanoscale imaging of photocurrent and efficiency in CdTe solar cells. *ACS Nano*, 8, 11883–11890
10. Baier, R., Leendertz, C., Abou-Ras, D., Lux-Steiner, M.Ch., Sadewasser, S. (2014). Properties of electronic potential barriers at grain boundaries in Cu(In,Ga)Se₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 124–131.
11. Ramasamy, K., Gupta, R.K., Sims, H., Palchoudhury, S., Ivanov, S., Gupta, A. (2015). Layered ternary sulfide CuSbS₂ nanoplates for flexible solid-state supercapacitors. *Journal of Materials Chemistry*, 3, 13263–13274.
12. Xue, D., Yang, B., Yuan, Z., Wang, G., Liu, X., Zhou, Y., Hu, L., Pan, D., Chen, S., Tang, J. (2015). CuSbSe₂ as a Potential Photovoltaic Absorber Material: Studies from Theory to Experiment. *Advanced Energy Materials*, 5, 1501203.

13. Welch, A.W., Baranowski, L.L., Peng, H., Hempel, H., Eichberger, R., Unold, T., Lany, S., Wolden, C., Zakutayev, A. (2017). Trade-Offs in Thin Film Solar Cells with Layered Chalcostibite Photovoltaic Absorbers. *Advanced Energy Materials*, 7 (11) 1601935.
14. Rabhi, A., Kanzari, M., Rezig, B. (2009). Optical and structural properties of CuSbS₂ thin films grown by thermal evaporation method. *Thin Solid Films*, 517, 2477–2480.
15. Saragih, A.D., Kuo, D.H., Tuan, T.T.A. (2017). Thin film solar cell based on p-CuSbS₂ together with Cd-free GaN/InGaN bilayer. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 2996–3003.
16. Chen, W. L., Kuo, D.H., Tuan, T.T.A. (2016). Preparation of CuSbS₂ Thin Films by Co-Sputtering and Solar Cell Devices with Band Gap-Adjustable n-Type InGaN as a Substitute of ZnO. *Journal of Electron Materials*, 45, 688–694.
17. Edley, M.E., Opananont, B., Conley, J.T., Tran, H., Smolin, S.Y., Li, S., Dillon, A.D., Fafarman, A.T., Baxter, J.B. (2018). Solution processed CuSbS₂ films for solar cell applications. *Thin Solid Films*, 646, 180–189.
18. Banu, S., Ahn, S.J., Ahn, S.K., Yoon, K., Cho, A. (2016). Fabrication and characterization of cost-efficient CuSbS₂ thin film solar cells using hybrid inks. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 151, 14–23.
19. Suehiro, S., Horita, K., Yuasa, M., Tanaka, T., Fujita, K., Ishiwata, Y., Shimanoe, K., Kida, T. (2015). Synthesis of Copper-Antimony-Sulfide Nanocrystals for Solution-Processed Solar Cells. *Inorg Chem*, 54, 7840–7845.
20. Tang, D., Yang, J., Liu, F., Lai, Y., Li, J., Liu, Y. (2012). Growth and characterization of CuSbSe₂ thin films prepared by electrodeposition. *Electrochim Acta*, 76, 480–486.
21. Su, H. (1999). A novel one-step solvothermal route to nanocrystalline CuSbS₂ and Ag₃SbS₃. *Solid State Ion* 123, 319–324.
22. Baranowski, L.L., Zawadzki, P., Lany, S., Toberer, E.S., Zakutayev, A. (2016). A review of defects and disorder in multinary tetrahedrally bonded semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 31 (12) 123004.
23. Welch, A.W., Zawadzki, P.P., Lany, S., Wolden, C.A., Zakutayev, A. (2015). Self-regulated growth and tunable properties of CuSbS₂ solar absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 499–506.
24. Chen, W.L., Kuo, D.H., Tuan, T.T.A. (2016). Preparation of CuSbS₂ Thin Films by Co-Sputtering and Solar Cell Devices with Band Gap-Adjustable n-Type InGaN as a Substitute of ZnO. *Journal of Electron Materials*, 45, 688–694.
25. Welch, A.W., Baranowski, L.L., Peng, H., Hempel, H., Eichberger, R., Unold, T., Lany, S., Wolden, C., Zakutayev, A. (2017). Trade-Offs in Thin Film Solar Cells with Layered Chalcostibite Photovoltaic Absorbers. *Advanced Energy Materials*, 7, 1601935–1601942.

26. Krishnan, B., Shaji, S., Ornelas, E. R. (2015). Progress in development of copper antimony sulfide thin films as an alternative material for solar energy harvesting. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 4770–4781.
27. Macías, C., Lugo, S., Benítez, Á., López, I., Kharissov, B., Vázquez, A., Peña, Y. (2017). Thin film solar cell based on CuSbS₂ absorber prepared by chemical bath deposition (CBD). *Materials Research Bulletin*, 87, 161–166.
28. Souza Lucas, F.W., Zakutayev, A. (2018). Research Update: Emerging chalcostibite absorbers for thin-film solar cells. *APL Materials*, 6, 084501-084514.
29. Stoyanov, S., Bailey, C., Roulston, J., Stewart, P., Tollafield, P. (2014, 24-26 Eylül). *Study of impact of thermal refinishing process on reliability of COTS components*. 20th International Workshop on Thermal Investigations of ICs and Systems. IEEE, Londra.
30. Naghavi, N., Spiering, S., Powalla, M., Cavana, B., Lincot, D. (2003). High-efficiency copper indium gallium diselenide (CIGS) solar cells with indium sulfide buffer layers deposited by atomic layer chemical vapor deposition (ALCVD). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11, 437–443.
31. Lee, C.S., Larina, L., Shin, Y.M., Al-Ammar, E.A., Ahn, B.T. (2012). Design of energy band alignment at the Zn_{1-x}MgxO/Cu(In,Ga)Se₂ interface for Cd-free Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14, 4789.
32. Naghavi, N., Chassaing, E., Bouttemy, M., Rocha, G., Renou, G., Leite, E., Etcheberry, A., Lincot, D. (2011). Electrodeposition of In₂S₃ buffer layer for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Energy Procedia*, 10, 155–160.
33. Ericson, T., Larsson, F., Törndahl, T., Frisk, C., Larsen, J., Kosyak, V., Hägglund, C., Li, S., Platzer-Björkman, C. (2017). Zinc-Tin-Oxide Buffer Layer and Low Temperature Post Annealing Resulting in a 9.0% Efficient Cd-Free Cu₂ZnSnS₄ Solar Cell. *Solar RRL*, 1 (5) 1-8.
34. Agbenyeke, R.E., Song, S., Park, B.K., Kim, G.H., Yun, J.H., Chung, T., Kim, C.G., Han, J.H. (2018). Band gap engineering of atomic layer deposited Zn_xSn_{1-x}O buffer for efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26, 745–751.
35. Andolsi, Y., Chaabouni, F., Abaab, M. (2017). Sn doping effects on properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering using a powder target. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28, 8347–8358.
36. Becquerel, E. (1839). Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires. *Comptes Rendus*, 9, 561–567.
37. İnternet: How do solar panels produce electricity JMHPower, (2024). Web: <https://jmhpowers.com/how-do-solar-panels-produce-electricity> / Son Erişim Tarihi: 25.07.2024.

38. Kittel, C. (2005). *Introduction to solid state physics*. (8. Baskı). Hoboken: John Wiley & Sons, 503-508.
39. Sze, S.M., Ng, K.K. (2006). *Physics of semiconductor devices*. (3. Baskı). New Jersey: John Wiley and Sons, 77-133.
40. Alsultany, F.H., Ahmed, N.M., Matjafri, M.Z., Alsultany, F.H., Ahmed, N.M., Matjafri, M.Z. (2014). Effects of CW CO₂ laser annealing on indium tin oxide thin films characteristics. *Soft Nanoscience Letters*, 4, 83–89.
41. Lee, C.J., Lin, H.K., Li, C.H., Chen, L.X., Lee, C.C., Wu, C.W., Huang, J.C. (2012). A study on electric properties for pulse laser annealing of ITO film after wet etching. *Thin Solid Films*, 522, 330–335.
42. Kong, J.F., Shen, W.Z., Zhang, Y.W., Li, X.M., Guo, Q.X. (2009). Effect of temperature on Raman scattering in hexagonal ZnMgO for optoelectronic applications. *Solid State Commun*, 149, 10–13.
43. Bektas, T., Surucu, O., Terlemozoglu, M., Parlak, M. (2023). Physical characterization of thermally evaporated Sn–Sb–Se thin films for solar cell applications. *Applied Physics A Materials Science Processing*, 129, 1–8.
44. Seto, J.Y.W. (1975). The electrical properties of polycrystalline silicon films. *Journal of Applied Physics*, 46, 5247–5254.



Gazili olmak ayrıcalıktır