T.C.
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO SÜLFÜR İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI

ÜNZİLE ULUTAŞ

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
FİZİK PROGRAMI

DANIŞMAN
DOÇ. DR. SERÇO SERKİS YEŞİLKAYA

İSTANBUL, 2019

T.C.

YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ÇİNKO SÜLFÜR İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU ve GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI

Ünzile Ulutaş tarafından hazırlanan tez çalışması 29.05.2019 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Tez Danışmanı

Doç. Dr. Serço Serkis YEŞİLKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri

Doç. Dr. Serço Serkis YEŞİLKAYA
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Serap GÜNEŞ
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN
İstanbul Teknik Üniversitesi

Dr. Öğr. Üyesi Ercüment AKAT
Yeditepe Üniversitesi

Doç. Dr. Murat ÇALIŞKAN
Yıldız Teknik Üniversitesi

Bu çalışma, Yıldız Teknik Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinatörlüğü' nün 2015-01-01-DOP01 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

Aileme

ve

Öğrencilerime

ÖNSÖZ

Tez çalışmamın her aşamasında, sabır ve özveriyle bana her konuda destek olan, yol gösteren, araştırma ve çalışma ortamı sağlayan, bilgisinden ve deneyimlerinden yararlandığım danışman hocam Sayın Doç. Dr. Serço Serkis YEŞİLKAYA'ya,

Tez izleme komitesinde bulunan değerli hocalarım Sayın Prof. Dr. Serap GÜNEŞ'e ve Sayın Prof. Dr. Nilgün BAYDOĞAN'a,

Deney çalışmalarım sırasında bilgi ve tecrübelerinden yararlandığım, ilgi, öneri ve yardımlarını esirgemeyen Sayın Doç. Dr. Süreyya Aydın YÜKSEL'e ve Sayın Doç. Dr. Fatih ONGÜL'e,

Doktora eğitimim boyunca kendilerinden çok şey öğrendiğim ve üzerimde emeği olan bölümümüzdeki tüm hocalarıma,

Laboratuar çalışmalarım sırasında yardımlarını esirgemeyen, deneysel çalışma ortamı sağlayan Sayın Doç. Dr. Mustafa OKUTAN'a,

Analizler sırasında özveriyle yardımda bulunan Sayın Dr. Özlem YAĞCİ, Sayın Arş. Gör. Yaşar KARABUL'a ve Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi Laboratuvarı çalışanlarına,

Yüksek lisansa ve ardından doktoraya teşviklerinden dolayı sayın Prof. Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN'e,

Tez çalışmalarım sırasında her türlü kolaylığı sağlayan Kağıthane Anadolu Lisesi ve Zincirlikuyu İSOV Mesleki ve Teknik Anadolu Lisesi idarecilerine,

Hayatım boyunca bana her konuda destek olan ve güvenen canım anneme, babama ve kardeşlerime

Sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Mayıs, 2019

Ünzile ULUTAŞ

İÇİNDEKİLER

Sayfa

SİMGE LİSTESİ viii

KISALTMA LİSTESİ x

ŞEKİL LİSTESİ xi

ÇİZELGE LİSTESİ xv

ÖZET xvi

ABSTRACT xviii

BÖLÜM 1

GİRİŞ 1

1.1 Literatür Özeti 1
1.2 Tezin Amacı 9
1.3 Hipotez 10

BÖLÜM 2

GÜNEŞ PİLLERİ 11

2.1 Yarıiletkenler 11
2.1.1 N-Tipi Yarıiletkenler 14
2.1.2 P-Tipi Yarıiletkenler 15
2.1.3 P-N Eklemi 16
2.1.4 Heteroeklemler 18
2.1.5 Metal/Yarıiletken Kontaklar 19
2.2 İnce Film Güneş pilleri 21
2.2.1 Güneş Pili Parametreleri 24
2.2.1.1 Kısa devre akımı I_{sc} 25
2.2.1.2 Açık devre gerilimi V_{oc} 26
2.2.1.3 Dolgu faktörü (FF) 26
2.2.1.4 Verim(η) 27
2.2.1.5 Mobilite ve iletkenlik 27

2.2.2 Cu(In,Ga)(Se,S)$_2$ (CIGS) Güneş Pilleri……. ……28
2.2.3. Kalkopirit Yapılı İnce Filmler …… . ……..29
2.2.4 Hibrit Güneş Pilleri……..29

BÖLÜM 3

KULLANILAN MALZEMELER..... ……31

3.1 İndiyum Kalay Oksit (ITO)…… .……31
3.2 ZnS…… ……31
3.3 CuInS$_2$…… ……32
3.4 (P3HT:PCBM)…… 33
3.5 PEDOT:PSS……..33

BÖLÜM 4

YÖNTEM VE TEKNİKLER 34

4.1 İnce filmlerin Elde Edilmesi… 34
4.2 Filmlerin U.V. Ölçümleri ve Yasak Bant Genişliğinin Hesaplanması.....35
4.3 Filmlerin XRD Analizi.....36
4.4 SEM Analizi.....38
4.5 Film Kalınlıklarının Hesaplanması. 39

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR. 40

5.1 ZnS İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu 40
5.1.1 Farklı Kalınlıklarda Oluşturulan ZnS İnce Filmlerin Optik Karakterizasyonu.....40
5.1.2 ZnS İnce Filmlerin Tavlama Sıcaklığına Göre Optik Karakterizasyonu44
5.1.3 ZnS İnce Filmlerin Tavlama Süresine Göre Optik Karakterizasyonu ..46
5.1.4 ZnS İnce Filmlerin Tavlama Sıcaklığına ve Çözelti Molaritesine Göre Optik Karakterizasyonu 47
5.1.5 ZnS İnce Filmlerin Altlık Sıcaklığına Göre Optik Karakterizasyonu.....52
5.1.6 İndiyum Katkılı ZnS ince filmlerin Üretimi, Optik, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu.....62
5.1.7 Potasyum Katkılı ZnS İnce Filmlerin Üretimi, Optik, Yapısal ve Morfolojik karakterizasyonu.....67
5.1.8 Bor Katkılı ZnS İnce Filmlerinin Üretimi, Optik, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu.....70
5.1.9 Sodyum Katkılı ZnS İnce Filmlerinin Üretimi, Optik , Yapısal, Morfolojik ve Elektriksel Karakterizasyonu 74
5.2 CuInS$_2$ İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu.....80
5.2.1 CuInS$_2$ İnce Filmlerine Tavlama Süresinin Ve Molaritenin Etkisi 80
5.2.2 Bor Katkılı CuInS$_2$ İnce Filmlerinin Üretimi ve Optik Karakterizasyonu 87

5.2.3 $CuInS_2$ İnce Filmleri Üzerinde Sülfür Miktarı ve KCN Uygulamanın Etkisi 88
5.2.3.1 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Tavlama ve Sülfür Miktarı Değişimine göre XRF Sonuçları 88
5.2.3.2 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Sülfür Miktarı Değişimine Göre Optik Karakterizasyonu 89
5.2.3.3 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Sülfür Miktarı Değişimine Göre Yapısal Karakterizasyonu 91
5.2.3.4 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Tavlama ve KCN Etkisine Göre Yapısal Karakterizasyonu 92
5.2.3.5 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Tavlama ve KCN Etkisine Göre Elektriksel Karakterizasyonu 93
5.3 ZnS/$CuInS_2$ Güneş Pilinin I-V Karakterizasyonu 93
5.4 Fotoaktif Tabaka olarak ZnS kullanılan Tersine Çevrilmiş Hibrit Güneş Piline Ait Sonuçlar 95
5.4.1 Farklı Sıcaklıklarda Tavlanmış ZnS Fotoaktif Tabakaya Sahip Tersine çevrilmiş pillerin Elektriksel Karakterizasyonu 97
5.4.2 Farklı Kalınlıklarda Oluşturulmuş ZnS Fotoaktif Tabakaya Sahip Tersine çevrilmiş pillerin Elektriksel Karakterizasyonu 100

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER 104

KAYNAKLAR 111

ÖZGEÇMİŞ 118

SİMGE LİSTESİ

Å	Angstrom
Ag	Gümüş
Au	Altın
c	Işık hızı
°C	Santigrat
Cd	Kadmiyum
CH_4N_2S	Tiyoüre
$CuCl_2$	Bakır klorür
$CuInS_2$	Bakır indiyum sülfür
e	Elemanter yük
E	Elektrik alan
mA/cm^2	Miliamper/Santimetre kare
E_g	Yasak bant aralığı
eV	Elektronvolt
FF	Dolum faktörü
g/cm^3	Gram/Santimetre küp
g/mol	Gram/Mol
h	Planck sabiti
I_M	Maksimum güç noktasındaki akım
$InCl_3$	İndiyum klorür
I_{sc}	Kısa devre akımı
I-V	Akım -Voltaj
J_{sc}	Kısa devre akım yoğunluğu
KCl	Potasyum klorür
KCN	Potasyum siyanür
L_D	Difüzyon uzunluğu
mg/ml	Miligram/Mililitre
M	Molar
mL	Mililitre
MΩ	Megaohm
μ	Mobility
μm	Mikrometre
n	Taşıyıcı yük yoğunluğu

NaCl	Sodyum klorür
nm	Nanometre
P_{in}	Gelen ışığın güç yoğunluğu
P_M	Maksimum güç çıkış noktası
R_S	Seri direnç
R_{SH}	Paralel direnç
sn	Saniye
V	Volt
V_M	Maksimum güç noktasındaki voltaj
V_{oc}	Açık devre voltajı
W/m^2	Watt/Metre kare
$ZnC_4H_6O_4$	Çinko asetat
$ZnCl_2$	Çinko klorür
ZnO	Çinko oksit
ZnS	Çinko sülfür
γ	Gama ışını
´	Dakika
υ	Frekans
λ	Dalga boyu
2θ	İki teta

KISALTMA LİSTESİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CBD	Kimyasal Banyo Metodu
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Diselenid
FTIR	Fourıer dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi
HOMO	En Yüksek Enerjili Dolu Moleküler Orbital
IPCE	Foton-akım dönüşüm verimi
ITO	İndiyum Kalay Oksit
JIPCE (mA/cm^2)	Akım yoğunluğu
LUMO	En Düşük Boş Moleküler Orbital
P3HT	Poly (3-hexylthiophene)
PCBM-60	Phenyl-C61 -butyric acid methyl ester
PCE	Güç dönüşüm verimi
PEDOT:PSS	Poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly (styrenesulfonate)
PV	Fotovoltaik
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
UV-VIS	Görünür bölge ve mor ötesi spektroskopisi
XPS	X-Işını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	X-Işınları Kırınım Difraktometresi

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 2. 1 a) Yarıiletkenin, b) Metalin özdirencinin sıcaklıkla değişimi.....12
Şekil 2. 2 Yarıiletkenlerde (a) T=0 K'de, (b) T >0 K'de yük taşıyıcıların durumu.....13
Şekil 2. 3 Has yarıiletkenlerde T=0K'de Fermi enerji seviyesi 14
Şekil 2. 4 n-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi 14
Şekil 2. 5 p-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi 15
Şekil 2. 6 Bir yarı iletkenin üç temel bağ şekli. a) Safsızlık içermeyen Si, b) donörlü n-tipi Si (fosfor), (c) alıcı (bor) ile birlikte p-tipi Si 16
Şekil 2. 7 P-N Eklemi.....16
Şekil 2. 8 P-N Ekleminde Fermi enerji seviyesi 17
Şekil 2. 9 Termal dengede keskin p-n eklemi 18
Şekil 2. 10 Heteroeklemlerin sınıflandırılması. (a) Tip-I veya çift taraflı heteroeklem birleşme. (b) Tip II veya kademeli heteroeklem. (c) Tip-III veya kesik boşluklu heteroeklem 19
Şekil 2. 11 Metal/n-tipi yarıiletken Schottky kontağın enerji band diyagramı, (a) temasta olmadığı durum (b) temas durumu 20
Şekil 2. 12 Metal/p-tipi yarıiletken Schottky kontağın enerji band diyagramı, (a) temasta olmadığı durum (b) temas durumu 20
Şekil 2. 13 Kalkopirit bazlı güneş pillerinin şematik yapısı 23
Şekil 2. 14 Güneş pilinin eşdeğer devresi..... 24
Şekil 2. 15 Güneş pilinin akım-gerilim karakteristiği..... .25
Şekil 2. 16 Güneş pilinin I-V karakteristiği.....26
Şekil 3. 1 1)Kübik çinko sülfit örgüsü (Zinc blende) ve 2)-çinko sülfit örgüsünün brillouin bölgesi.....32
Şekil 4. 1 Sprey piroliz deney seti..... 34
Şekil 4. 2 Kristalde X- ışını kırınımı 37
Şekil 5. 1 ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre optik geçirgenlik spektrumları.....41
Şekil 5. 2 ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre soğurma katsayısı spektrumu.....41
Şekil 5. 3 Tavlanmamış ZnS filmlerinin kalınlığa bağlı olarak band aralığı değişimi 42
Şekil 5. 4 Tavlanmış ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre optik geçirgenlik spektrumları..... ... .42

Şekil 5. 5 Tavlanmış ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre soğurma katsayısı spektrumu……. ……43
Şekil 5. 6 Tavlanmış ZnS filmlerinin kalınlığa bağlı olarak band aralığı değişimi …… …43
Şekil 5. 7 ZnS filmlerinin [a)tavlanmamış, b)250°C, c) 300°C, d) 350°C] tavlama sıcaklığına göre optik geçirgenlik spektrumları……44
Şekil 5. 8 ZnS filmlerinin a)tavlanmamış, b)250°C, c) 300°C, d) 350°C] tavlama sıcaklığına göre soğurma katsayısı spektrumu…… ……45
Şekil 5. 9 300°C'de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu…… 45
Şekil 5. 10 350°C'de a)20´ b)40´ c) 60´ tavlanmış ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları …….....46
Şekil 5. 11 350°C'de a)20´ b)40´ c) 60´ tavlanmış ZnS filmlerinin soğurma katsayısı spektrumu…… 47
Şekil 5.12 ZnS filmlerinin çözelti molaritesine film kalınlığı değişimi……48
Şekil 5. 13 400°C'de tavlanmış ZnS filmlerinin çözelti molaritesine göre optik geçirgenlik spektrumları……..48
Şekil 5.14 400°C'de tavlanmış ZnS filmlerinin çözelti molaritesine göre soğurma katsayısı spektrumu…….....49
Şekil 5. 15 ZnS ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı XRD sonuçları……..50
Şekil 5. 16 (a) Optik iletim spektrumu, (b), soğurma spektrumları (1 saat süreyle 200 300 400 ve 500 oC de tavlamaya göre.)…….....51
Şekil 5. 17 ZnS ince filmlerin 500 ° C'de 1 saat tavlama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri…….....52
Şekil 5. 18 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu…… 53
Şekil 5. 19 220°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu……53
Şekil 5. 20 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu……..53
Şekil 5. 21 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu……. 54
Şekil 5. 22 ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin altlık sıcaklığına bağlı değişimi ……54
Şekil 5. 23 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 20 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..55
Şekil 5. 24 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..55
Şekil 5. 25 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 60 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..55
Şekil 5. 26 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 80 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..56
Şekil 5. 27 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 100 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..56
Şekil 5. 28 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin 200 °C'de tavlama süresine bağlı değişimi …….....56

Şekil 5. 29 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 20 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..57
Şekil 5. 30 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..57
Şekil 5. 31 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 60 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..58
Şekil 5. 32 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 80 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..58
Şekil 5. 33 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 100 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..58
Şekil 5. 34 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin 250 °C'de tavlama süresine bağlı değişimi 59
Şekil 5. 35 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 20 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..59
Şekil 5. 36 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..60
Şekil 5. 37 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 60 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..60
Şekil 5. 38 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 80 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..60
Şekil 5. 39 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 100 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu ..61
Şekil 5. 40 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin 320 °C'de tavlama süresine bağlı değişimi 61
Şekil.5. 41. ZnS filmlerin optik geçirgenlik spektrumlarıı (a:katkısız, b:% 5In, c:% 10In, d:% 15In ve e:%20 In)..... 63
Şekil.5. 42. ZnS filmlerinin soğurma spektrumlarıı (a:katkısız, b:% 5In, c:% 10In, d:% 15In ve e:%20 In).....64
Şekil 5. 43 Artan İndiyum konsantrasyonu ile a)yasak band aralığı, b)film kalınlığı değerlerinin değişimi.....65
Şekil.5. 44 In katkılı ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni 65
Şekil.5. 45 ZnS filmlerinin SEM görüntüleri (a:katkısız, b:% 5In, c:% 10In, d:% 15In ve e:%20 In)..... 66
Şekil.5. 46 K katkılı ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları.....67
Şekil.5. 47 ZnS filmlerinin soğurma spektrumlarıı (a:katkısız, b:% 5K, c:% 10K, d:% 15K ve e:%20 K).....68
Şekil.5. 48 K katkılı ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni..... 69
Şekil 5. 49 ZnS filmlerinin SEM görüntüleri (a:% 5K, b:% 10K, c:% 15K ve d:%20 K)... ..70
Şekil 5. 50 Bor katkılı ZnS filmlerinin SEM görüntüleri (a:katkısız, b: % 1B, c: % 5B , d: % 10B, e: %15B ve f:%15B tavlanmış).....71
Şekil 5. 51 Bor katkılı ZnS filmlerin optik geçirgenlik spektrumları..... 72
Şekil 5. 52 Bor katkılı tavlanmamış ZnS filmlerin soğurma spektrumları.....72
Şekil 5. 53 Bor katkılı tavlanmış ZnS filmlerin soğurma spektrumları..... 73
Şekil 5. 54 Bor katkılı tavlanmamış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni..... ..73
Şekil 5. 55 Bor katkılı tavlanmış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni..... 74
Şekil 5. 56 Na katkılı, tavlanmamış ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları... 75

Şekil 5. 57 Na katkılı, tavlanmamış ZnS filmlerinin soğurma katsayısı spektrumu……..75
Şekil 5. 58 Na katkılı, tavlanmış ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları……...76
Şekil 5. 59 Na katkılı, tavlanmış ZnS filmlerinin soğurma katsayısı spektrumu……. …76
Şekil 5. 60 Na katkılı tavlanmamış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni…… 77
Şekil 5. 61 Na katkılı tavlanmış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni…… 77
Şekil 5. 62 Na katkılı, ZnS filmlerinin SEM görüntüleri…….....79
Şekil 5. 63 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0,025M ve 100 mL) $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları…….....81
Şekil 5. 64 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0,025M ve 100mL) $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant aralıkları …….....82
Şekil 5. 65 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0,01M ve 60 mL) $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları …… 83
Şekil 5. 66 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0,01M ve 60mL) $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant aralıkları ……...84
Şekil 5. 67 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0,01M ve 40 mL) $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları …….....85
Şekil 5. 68 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0,01M ve 40mL) $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant aralıkları …….....86
Şekil 5. 69 Bor katkısına göre $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları 87
Şekil 5. 70 Bor katkısı miktarına göre $CuInS_2$ filmlerinin optik soğurma spektrumları .88
Şekil 5. 71 Filmlerin optik geçirgenlikleri Cu:In:S : a)(1:1:1), b) (1;1;3) and c)(1;1;5)… 90
Şekil 5. 72 Filmlerin yasak bant aralıkları Cu:In:S : a)(1:1:1), b) (1;1;3) and c)(1;1;5)...90
Şekil 5. 73 Sülfür miktarına bağlı XRF pik şiddetleri……....91
Şekil 5. 74 Tavlanmamış örnekler üzerinde KCN etkisi……...92
Şekil 5. 75 Tavlanmış örnekler üzerinde KCN etkisi…… ..92
Şekil 5. 76 ZnS/ CuInS2 Güneş pili şeması 94
Şekil 5. 77 Işık altında ZnS-CuInS2 güneş pilinin J-V karakteristiği……....94
Şekil 5. 78 a) Pilin şematik görünümü ve cam / İTO / ZnS / P3HT PCBM / PEDOT: PSS: IPA / Ag yapısı. b) enerji seviyesi diyagramı…… ..……96
Şekil 5. 79 ZnS ara tabaka olmayan, karanlıkta ve (100 mW / cm2 de simüle AM1.5G) aydınlatma altında farklı sıcaklıklarda tavlanmış tersine çevrilmiş pillerin akım yoğunluğu-gerilim grafikleri…… 99
Şekil 5. 80 Karanlıkta ve 100 mW / cm2 simüle AM1.5G aydınlatma altında, farklı kalınlıklarda olan ZnS ara tabaka kullanılarak tersine çevrilmiş pillerin akım yoğunluğu-gerilim grafikleri…….....101
Şekil 5. 81 Farklı kalınlıklarda (A, B, C ve D) ZnS filmlerin absorpsiyon spektrumları ile (P3HT: PCBM) 'in optik iletim spektrumu…….....102
Şekil 5. 82 Farklı kalınlıklarda ZnS ara tabaka kullanılarak oluşturulan tersine çevrilmiş pillerin IPCE spektrumları……103

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 5. 1 ZnS ince filmlerinin Eg, örgü sabiti ve kristal boyutunun tavlama sıcaklığına göre değişimi 52
Çizelge 5. 2 In katkılı ZnS filmlerinin EDS analizi sonuçları 62
Çizelge 5. 3 K katkılı ZnS filmlerinin EDS analizi sonuçları..... 69
Çizelge 5. 4 $CuInS_2$ İnce Filmlerinde S konsantrasyonunun tavlama ile değişimi 89
Çizelge 5. 5 $CuInS_2$ İnce Filmlerinde KCN ve tavlamanın direnç üzerinde etkisi.....93
Çizelge 5. 6 ZnS / $CuInS_2$ Güneş Pili parametreleri..... 95
Çizelge 5. 7 ZnS ince filmler olmayan tersine çevrilmiş pillerin ve ZnS depolandıktan sonraki farklı tavlama sıcaklıklarına göre fotovoltaik parametreleri 98
Çizelge 5. 8 Farklı kalınlıklarda ZnS katmanı kullanılarak oluşturulan tersine çevrilmiş pillerin fotovoltaik parametreleri 100
Çizelge 6. 1 ZnS ince filmlerinin kalınlık ve tavlamaya bağlı bant aralıkları 104
Çizelge 6. 2 ZnS ince filmlerinin yasak bant aralığına tavlama süresinin etkisi 105
Çizelge 6. 3 Tavlanmış ZnS ince filmlerin çözelti molaritesine göre yasak bant değerleri ve film kalınlıkları 105
Çizelge 6. 4 ZnS ince filmlerinin Eg, kristal boyutu ve örgü sabitlerinin tavlama sıcaklığına göre değişimi 106
Çizelge 6. 5 ZnS İnce Filmlerinin Tavlama süresi ve altlık sıcaklığına göre yasak bant aralığı değerleri 106
Çizelge 6. 6 İndiyum katkılı ZnS filmlerinin yasak bant aralığı ve film kalınlığı 107
Çizelge 6. 7 Potasyum katkılı ZnS filmlerinin yasak bant aralığı ve film kalınlığı değişimi 108
Çizelge 6. 8 Bor katkılı ZnS filmlerinin yasak band değerleri 108
Çizelge 6. 9 Na katkılı ZnS filmlerinin yasak band ve yüzey direnci değerleri 109
Çizelge 6.10 $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant değerlerinin tavlama süresi ve molariteye bağlı değerleri 109

ÇİNKO SÜLFÜR İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ, KARAKTERİZASYONU VE GÜNEŞ PİLLERİNDE KULLANIMI

Ünzile ULUTAŞ

Fizik Anabilim Dalı

Doktora Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Serço Serkis YEŞİLKAYA

Güneş pilleri, yarı iletken bir diyot olarak çalışan, ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaik aygıtlardır. Güneş pilleri üretiminde kullanılan malzemelerin pahalı olması ve üretiminde karşılaşılan zorluklar nedeniyle araştırmalar inorganik ince filmler üzerinde yoğunlaşmıştır.

Bu tez çalışmasında; fotovoltaik güneş pillerinde pencere katmanı olarak ZnS ve elektron taşıyıcı tabaka olarak $CuInS_2$ inorganik yarıiletken ince filmleri kolay, ucuz ve büyük yüzeylere uygulanabilir olması nedeniyle sprey piroliz yöntemi ile üretilmiştir. Bant aralık enerjisi ve direnç gibi filmlerin optik ve elektriksel özellikleri cihaz performansını doğrudan etkilediği için filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerinde katkı, tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, molarite, altlık sıcaklığı ve film kalınlığı etkileri incelenmiştir. ZnS ince filmleri üzerinde bor, indiyum, potasyum ve sodyum katkısının etkileri incelenmiş ve bor, potasyum, ve sodyum katkıları ZnS filmlerine ilk kez bu tez çalışmasında uygulanmıştır. Ayrıca $CuInS_2$ ince filmleri üzerinde bor katkısı, sülfür miktarı ve KCN etkisi araştırılmıştır. Bu etkiler sonucunda ZnS ince filmlerinin yasak bant aralıklarının 3.20 eV – 3.89 eV, ve $CuInS_2$ ince filmlerinin yasak bant aralıklarının ise 1.26 eV – 1.51 eV değerleri arasında değiştiği görülmüştür. Böylece ZnS ve $CuInS_2$ ince film özelliklerinin katkı ve tavlamayla değiştirilebileceği gösterilmiştir. Bu geniş bant aralığı, farklı çalışma gereksinimleri ve optoelektronik cihazların tasarımı için

çok önemlidir. Sonuç olarak üretimi planlanan aygıt için uygun parametrelere sahip film seçimi yapılabilir.

Anahtar Kelimeler: Güneş pilleri, ZnS, $CuInS_2$, sprey piroliz, doping

ABSTRACT

FABRICATION, CHARACTERIZATION AND SOLAR CELL APPLICATIONS OF ZINC SULFIDE THIN FILMS

Ünzile ULUTAŞ

Department of Physics

Doctorate Thesis

Adviser: Assoc.Prof. Dr. Serço Serkis YEŞİLKAYA

Solar cells are photovoltaic devices that work as a semiconductor diode, that converts light energy into electrical energy. Because of the expensive materials used in the production of solar cells and the difficulties in their production, researches are concentrated on inorganic thin films.

In this thesis; located in the photovoltaic solar cell, as a window layer and the electron carrier layer $CuInS_2$ and ZnS inorganic semiconductor thin films; easy, cheap and can be applied to large surfaces were produced by spray pyrolysis method. Since the optical and electrical properties of films such as band gap energy and resistance directly affect the performance of the device, the effects on the structural, optical and electrical properties of the films, additive, the annealing temperature, the annealing time, the molarity, the substrate temperature and the film thickness effects were examined. The effects of boron, indium, potassium and sodium additives on ZnS thin films were investigated and the boron, potassium and sodium additives were applied in ZnS films for the first time in this thesis study. In addition, boron additives, sulfur amount and KCN effect were investigated on $CuInS_2$ thin films. As a result of these effects, it was seen that the band gap energy of ZnS thin films ranged between 3.20 eV -3.89 eV, and the band gap energy of $CuInS_2$ thin films ranged between 1.26 eV -1.51 eV. Thus, it was

shown that ZnS and $CuInS_2$ thin film properties could be changed by doping and annealing. This wide band gap energy range of products is crucial for the design of optoelectronic devices for different operating requirements. As a result, the film can be selected with the appropriate parameters for the device to be produced.

Keywords: Solar cells, ZnS, $CuInS_2$, spray pyrolysis, doping

BÖLÜM 1

GİRİŞ

1.1 Literatür Özeti

Dünya nüfusu ve sanayileşmenin hızla artması sonucu enerji kaynakları rezervinin azalması nedeniyle bilim insanlarının yenilenebilir enerji kaynakları üzerine yaptıkları araştırmalar ve çalışmalar hızla artmakta ve büyük önem taşımaktadır. Günümüzde yenilenebilir enerji kaynaklarından Güneş enerjisi; üzerinde en çok araştırma yapılan alan olmuştur. Güneş enerjisi teknolojileri; yöntem, kullanılan malzeme ve teknolojik düzey açısından çok çeşitlilik göstermekle beraber iki ana gruba ayrılır. Bunlardan biri Isıl Güneş Teknolojileri diğeri ise Fotovoltaik Güneş Teknolojisidir.

Güneş pilleri, üzerine güneş ışığı düştüğünde, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine çeviren düzeneklerdir. Bu enerji çevriminde herhangi bir hareketli parça bulunmaz ve çalışma ilkesi, Fotovoltaik (Photovoltaic) olaya dayanır

Fotovoltaik (PV) etkilere göre güneş pilleri günümüzde kristal silisyum tabakalara hakimdir. Ancak, bunun pahalı bir malzeme olduğu ve maliyeti azaltmak için, potansiyelin sınırlı olduğu bilinmektedir. Buna paralel olarak, inorganik ince film PV modülleri de güneş enerjisi çalışma alanlarına girmiştir [1].

ZnS ince filmler sıklıkla güneş pillerinde pencere malzemesi olarak kullanılırlar. Filmlerin yasak enerji aralığı ve direnç gibi optik ve elektriksel özellikleri aygıt performansını doğrudan etkilemektedir. Bu çalışmada ZnS film özelliklerinin katkı ve tavlamayla değiştirilebileceği gösterilmiştir. Böylece üretimi planlanan aygıt için uygun parametrelere sahip film seçimi yapılabilir. Biz çalışmamızda indiyum, bor, sodyum ve potasyum katkılı ZnS ince filmlerini sprey piroliz yöntemi ile elde ettik, optik ve

elektriksel özelliklerini inceledik. ZnS filmlerine bor, sodyum ve potasyum katkısı ilk defa uygulandı.

ZnS ince filmleri için katkı maddeleri arasında özellikle III. grup elementleri ilgi çekicidir. Al, Ga ve In katkısı ile iletkenlik gibi elektriksel özelliklerin iyileştirilmesi beklenirken, Ga katkılı ZnS nano yapıları, dopingle ilişkili morfolojinin (artan yüzey alanı) değişmesi nedeniyle fotokatalitik aktivitede bir artış meydana getirir [2-3]. ZnS ince filmleri genellikle; güneş pilleri, foto dedektörler gibi optoelektronik cihazlar için tercih edilir. Film parametrelerinin optimizasyonu cihaz performansını doğrudan etkiler.

Abdelhak Jrad ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, katkısız ve In katkılı ZnS ince filmlerini kimyasal banyo metodu ile depolamış ve karakterizasyonunu incelemişlerdir. Oluşturdukları filmlerin fotovoltaik cihazlarda bir tampon tabaka veya optik pencere olarak kullanılması için doping konsantrasyonunun yapısal, optik ve geçirgenlik özelliklerine etkisini araştırmışlardır. Yaptıkları çalışmada doymamış ve In katkılı ZnS filmlerin kübik bir sfalerit kristal yapısına sahip olduğunu, film kalınlıklarını zarf yöntemi kullanarak yaklaşık olarak 300 nm olduğunu ve görünür ve yakın kızılaltı bölgelerde yaklaşık % 60'lık yüksek geçirgenlik gösterdiğini bulmuşlardır. Yaklaşık olarak yasak bant aralığı enerjisini, doping konsantrasyonu % 0 ila % 10 arasında değiştiği zaman 3.70-3.76 eV aralığında değiştiğini bulmuşlardır [4].

Caiying Mao ve arkadaşları % 0 ile % 6 aralığında Bor içeriği ile katkılanan ZnO (BZO) filmlerini RF magnetron püskürtme tekniği ile kuartz cam altlıklar üzerinde oluşturmuşlar, ZnO filmlerinin kristal kalitesinin Bor dopingi miktarının % 4'ten daha büyük olmamak şartıyla arttırılabileceği bulmuşlar ve daha yüksek Bor katkısı içeriğinde bozulduğunu ve filmlerin tane boyutu ve yüzey pürüzlülüğünün, Bor katkısı içeriğinin artmasıyla azaldığını söylemişlerdir. Bor katkısı içeriği % 0 ila 6 arasında arttıkça, BZO filmlerinin optik bant aralığının 3.28 ile 3.57 eV arasında değiştiğini ve en düşük özdirenci % 2 Bor dopingi içeriğinde $1.58.10^{-3}$ Ω cm olarak bulmuşlardır [5].

Karakaya ve arkadaşları Bor katkılı ZnO filmlerini düşük maliyet ve kolay olması nedeniyle ultrasonik sprey piroliz yöntemi kullanarak elde etmişlerdir. Filmlerin XRD desenleri polikristal yapılı olduklarını ve [002] oryantasyona sahip olduklarını göstermiştir. Aynı zamanda, artan Bor içeriğinin ZnO filmlerinin kristal kalitesinde bir

düşüşe neden olduğunu ve optik iletim verilerinden, görünür aralıktaki iletimin % 80'in üzerinde olduğunu bulmuşlardır. Elektriksel direnç, 1.87×10^{-2} Ωcm'den 2.40×10^{-3} Ωcm'ye kadar önemli ölçüde iyileştirilmiş, ZnO filmi için yasak bant aralığı enerjisi 3.25 eV olarak bulunmuş ve bor yüzdesi %1'den % 5'e kadar arttıkça 3.30 eV'ye yükselmiştir. Bu sonuçlar, Bor katkılı ZnO'yu fotovoltaik güneş pillerinde kullanmak için ümit verici bir malzeme haline getirmektedir [6].

Araştırmalar, katkılı yarı iletken nano kristallerin, görüntüleme, ışıklandırma, sensörler ve lazerlerde geniş bir uygulama yelpazesine sahip olan yeni bir sınıf lüminesans materyali oluşturduğunu göstermiştir [7-8].

Si (111) altlıkları üzerinde Na katkılı ZnO filmler, sol-gel yöntemi ile büyütülmüştür. Doping konsantrasyonu % 8 olduğunda, (002) pikin yoğunluğu (100) ve (101) piklerinden daha kuvvetlidir ve 1273K'de tavlanmış ince film için maksimum değere sahiptir, bu da ince filmin daha iyi bir tercih edilen c-ekseni oryantasyonuna sahip olduğunu gösterir. Tavlama sıcaklığı 673 ila 1273K arasında değiştikçe, rms pürüzlülüğü ve % 8 Na-katkılı ZnO ince filmlerin ortalama tane boyutu kademeli olarak artmıştır [9].

Küçükömeroğlu ve arkadaşları ZnS filmlerini 500 °C altlık sıcaklığında cam üzerine sprey piroliz yöntemi ile oluşturmuşlar ve filmler üzerinde Flor etkisini X-ışını kırınımı, taramalı elektron mikroskobu ve optik geçirgenlik spektroskopisi kullanarak incelemişlerdir. Soğurma katsayısı ölçümüş ve enerji bant aralığının filmlerdeki F içeriği arttıkça 3.20 eV tan 3.35 eV'a yükseldiğini görmüşlerdir. Örneklerin taşıyıcı konsantrasyonlarını Hall etkisi ölçümlerinden belirlemişler ve ZnS filmlerinin taşıyıcı konsantrasyonlarının % 0' dan % 6' ya kadar artan F içeriği ile 7.0×10^{12} cm^{-3} den 8.0×10^{13} cm^{-3}'e kadar artış olduğunu bulmuşlardır. ZnS filmleri (d=3 µm) tercih edilen kristalli bir yapı sergilemiş yönelimini (111) olduğunu ve filmlerin oda sıcaklığındaki dirençlerinin %2 lik F dopingi ile arttığını daha sonra dopingin artması ile azaldığını bulmuşlardır. Tane boyutunun da aynı özelliği gösterdiğini ve taşıyıcı konsantrasyonu için katkısız bir örnek ile karşılaştırdıklarında, % 6 F-dopingi ile arttığı sonucuna varmışlardır [10].

M.Y. Nadeem ve W. Ahmed ZnS ince filmlerini farklı kalınlıklarda, oda sıcaklığında ve yüksek vakum altında elde etmişlerdir. İncelenen filmlerin absorpsiyon ve geçirgenliği,

yansıma spektrumları, bant aralığı, kırılma indisi, optik iletkenlik, dielektrik sabiti ve kalınlığını araştırmışlardır. Filmlerin 1100 nm için görünür / yakın kızılaltı bölgede % 60-99 gibi yüksek geçirgenlik, düşük emicilik ve düşük yansıtma sergilediğini, film kalınlığının 100 nm ila 400 nm arasında değiştiğini,.ölçülen bant aralığının 3.84 eV ile 3.51 eV arasında olduğunu bulmuşlardır [11].

K.R. Murali ve arkadaşları ZnS ince filmlerini titanyum üzerindeki çinko sülfat ve sodyum tiyosülfat ile, 80 $mAcm^{-2}$ akım yoğunluğunda, 30-80 $^{\circ}C$ aralığındaki farklı sıcaklıklarda cam alt-tabakaları üzerine fırça kaplama tekniği ile oluşturmuşlar ve filmlerin bant aralıklarını 3.79-3.93 eV aralığında bulmuşlardır. Bu araştırmanın sonuçlarına göre özdirenç değerlerinin 200 ve 769 ohm.cm. civarında olması ZnS filmlerinin n-tipi olduğunu göstermiş, filmlerin dirençlerinin rapor edilen değerlere göre daha düşük olduğunu görmüşlerdir. Bu tekniğin, görüntü cihazları yapımında kullanılabilmesi için filmlerin geniş bir alanda ölçeklenebileceğini söylemişlerdir [12].

Wook Shin ve çalışma arkadaşları ZnS ince filmlerini kimyasal depolama yöntemi ile İTO kaplı cam yüzeyler üzerinde elde etmişler, filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özellikleri ile ortamlar, sıcaklık ve zaman gibi farklı tavlama şartlarının etkilerini araştırmışlardır. Çinko asetat ve tioüre sulu çözeltilerini, Na_2EDTA ve Na_3-sitrat gibi alkalin ortam içinde, kararlı yapıcı etkin madde ile birlikte, ön maddeler olarak hazırlamışlardır. X-ışını fotoelektron spektroskopisi ZnS ince filminde Zn-OH, Zn-S bağlarını ortaya çıkarmış, bununla birlikte, 500 ^{0}C'de tavlanan ZnS ince filmlerinin keskin absorpsiyon değeri ve bant aralığı enerjileri sırasıyla 295 ile 310 nm ve 3.5eV-3.89eV arasında değiştiğini bulmuşlardır [13].

Elidrissi ve arkadaşları ZnS ince filmlerini, çinko kaynağı olarak $ZnCI_2$ kullanarak, sprey piroliz yöntemi ile hazırlamış ve nispeten iyi bir film oluşturmak için, 35 dakika içinde 500°C yüzey sıcaklığında ve 5 ml dk^{-1} oranında püskürtmenin uygun olduğunu söylemişlerdir. Bu filmlerin kristalliğinin önemli olmayan bir oksitleyici atmosfer altında tavlama yoluyla geliştirilebileceğini ve filmlerin görülebilir ve kızılaltı bölgesinde yaklaşık % 75 civarında bir geçirgenliği olduğunu bulmuşlardır [14].

Afifi ve grup arkadaşları, ZnS ince filmlerini 15 ve 20 dakika arasında, 450 ve 550^{o}C arasındaki yüzey sıcaklıklarında sprey piroliz yöntemi ile hazırlamış, yapısal özellikleri

üzerinde hava ve azot atmosferi altında alt-tabaka sıcaklığın etkisi, kaplama süresi ve tavlama etkisini X-ışını kırınımı ile incelemişlerdir. 300 °C'lik bir yüzey sıcaklığında, ZnS'in neredeyse amorf formda olduğunu görmüşler ve alt-tabakanın sıcaklık artışı ile kristali geliştirmişler, 550 °C'de, ZnS iyi kristalleşmiş, kübik faz elde edilmiş ve filmler tercihen yüzeye dik [111] gelecek şekilde yönlenmiştir [15].

Zhou ve arkadaşları CBD yöntemi ve farklı depolama süreleri ile 1 - 3 saat bekleterek sırası ile 50-207 nm kalınlıklarında ZnS filmlerini elde etmişlerdir. Filmlerin daha büyük parçacıklarla seyrek olarak kaplandığını ve ortalama parçacık büyüklüğü depolama süresinin artmasıyla arttığını söylemişlerdir. XRD desenleri tüm ZnS filmlerinin amorf olduğunu göstermiştir. Tavlama, parçacıklar arası boşluğu azalttığından ve parçacıkları kompakt hale getirdiğinden optik geçirgenliği azaltmıştır. ZnS band aralığı değerlerini 3.72-3.90 eV aralığında hesaplamışlardır [16].

Bir diğer çalışmada Liu ve arkadaşları CBD yöntemi ile ZnS ince filmleri elde etmişler, çözelti kompozisyonunun ZnS film büyüme hızına etkisini incelemişlerdir. XRD deseni, depolanmış ZnS filminin kübik yapıda olduğunu, tavlanmış ZnS'in ise amorf yapıda ve $Zn(OH)_2$'ye sahip olduğunu ve yarı-lineer fazda oluşturulan ZnS filminin tane büyüklüğünün yaklaşık 100 nm, kompakt ve tanecikli bir yapı gösterdiğini bildirmişlerdir. Doygunluk aşamasında oluşan filmler üzerinde absorbe edilmiş parçacıkların olduğunu ve ZnS filminin optik geçirgenliğinin görünür ışıkta % 90'ın üzerinde olduğunu görmüşler, oluşturulan filmin bant aralığı (Eg) değerini yaklaşık 3.51 eV olarak hesaplamışlardır [17].

Patel ve çalışma arkadaşları dokulu ve iyi kristalize olan ZnS ince filmleri, 200 ° C altlık sıcaklığında RF magnetron püskürtme yöntemi ile elde etmişler 300 ° C ve 400 ° C altlık sıcaklığında büyütülen filmlerin, dokulu yapılarını yitirdiklerini görmüşlerdir. Filmdeki tanecik büyümesi, artan altlık sıcaklığı ile yüzey pürüzlülüğünün artmasına neden olduğunu ve ZnS' in zinc-blende yapıdan wurtzite yapıya bir geçişini gözlemlemişlerdir. Sonuç olarak, altlık sıcaklığının kontrol edilmesiyle, ZnS filmlerinin tane büyüklüğü, yüzey pürüzlülüğü, kristal yapısı ve bant aralığı gibi birçok özelliklerinin geliştirilebileceğini söylemişlerdir [18].

Wu ve çalışma arkadaşları farklı optik kalınlıklara sahip ZnS filmlerini oda sıcaklığında ısıl buharlaştırma sistemi ile elde etmişlerdir. Yerinde geçirgenlik ölçümleri metodu ile belirlenen kırılma indislerinin, geniş bant spektrumlu fotometrik ölçümler metodu ile belirlenenlerle uyumlu olduğunu, filmlerin homojen olmadığını ve genişleyen bir sütunlu yapıya sahip olduğunu görmüşlerdir. XRD sonuçları, filmin kristalliğinin film kalınlığı arttıkça arttığını göstermiştir. AFM sonuçları, yüzey pürüzlülüğü ve yüzey tane büyüklüğünün, film kalınlığı arttıkça arttığını, bunun da sönüm katsayısının artmasına neden olduğunu göstermiştir [19].

Nagamani ve arkadaşları farklı 'Al' konsantrasyonlarına sahip (% 0-10), katkılı nanokristal ZnS filmlerini 75 ° C banyo sıcaklığında kimyasal banyo yöntemiyle elde etmişlerdir. FTIR spektrumları katmanlarda ZnS fazının varlığını doğrulamış, tüm filmler, 8-15 nm arasında değişen tane büyüklüğü ve tercih edilen yönelimi olarak güçlü (111) bir tepesi gözlenmiştir. Filmlerin, görünür bölgede ortalama % 75' lik bir optik geçirgenlik gösterdiğini ve enerji bant aralıklarının ise 3.54 - 3.76 eV aralığında değiştiğini söylemişlerdir [20].

AL-Diabata ve çalışma arkadaşları ZnS ince filmlerini, farklı altlık sıcaklığında (150-300^{o}C) cam altlık üzerine kimyasal sprey piroliz tekniği ile elde etmişlerdir. X ışını kırınım analizi sonucu, (111) düzlemi boyunca güçlü tercih edilen oryantasyon ile tek ZnS fazının oluştuğunu, oluşturulan parçacıkların homojen olarak dağıldığını ve ortalama altlık sıcaklığı arttıkça parçacıkların ortalama büyüklüğünün arttığını görmüşlerdir. EDS analizi sonucunda, S içeriğinde bir azalma görmüşler ve bu azalmanın Zn (S, O) katı çözeltisinin oluşumunu doğruladığını söylemişlerdir. Bant aralığı enerjisinin (Eg) değerinin artan altlık sıcaklığı ile 150 ° C için 3.52 eV, 300 ° C için 3.25 eV olacak şekilde azaldığını bulmuşlardır. Enerji aralığı değeri ile altlık sıcaklığı arasındaki gözlenen ters ilişkinin nedenini şu şekilde açıklamışlardır: Altlık sıcaklığı ne kadar yüksek olursa, depolanan ZnS filminin oksijenle etkileşime girme olasılığı o kadar fazladır ve altlık malzemesinden, (camdan) Zn (S, O) çözeltisinin oluşması sırasında O, ZnS kafesinde çözünecektir. Ek olarak, oluşturulan parçacıkların homojen olarak dağıldığını ve artan altlık sıcaklığıyla parçacıkların ortalama büyüklüğünün artar gibi göründüğünü söylemişlerdir [21].

Diğer inorganic bileşikler CdTe [23–25] ve copper indium gallium calcogenides (CIGS) [24,26] gibi ince film güneş pilleri katmanları olarak başarıyla kullanılmıştır. Bununla birlikte, yeteri kadar iyi ve kaliteli element tabakasının depolanması konusunda çözülmesi gereken bazı teknik sorunlar vardır. Örnek verecek olursak CdTe'un başlıca dezavantajı, Cd' un zehirli olmasıdır. Kalkopirit toksik olmayan ve yarı iletken bir malzeme olan $CuInS_2$ yüksek absorpsiyon katsayısına sahiptir ve yasak band aralığı filmin oluşturulma yöntemlerine göre 1.39 ile 1.55 eV arasında değişim göstermektedir [22–24]. Bu nedenle fotovoltaik uygulamalar için umut veren bir malzeme olmuştur. Vakum, buharlaştırma[8], elektrokimyasal depolama [26,27], sputtering [28,29], sprey piroliz [30,31], gibi farklı yöntemler kullanılarak $CuInS_2$ ince filmleri oluşturulmuştur.

Sebastian ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, $CuInS_2$ ince filmlerini CSP tekniği kullanarak elde etmişler; filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemişlerdir. Filmlerin bu özellikleri üzerinde püskürtme hızı rolünün etkisi ile ilgili yaptıkları çalışmalar sonucu küçük sprey hızı ve büyük tanelerin oluşumu, filmin iyi iletkenlik gösterdiğini bulmuşlardır. Filmlerin daha az yüzey pürüzlülüğünün daha küçük sprey oranlarında oluştuğunu söylemişlerdir [32].

Meshram ve çalışma arkadaşları farklı molaritesi olan çözeltiler ile cam alt tabaka üzerine $CuInS_2$ filmleri sprey piroliz yöntemi ile hazırlamıştır. Optik çalışmaların; bu filmlerin direkt bant aralığı olduğunu ortaya koyduğunu, bant aralığı enerjisinin farklı çözelti molariteleri ile 1.50 eV- 1.65eV arasında değiştiğini ve bu bant aralığının çözelti molaritesi artışıyla birlikte azaldığını gözlemlemişlerdir. Belirlenen optik parametrelerin benzer filmlerin daha önce bildirilen sonuçlar ile iyi bir uyum içinde olduğunu görmüşler ve sonuç olarak, sprey piroliz yönteminin ince katı filmlerin üretimi için, bilimsel çalışmalar için ve teknoloji ve endüstride pek çok uygulama alanı için iyi bir yöntem olduğunu söylemişlerdir [33].

Katerski ve arkadaşları $CuInS_2$ filmleri $CuCl_2$, $lnCl_3$ ve SC $(NH_2)_2$ sulu çözeltileri kullanarak 250 ° C 've 350 ° C'de sprey piroliz yöntemi ile çözelti içinde Cu: In: S = 1: 1: 3 mol oranında elde etmişlerdir. Filmlerin analizini X-ışını kırınımı (XRD), Raman ve x-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS) teknikleri ile yapmışlardır. XPS ye göre, 350 ° C 'de oluşturulan filmlerin Cu^{2+} içeren bir yüzeye sahip olduğunu, depolama bölgesi içinde

film bileşiminin homojen olmadığını ve % 5-8 oranlarında metal bağlı oksijen içerdiğini görmüşlerdir [34].

Majeed Khan ve arkadaşları $CuInS_2$ ince filmlerini ve CdS/ $CuInS_2$ heteroeklemini- başarılı bir şekilde sprey piroliz tekniği kullanılarak cam altlıklar üzerinde elde etmişlerdir. XRD verilerine göre filmlerin kristal boyutunun 45 ile 60 nm arasında olduğunu ve optik absorpsiyon çalışmaları sonucunda soğurma katsayısı 10^5 cm^{-1} iken püskürtme ile depolanan $CuInS_2$ filmlerinin bant aralığının 1.55 eV olduğunu görmüşlerdir. Püskürtme yönteminin $CuInS_2$ filmlerinin fotovoltaik uygulamalar için güneş pillerinin üretiminde kullanılabileceğini söylemişlerdir [35].

Bizim çalışmamızda $CuInS_2$ ince filmleri sprey piroliz yöntemi ile 350^oC altlık sıcaklığında oluşturuldu. Filmlerin iletim spektrumu ve bant aralığı enerjilerinden elde edilen absorpsiyon spektrumları aracılığıyla filmlerin optik özellikleri analiz edildi.

ZnS, elektronik aygıtların yapımında kullanılan önemli yarı iletken malzemelerden biridir. ZnS geniş bant aralığı olan yarı iletken bir malzemedir. II-VI grubu yarı iletken nanoyapılar, özellikle optoelektronik alanında morfolojilerin ve olası uygulamaların büyük çeşitliliği nedeniyle büyük ilgi görmüştür. Bu uygulamalar ile ilgili bant aralığı enerjisi önemli bir parametredir, tüm II-VI bileşiklerinden en yüksek olanı ZnS tir. Bu malzeme; kübik (Çinko blend), 3.72 eV' lik bir bant aralığı ve altıgen (wurtzit) 3.77 eV' lik bir bant aralığı ile iki allotropik formda olabilir. Bu özellik UV ışığını esas alan cihazlar gibi uygulamalarda ZnS' yi ZnO' ya benzer bir malzeme haline getirmiştir. Fotovoltaik fosforesans ve ince film elektrolüminesans cihazlarında ticari olarak kullanılmaktadır [36–37]. Saf olmayan aktif ZnS nano kristallerinin lüminesans özellikleri, katkısız ZnS'in lüminesans özelliklerinden belirgin şekilde farklılık göstermiştir [38].

Bu tez çalışmasında; ekonomik ve kolay üretilen, çevre açısından en az zarar verecek, mümkünse hiç zarar vermeyecek güneş pilleri üretilmiştir. Bu hedef doğrultusunda malzeme olarak $CuInS_2$ ve ZnS tercih edilmiştir. Üretim yöntemi olarak ise kimyasal püskürtme kullanılmıştır. Kimyasal püskürtme yöntemi ucuz ve kolay uygulanabilir bir yöntemdir. Bu metotla istenildiğinde geniş yüzeyli filmler ve güneş pili panelleri de üretilebilmektedir.

1.2 Tezin Amacı

Günümüz koşulları göz önüne alındığında güneş enerjisi gelecekteki enerji üretimleri arasında önemli bir yere sahiptir [39]. Güneş pili uygulamaları için üretilen katmanların düşük maliyetli ve kolay yöntemlerle üretimi tercih edilmektedir. Bu nedenle vakuma dayalı olmayan yöntemlerden biri olan sprey piroliz yöntemi birçok malzeme üretimine, seri üretime uygunluğu ve kolay kullanılabilir olması nedeniyle tercih edilmektedir. Silisyum tabanlı güneş pilleri her ne kadar yaygın olarak fotovoltaik cihaz uygulamalarında kullanılsa da yüksek üretim maliyetinden dolayı alternatif yarıiletkenler ve üretim teknolojileri son yıllarda ön plana çıkmaktadır [40]. İnce film teknolojisinin ilgi görme sebepleri; kullanılabilir malzemelerin çeşitliliği, miktarı ve üretim süresinin kısalığı gibi avantajların olduğu söylenebilir. Galyum Arsenür (GaAs), Bakır, Cadmiyum Tellürür (CdTe), Bakır İndiyum Galyum Selenür Cu(In,Ga)Se_2 ve Titanyum Dioksit (TiO_2) gibi yarıiletkenler ince film güneş pili uygulamalarında sıklıkla kullanılan malzemeler arasında yer almaktadır [41].

Vakum tabanlı üretim yöntemleri kullanılarak elde edilen $CIGSe_2$ ince film güneş pillerinin verimleri % 20 civarında olup vakuma dayalı olmayan yöntemlerde ise % 12-14 lere varmaktadır [42-43]. Vakuma dayalı olmayan yöntemler kullanılarak üretilen ince film güneş pillerinin düşük maliyetleri, oldukça geniş yüzeylere uygulanabilirlikleri ve farklı altlık malzemeler ile uyumlu olmaları gibi avantajları göz önüne alındığında verimlerinin arttırılması ve bu amaçla yeni malzeme ve üretim teknolojilerinin geliştirilmesi büyük önem taşımaktadır.

Güneş pillerinde kullanılan malzemelerin pahalı olması, zor elde edilmesi, toksik olması (CdTe gibi), geniş yüzeylere uygulanamaması gibi sorunların çözümlenmesi, katkı ve tavlama ile en uygun pencere malzemesi ve elektron taşıyıcı tabakanın elde edilmesi amaçlanmıştır.

1.3 Hipotez

Fotovoltaik pillerin üretiminde kullanılan malzemelerin ekonomik olması, çevreci olması, geniş yüzeylere uygulanabilmesi, üretim yönteminin kolay ve ucuz olması aranan en önemli özelliklerdir. Bu tez çalışmasında düşük maliyetli ve kolay üretilebilen ZnS ve $CuInS_2$ ince filmleri geniş yüzeylere uygulanabilirliği nedeniyle sprey piroliz yöntemi ile elde edilmiş, filmlerin katkı ve tavlama ile optik, yapısal ve elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi hedeflenmiştir. Elde edilen sonuçlar bu hipotezi desteklemiştir.

BÖLÜM 2

GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş pilleri yeni bir teknoloji olarak bilinmesine rağmen tarihsel gelişimi 1800'lü yıllara dayanır. 1839 yılında Paris Doğal Tarih Müzesinde, uygulamalı fizik profesörü Alexander Edmond Becquerel bir elektrolit içine batırılmış iki elektrottan birinin üzerine ışık düştüğünde ışık ile orantılı olarak iki elektrot arasında potansiyel farkı oluştuğunu gözledi. Becquerel'n yaptığı çalışmaların ışığında 1873'te Willoughby Smith ilk basit güneş pilini üretti. 1883'te Charles Fritts selenyum kullanarak ilk ciddi güneş pilini yapmış oldu. Bu pilin verimi ancak yüzde 1 dolaylarındaydı. Audobert ve Stora 1932 yılında Cadmium-Selenide (CdS) kullanarak uzun bir süre kullanılacak olan fotovoltaik bir yöntem keşfetmiş oldu. 1954'de Pearson ve Fuller ilk defa yarıiletken malzeme kullanarak Silisyum'un fotovoltaik etkisini keşfettiler. Böylece % 5 verimli bir güneş pili üretmeyi başardılar. 1980 de Delaware Üniversitesinde %10 verim elde edebilen Cu_2S/CdS teknolojileri geliştirildi. Dünyadaki toplam güneş pili kurulu gücü 1999 yılında 1000 megavat seviyesine ulaştı. 2005 yılında polikristal silisyum kullanılarak yapılan güneş pillerinde büyük gelişmeler elde edildi [44-45].

Yeni güneş pili tasarımları, kullanılacak yarıiletken malzemelerin elektriksel özelliklerinin iyileştirilmesi, verimin artırılması için araştırmalar ve çalışmalar günümüzde de devam etmektedir.

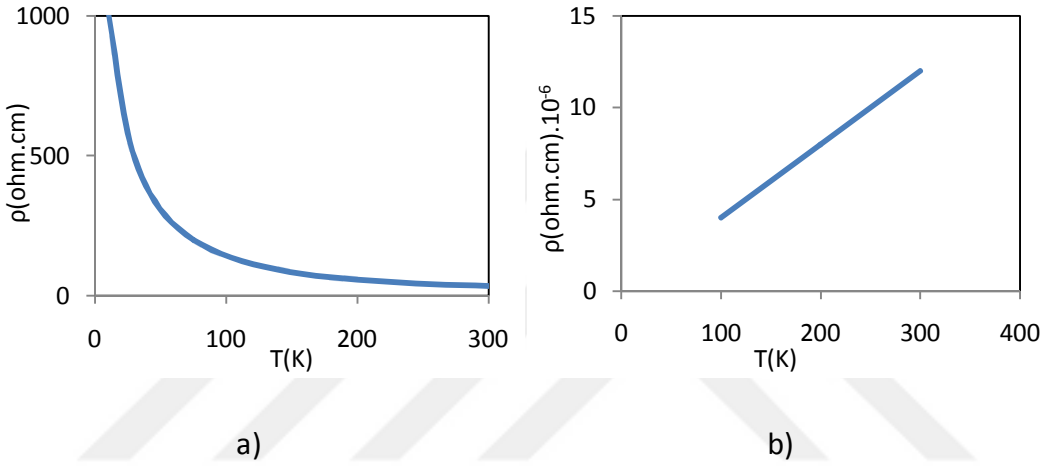
2.1 Yarıiletkenler

Katı cisimler; elektriksel özelliklerine göre metaller (iletkenler), yarıiletkenler ve yalıtkanlar olmak üzere üç gruba ayrılır. Metaller ve yarıiletkenler arasındaki temel fark

özdirençlerinin sıcaklıkla değişiminin farklılık göstermesidir. Metallerde özdirenç sıcaklık artışı ile lineer olarak artarken yarıiletkenlerde üstel olarak azalmaktadır (Şekil 2.1).

$$\rho = A.e^{\frac{-Eg}{kT}} \qquad (2.1)$$

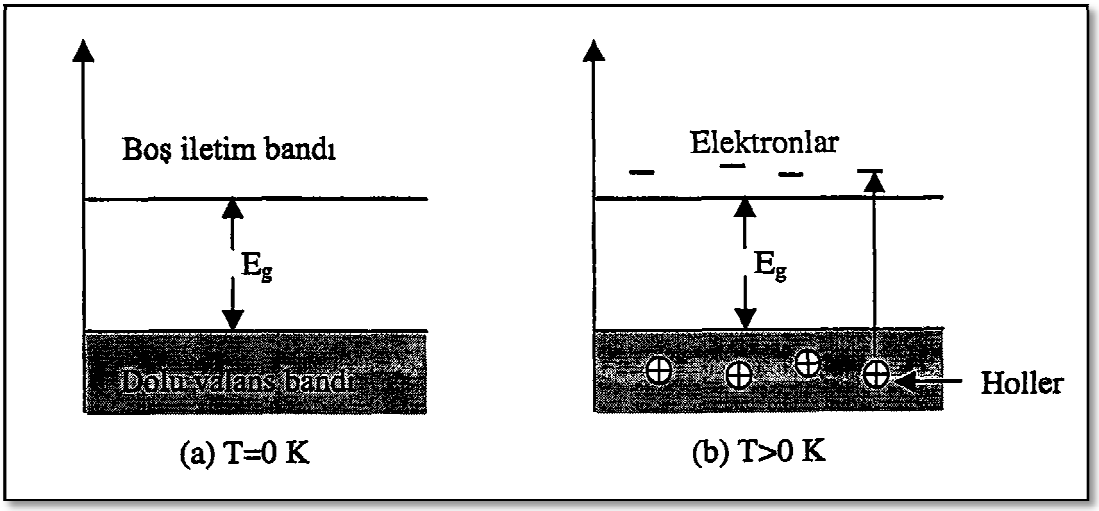
Denklem 2.1'de katkısız bir yarıiletkenin özdirencinin sıcaklık ile değişimi verilmiştir. Burada A sabit bir sayı, Eg yarıiletkenin yasak bant genişliği, T mutlak sıcaklık ve k_B Boltzmann sabitidir.



Şekil 2.1 a) Yarıiletkenin, b) Metalin özdirencinin sıcaklıkla değişimi

Metaller çok sayıda elektrona sahip oldukları için yüksek iletkenlik gösterirler. Bu nedenle metallerin iletkenliğini kolayca değiştirmek mümkün değildir. Yarıiletkenler ise 0 K'de sıfır iletkenliğe ve sonlu sıcaklıklarda düşük iletkenliğe sahiptir ve iletkenliklerini kolayca kat kat artırmak mümkün olduğu için yarıiletken devrelerde sıklıkla kullanılmaktadır.

Atomlar kristali oluşturmak için birbirlerine yaklaşırlar ve dış yörüngeleri birbiri içine geçer. Pauli ilkesine göre dört kuantum sayısı birbirine eşit olan iki elektron aynı atomda bulunamayacağı için kristali oluşturan atomların her enerji düzeyi birbirine çok yakın seviyelere ayrılır ve bir bant görüntüsü oluşur. Yarıiletken katılarda dolu olan banda değerlik veya valans bandı ve onun üstündeki boş olan banda iletim bandı denir.



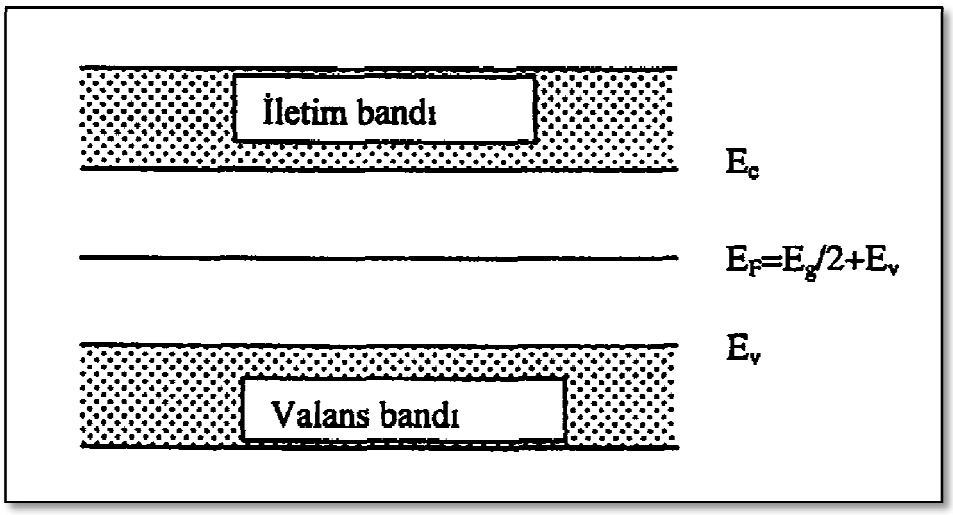
Şekil 2.2 Yarıiletkenlerde (a) T=0 K'de, (b) T >0 K'de yük taşıyıcıların durumu

Değerlik bandındaki elektrona ısı veya foton aracılığı ile yeterli miktarda enerji aktarılırsa elektron valans bandından iletim bandına atlayabilir. Elektronların iletim bandına atlayabilmesi için gerekli olan minimum enerji valans bandının üst sınırı ile iletim bandının alt sınırı arasındaki enerji aralığına eşit olan enerji miktarı kadardır. Bu enerji aralığına yasak enerji aralığı denir.

T sıcaklığında E enerjili bir halin doldurulma olasılığı Fermi –Dirac dağılımı ile verilir. Metalde Fermi Enerjisi doldurulma olasılığının 1/2 olduğu enerji olarak tanımlanır (Denklem 2.2).

$$f(E)=\frac{1}{1+e^{\frac{E-Ef}{kT}}} \qquad (2.2)$$

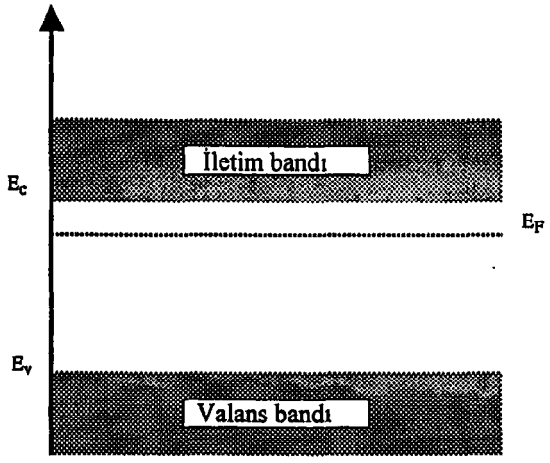
Burada E_f Fermi enerji düzeyi, k_B Boltzmann sabiti, T ise mutlak sıcaklıktır. Bu dağılım fonksiyonu f(E); sistem T sıcaklığındayken, bir E enerji seviyesinin bir elektron tarafından işgal edilme olasılığını verir. E_f ile ifade edilen Fermi enerji seviyesi; mutlak sıfır sıcaklığında, elektronların doldurabileceği en yüksek enerji düzeyini ifade eder. Saf yarıiletkenlerde tek Fermi enerjisi serbest elektronların ve boşlukların dağılımını belirler (Şekil 2.2). Çok düşük sıcaklıklarda bu bağıntı geçerli değildir. Çünkü kristal mükemmel kristalik yapıya sahip değildir. Saf yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi, yasak bant aralığının tam ortasında yer alır (Şekil 2.3) [47].



Şekil 2.3 Özden yarıiletkenlerde T=0K'de Fermi enerji düzeyi

2.1.1 N-Tipi Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektron veren katkı atomuna donör denir. İletkenliği donör katkısıyla gerçekleşen yarıiletkene n-tipi yarıiletken denir. n- tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar, azınlık yük taşıyıcıları deliklerdir. 0 K'de elektronların alabileceği maksimum enerji seviyesi artar ve Fermi enerji seviyesi yükselerek iletim bandına doğru kayar (Şekil 2.4) [46].



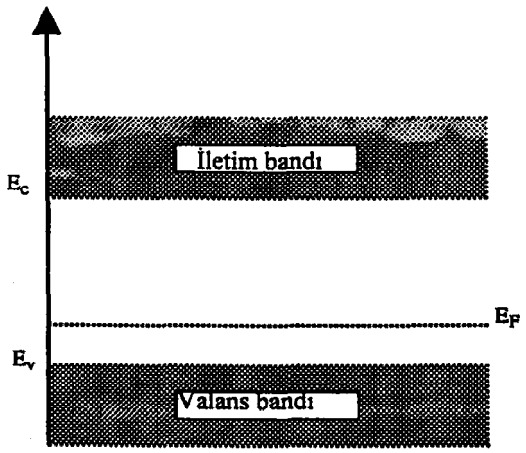
Şekil 2.4 N-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi [46]

Bir donör safsızlığı yerine geçtiği atomdan bir veya daha fazla elektronu bulunan atomdur. Örneğin; Si(4), P(5) elektrona sahip olduğundan fosfor böyle bir özellik gösterir. Bir Si kristali incelendiğinde her bir Si atomu 4 elektronu kullanarak komşusu

olan 4 Si atomu ile kovalent bağ yapar. Bir Si atomunu fosfor atomu ile yer değiştirirsek fosfor atomları komşu olduğu 4 Si atomu ile bağ yapar [44] (Şekil 2.6).

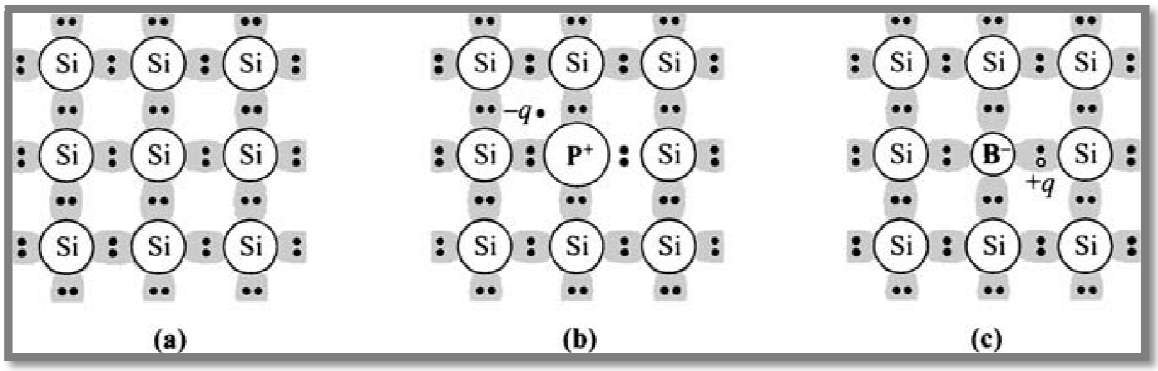
2.1.2 P-Tipi Yarıiletkenler

Yarıiletkenlerde elektronları alan katkı atomlarına alıcı ya da akseptör, iletkenlikleri akseptör tipli katkı ile tanımlanan yarıiletkenlere p-tipi yarıiletken denir. P-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk yük taşıyıcıları delikler, azınlık yük taşıyıcıları ise elektronlardır. Bu tip yarıiletkenlere Al, B, In, Ga gibi IIIA grubunda yer alan akseptör (elektron alıcı) atomlarla katkılama yapılır. Katkılamaya örnek olarak, Silisyuma Bor katılması verilebilir. Bu durumda borun üç değerlik elektronu, silisyumun dört değerlik elektronunun üçü ile kovalent bağ yapar. Silisyumun açıkta kalan 1 elektronu elektron göçünü arttırır. Her katkı atomuna karşılık, değerlik bandında bir boşluk oluşur [44- 47] (Şekil 2.6).



Şekil 2.5 P-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi [46]

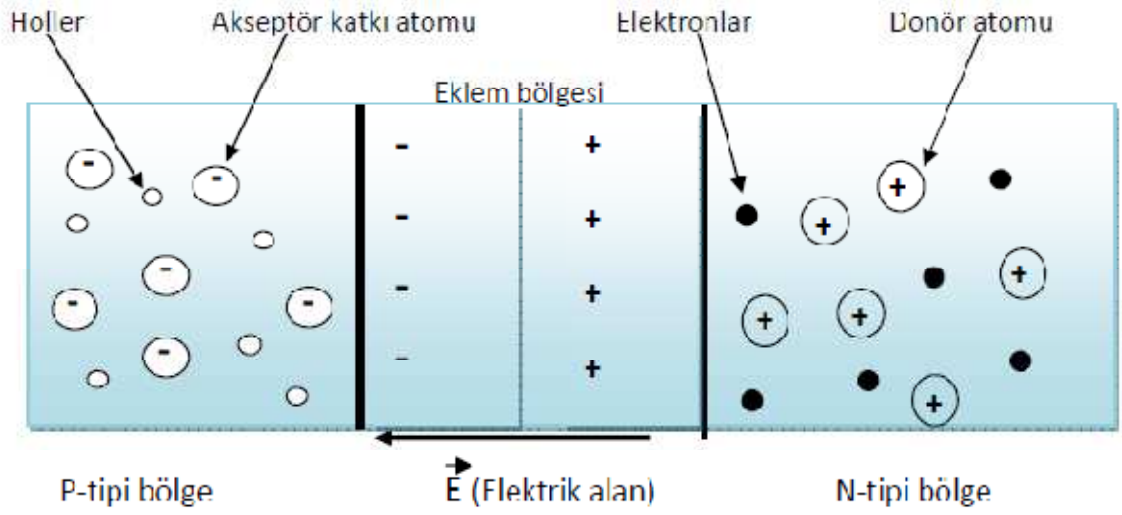
P-tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi n-tipine göre farklılık gösterir. Katkılanan atomlarda kovalent bağ için gerekli elektron sayısı bir tane eksik olduğu için Fermi enerji seviyesi değerlik bandına doğru kayar (Şekil 2. 5) [46].



Şekil 2.6 Bir yarı iletkenin üç temel bağ şekli. a) Safsızlık içermeyen Si, b) donörlü n-tipi Si (fosfor), (c) alıcı (bor) ile birlikte p-tipi Si [44]

2.1.3 P-N Eklemi

N tipi yarıiletkenlerde Fermi enerji seviyesi iletkenlik bandına yakınken, P tipi yarıiletkenlerde valans bandına yakındır. Bu iki malzeme bir araya gelirse iletkenlik elektronlarının bir kısmı eklemin bir tarafında, boşlukların çoğunluğu ise eklemin diğer tarafında bulunur. Bu durumda elektronların bir kısmı p tarafına geçer ve bu olaya difüzyon (yayılma) denir. Benzer şekilde boşluklar da N tarafına geçerler (Şekil 2.7).

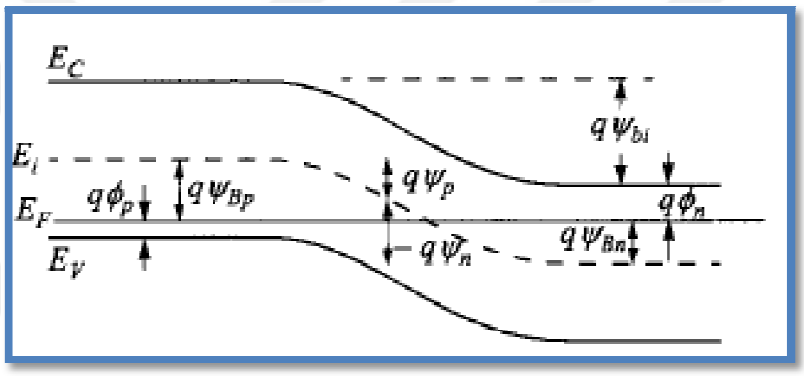


Şekil 2.7 P-N Eklemi

Boşlukların P tipi bölgeden ayrılması P ve N tipi yarıiletkenlerin Fermi enerji seviyeleri eşitleninceye kadar devam eder. Denge oluştuğunda yük geçişlerini engelleyecek bir elektrik alan oluşur. P-N eklemi oluşumu sırasında Fermi enerji düzeyleri eşitlendiği için

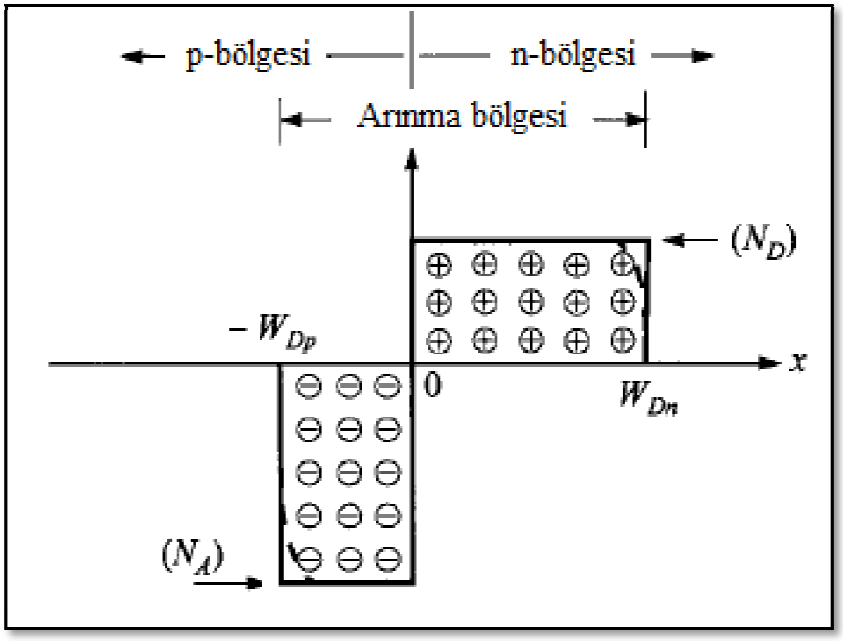
valans ve iletim bantlarında bükülmeler meydana gelir (Şekil 2.8). Bu sırada yükten arınmış bölgede eΦ enerjisi oluşur. Oluşan bu potansiyele kontak potansiyeli denir.

Yarıiletken devre elemanlarını elektronik devreye bağlamak ya da onların karakteristiklerini ölçebilmek için bu devre elamanlarına akım-gerilim karakteristiği lineer olan omik kontaklar yapılır. Kontak için metal seçiminde; n-tipi yarıiletkende kullanılan metalin çıkış işi fonksiyonu yarıiletkenin çıkış işi fonksiyonundan daha küçük olmalıdır, p-tipi yarıiletken için metalin çıkış işi fonksiyonu yarıiletkenin çıkış işi fonksiyonundan daha büyük olmalıdır. Bunun yanında n-tipi yarıiletken için kullanılan metal bu yarıiletkende donör özelliği, p-tipi yarıiletken için metal bu yarıiletkende akseptör özelliği göstermelidir [48].



Şekil 2.8 P-N Ekleminde Fermi enerji seviyesi [44]

p-n homoeklemler zıt iletkenlik tipine sahip olan aynı iki yarıiletkenin temasıyla oluşturulurken p-n heteroeklemler ise zıt iletkenlik tipine sahip olan iki farklı yarıiletkenin temasıyla oluşturulurlar. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenler birbirleriyle temasa getirildiğinde yüklerin konsantrasyon gradyenti nedeniyle p-tipi yarıiletkenden n-tipi yarıiletkene deliklerin ve karşıt yönde n-tipi yarıiletkenden p-tipi yarıiletkene elektronların difüzyonu sonucunda p bölgesi sınırında hacimsel negatif yük ve n bölgesi sınırında hacimsel pozitif yük bölgesi oluşmaktadır (Şekil 2.9). Bu süreç termik dengeye gelene kadar devam eder ve sistem dengeye geldiğinde eklemin her iki tarafındaki Fermi düzeyleri çakışık olur. Böylece birbirinden ayrılmış yükler eklemde güçlü elektriksel alan meydana getirmektedir [49]. Bir yarıiletkendeki safsızlık akseptör safsızlığından N_A donör safsızlığına N_D keskin bir şekilde değişiyorsa buna keskin eklem denir [44].

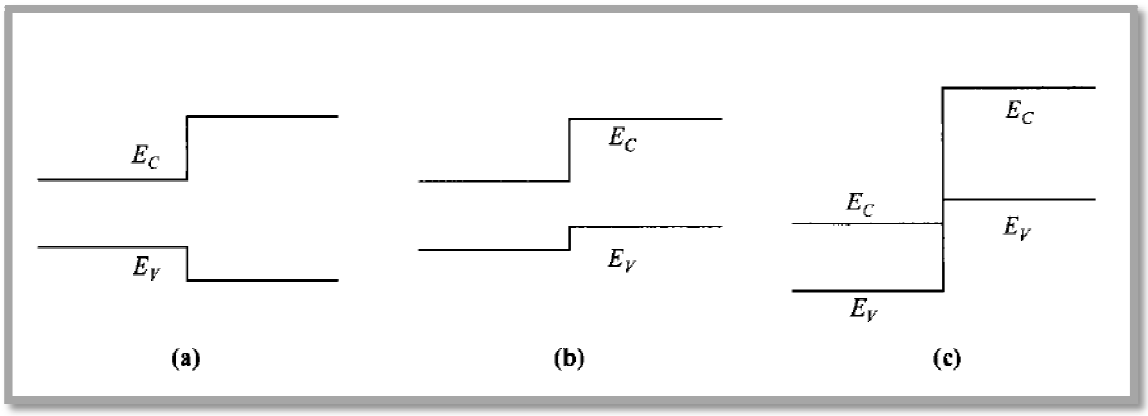


Şekil 2.9 Isıl dengede keskin p-n eklemi [44]

2.1.4 Heteroeklemler

Bir heteroeklem, birbirine benzemeyen iki yarı iletken arasında oluşan bir eklemdir. Heteroeklemlerin çeşitli cihazlarda başarılı bir şekilde uygulanması, epitaksi teknolojisinin kafes uyumlu yarı iletken malzemeleri birbirinin üzerine, neredeyse hiç arabirim tuzağı olmadan büyütme yeteneğinden kaynaklanmaktadır. GaAs ve AlGaAs heteroeklemi örnek olarak verilebilir.

Son çalışmalarda epitaksiyel büyütme yöntemi yarıiletken cihazın yapımında sıklıkla kullanılmaktadır. Tek kristal yarıiletken altlığın üstünde yine tek kristal yarıiletken filmin büyütülmesine epitaksiyel büyütme denir. Epitaksiyel yöntemle büyütülmüş film ve altlık malzemelerinin aynı olduğu iki katlı yapılara homoeklem, farklı olduğu yapılara ise heteroeklem denir. Kısacası heteroeklem iki farklı yarıiletken arasındaki ara yüzeydir. Farklı enerji boşluklarına sahip olmasının yanı sıra, bu yarı iletkenlerin elektron eğilimleri de farklıdır ve cihaz uygulamalarında dikkate alınması gerekir. Bu, arayüzde farklı E_c ve E_v kombinasyonlarının oluşmasına yol açar.



Şekil 2.10 Heteroeklemlerin sınıflandırılması. (a) Tip-I veya çift taraflı heteroeklem birleşme. (b) Tip II veya kademeli heteroeklem. (c) Tip-III veya kesik boşluklu heteroeklem

Bant hizalamalarına göre, heteroeklemler, Şekil 2.10'da gösterildiği gibi üç gruba ayrılabilir. Tip-I (çatallı) heteroekleminde, bir materyalin hem E_c hem de Ev yüksek olduğu ve doğal olarak daha küçük bir enerji boşluğuna sahip olması gerekir. Tip II (kademeli) bir heteroekleminde, düşük E_c ve daha yüksek E_v bölgelerinin yeri değiştirilir, böylece düşük E_c'de elektronlar toplanır ve yüksek E_v'de toplanan delikler farklı alanlarda tutulur. Tip-III (kesik aralıklı) heteroeklemi, Tip-II'nin özel bir halidir, ancak bir taraftaki Ec, diğer taraftan Ev'den daha düşüktür. İletim bandı böylece arayüzdeki değerlik bandını üst üste bindirir[44-48].

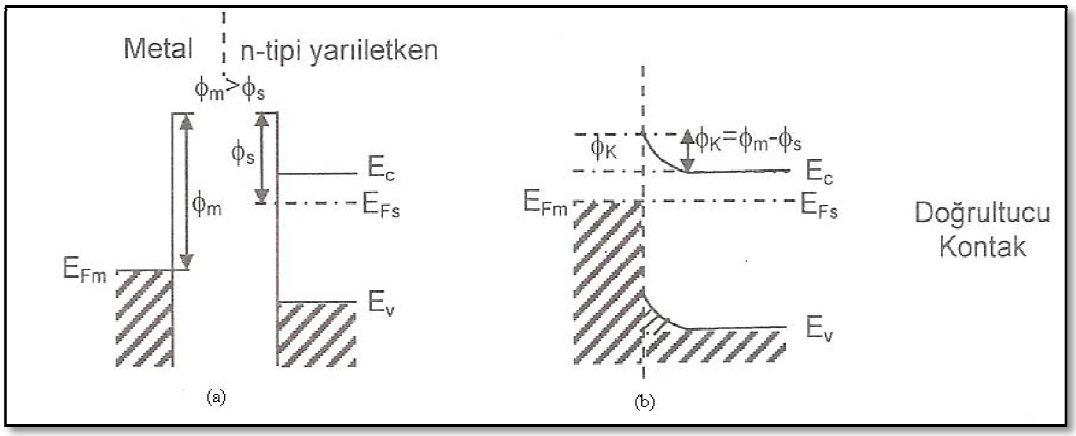
2.1.5 Metal / Yarıiletken Kontaklar

p-n homoeklemler, metal/yarıiletken eklemler ve heteroeklemler mikroelektronik devre elemanlarının temelini oluşturmaktadır ve elektronik, optoelektronik düzeneklerde, güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bir yarıiletken, metal ile temasa geçtiği zaman metal ile yarıiletkenin termodinamik çıkış işlerinin büyüklüklerine ve yarıiletkenin tipine bağlı olarak Schottky veya omik kontak oluşur.

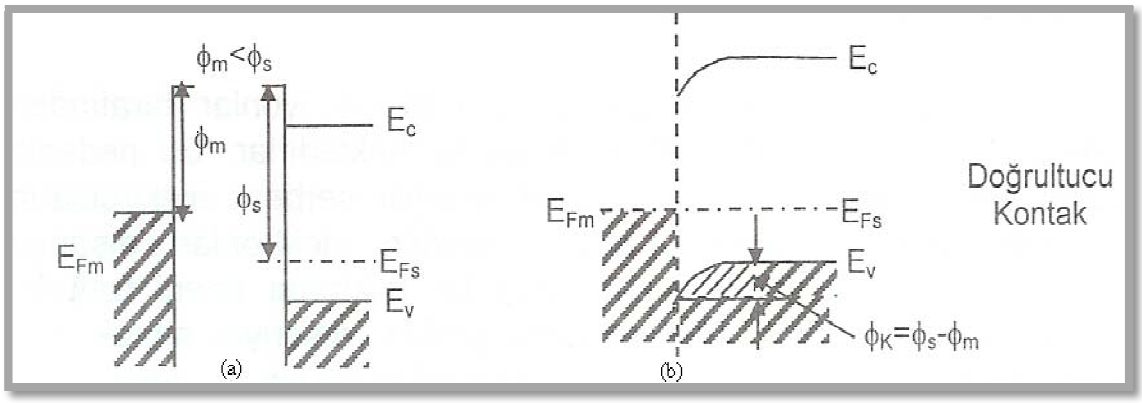
Metal ve n-tipi yarıiletken temasa getirildiği zaman, yarıiletkenin çıkış işi (Øs), metalin çıkış işinden (Øm) daha küçük olması durumunda (Øm>Øs), elektronlar yarıiletkenden metale geçer. Bu geçişlerin sonucunda n-tipi yarıiletkenin yüzey bölgesindeki elektron konsantrasyonu, içi bölgesindeki konsantrasyonundan daha az olması nedeniyle yüzey

bölgesinin direnci daha büyük olur (Şekil 2.11). Bu tür metal/n-tipi yarıiletken kontaklar doğrultucu özelliği gösterir [49].



Şekil 2.11 Metal / n-tipi yarıiletken Schottky kontağın enerji band diyagramı, (a) temasta olmadığı durum (b) temas durumu [49]

Metalin çıkış işi p-tipi yarıiletkenin çıkış işinden küçük olduğu durumda (Øm<Øs), elektronların metalden yarıiletkene daha kolay geçişleri sonucunda, p-tipi yarıiletkenin kontak bölgesinde pozitif yüklü taşıyıcıların konsantrasyonu azalır ve bu tabakanın direnci büyür. Bu tür metal/p-tipi yarıiletken kontaklar doğrultucu özelliği gösterir (Şekil 2.12).



Şekil 2.12 Metal/p-tipi yarıiletken Schottky kontağın enerji band diyagramı, (a) temasta olmadığı durum (b) temas durumu [49]

Yarıiletken devre elemanlarını elektronik devreye bağlamak ya da onların karakteristiklerini ölçebilmek için bu devre elamanların akım-gerilim karakteristiği lineer olan omik kontaklar yapılır. Kontak için metal seçiminde; n-tipi yarıiletkende kullanılan metalin çıkış işi yarıiletkenin çıkış işinden daha küçük olmalıdır, p-tipi yarıiletken için metalin çıkış işi yarıiletkenin çıkış işinden daha büyük olmalıdır. Bunun

yanında n-tipi yarıiletken için kullanılan metal bu yarıiletkende donör özelliği göstermelidir, p-tipi yarıiletken için metal bu yarıiletkende akseptör özelliği göstermelidir [48].

2.2 İnce Film Güneş pilleri

Yarı iletkenden bağımsız olarak, ince filmler silisyum tabakayı ortadan kaldırarak malzeme maliyetlerinde büyük bir düşüş potansiyeli sunmaktadır. Ayrıca ince filmler üretim birimindeki silisyum tabakalar ~ 100 cm^2 bir cam tabaka yerine ~ 1 m^2 olan cam tabakaya yaklaşık 100 kat daha fazla geniş yüzeylerde depolanabilmesi gibi önemli avantajları sunmaktadır.

Enerji dönüşüm verimliliği açısından, zamanla bu "ikinci nesil" teknoloji, onunla "ilk nesil" ürün arasındaki mevcut açığı büyük ölçüde kapatabilir. Daha da ilerlemek için, dönüşüm verimliliğinin önemli ölçüde arttırılması gerekir. Güneş ışığının elektriğe dönüştürülmesiyle ilgili Carnot sınırı, silisyum ve mevcut ince film pilleri gibi tek bir bağlantı pili için % 33'lük teorik üst sınırın aksine % 95'tir. Bu, yüksek performanslı, düşük maliyetli bir fotovoltaik ürün olan (üçüncü nesil) bir neslin üretilmesi için farklı yöntemlerin kullanılması durumunda performansın 2-3 kez geliştirilebileceğini göstermektedir [50].

Fotovoltaiklere (PV'ler) üçüncü nesil yaklaşımlar, yüksek verimli cihazlar elde etmeyi amaçlamış, ancak yine de ince film elde etmede, ikinci nesil depolama yöntemleri kullanılmıştır. Üçüncü nesil cihazlarda bol miktarda toksik olmayan malzemelerle çok sayıda enerji eşiği ve düşük maliyetli işlemlerin kullanılmasının birleştirilmiş metodolojisi vardır. Bununla birlikte uygulamada, gerçek verimlilik ve optimizasyon kolaylığı, farklı fiziksel yaklaşımlara bağlıdır. Verimlilik, spektral sağlamlık ve üretim maliyeti / üretim kolaylığı PV uygulamasında çok önemli artışlar sağlayabilen sağlam bir teknoloji için önemlidir. Çok taşıyıcılı nesil ve sıcak taşıyıcı pillerin cevaplanması gereken ciddi teorik soruları vardır. Bununla birlikte, bu tür tekniklerin uygulanması, kavramsal olarak nispeten basit ince film cihazlarıyla uyumlu olduklarından, spektral sağlamlık ile Watt başına maliyeti önemli ölçüde azaltabilir [51].

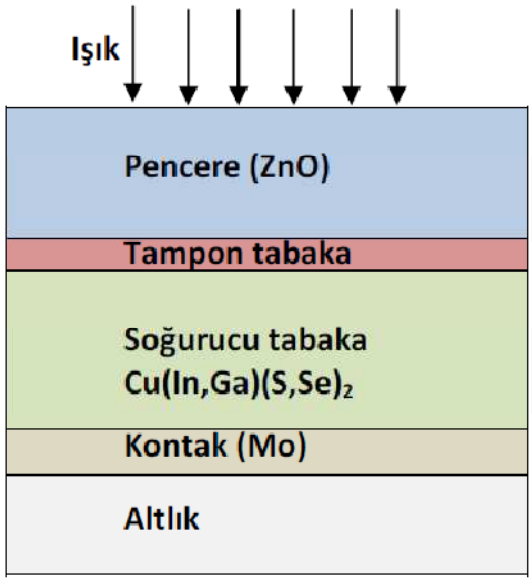
Fotovoltaikler, doğrudan güneş enerjisi dönüşümü için en önemli yollardan biridir. Bununla birlikte, gelen güneş ışığının düşük enerji yoğunluğu, kayda değer miktarda elektrik enerjisi üretimi için geniş yarı iletken alanları gerektirir. Fotovoltaiklere olan gereksinim silisyum tarafından karşılanmakta olup büyük ölçekli uygulamalar için maliyeti düşürmek gerekmektedir.

Fotovoltaik güç piyasasında rekabet edebilmek için maliyette önemli bir düşüş ve dönüşüm verimliliğini % 10'un üzerinde elde etmek gerekir. Bu enerji kaynağının maliyet hedeflerini karşılamak için, geniş alanlarda yüksek verimde yüksek malzeme kalitesi sağlanmalıdır. İnce film güneş pilleri için ana aday yarı iletken malzemeler; şekilsiz silisyum, CdTe ve CuIn(Ga)Se_2'dir [52]. Bu malzemelerin her birinin kendi avantajları ve dezavantajları vardır, böylece tek bir seçim mümkün değildir. Amorf silisyum yoğun bir şekilde araştırılmıştır, çünkü gerekli olan az miktarda yarı iletken malzemeden ve özellikle plazma ile geliştirilmiş CVD işlemlerinde nispeten kolay depolama kontrolü nedeniyle fotovoltaikler için ideal bir seçim olacaktır. Ancak, verimlilik ve istikrar açısından beklentiler henüz karşılanmamıştır.

CdTe, neredeyse ideal fotovoltaik özelliklere sahip bir malzemedir. Bu bileşiğin uyumlu buharlaşması nedeniyle kolayca depolanabilir ve tavlama ile fotovoltaik özellikleri iyileştirilebilir. Fakat Cd içeren bu malzemenin toksisitesi halkın sağlığı açısından en önemli sorun teşkil etmiştir. $CuInSe_2$'nin son gelişmeleri bu malzemenin potansiyelini ortaya çıkardı. Laboratuar ölçeğinde, farklı malzemeler için çeşitli depolama süreçleri araştırılmıştır. Amorf silisyum için, en önemli araştırma, daha kararlı malzeme ve cihazların gerçekleştirilmesine yöneliktir. Bileşik yarı iletken malzemeler için üzerinde durulan nokta, kolayca ölçeklendirilebilecek hazırlama yöntemlerinin araştırılması üzerinedir.

Bir Cu (In, Ga) (Se, $S)_2$ ince film pilinin temel yapısı, Şekil 2.13’ de gösterilmiştir. Cu (In, Ga) (S,$Se)_2$ tabakasının depolanmasından sonra, kimyasal bir banyoda CdS- veya Cd içermeyen ince bir tampon tabakası hazırlanır. Ön elektrot, RF püskürtme veya bir CVD işlemiyle üretilen ZnO'dan oluşur. Cu (In, Ga) (S, $Se)_2$ depolama için çeşitli yöntemler, verimi % 16'nın üzerinde olan cihazların elde edilebileceği bildirilmiştir. Bu yöntemler, elementlerin birlikte-buharlaşmasını (Cu bakımından zengin bir adımla) H_2Se veya

elementer Se atmosferinde serpilmiş veya buharlaştırılmış Cu / In öncüllerinin selenizasyonu / sülfürizasyonu ve Cu ve Se'nin (In, Ga) içine difüzyonunu içerir [53].



Şekil 2.13 Kalkopirit bazlı güneş pillerinin şematik yapısı

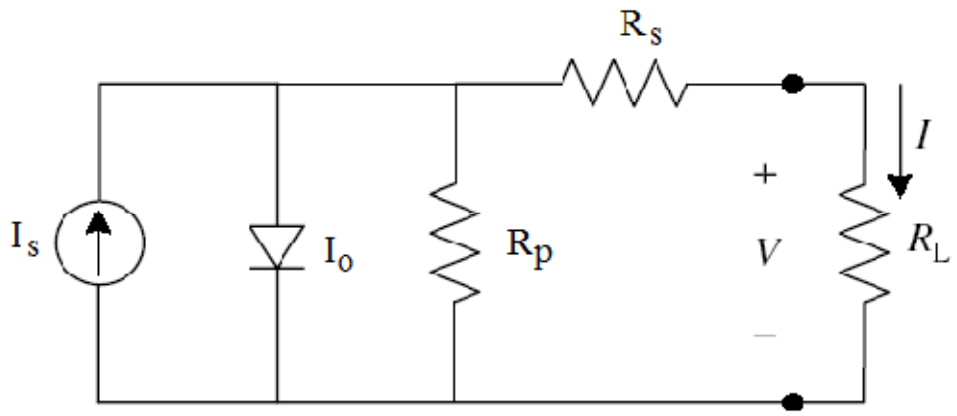
Filmlerin son bileşimini ayarlamak için basit kalınlık ölçümleri kullanılabilir. Selenme yoluyla $CuGaSe_2$ ile $CuInSe_2$'nin alaşımlarını oluşturma girişimleri, karışık alaşımların oluşumundan ziyade iki fazın ayrılmasıyla sonuçlanmış, bu şekilde kademeli bant aralığı olan cihazlara yol açmıştır. Ek olarak, yapışma, selenizasyon aşaması sırasında malzemenin genişlemesinden dolayı bu süreçte daha kritik bir rol oynar. Alaşım oluşumu üçüncü işlemle mümkün gözükür. Bu işlem, yukarıda açıklanan çift katman için Cu bakımından zengin ve İndiyum bakımından zengin buharlaşma oranları dizisinin bir tür ters çevrilmesidir. $CuInSe_2$ ince filmlerinin depolanması için diğer yöntemler püskürtme [54-55], ve elektrodepozisyondur [56].

Zengin malzemelerin yüzeyi sabit $CuIn_3Se_5$ bileşimi ile bir bileşik oluşturma eğilimindedir. Aynı zamanda, iletkenlik tipi, tanelerin p-tipi kütlesine göre ters-tiptir. Bu, yalnızca uygun n-tipi pencere katmanları ile dengelenmesi gereken, içsel bir p-n ekleminin oluştuğu anlamına gelir.

Mevcut araştırmalar; depolama ve kristal büyütme süreçleri, yüzey özellikleri, safsızlıkların özellikle Na'un cam altlıktan difüzyonu ve CdS'nin yerini alacak yeni tampon tabakaları üzerindeki etkisi üzerine odaklanmaktadır.

2.2.1 Güneş Pili Parametreleri

Güneş pilleri p-n homoeklemler, Schottky eklemler ve heteroeklemler oluşturularak hazırlanmaktadır.



Şekil 2.14 Güneş pilinin eşdeğer devresi [57]

Güneş pillerinin temel çalışma prensibi, yarıiletkenin yasak band genişliğine eşit ve daha büyük enerjiye sahip fotonların yarıiletkende soğurulmasıyla oluşan elektron ve deliklerin eklem bölgesindeki yüksek elektriksel alan ile çoğunlukta olduğu bölgelere sürüklenmesiyle eklemde akım oluşmasına dayanmaktadır. Güneş pilleri fotonlar tarafından meydana getirilen akımı (I_s) geçirecek durumda olan bir diyot üzerine paralel bağlı sabit akım kaynağı gibi davranır (Şekil 2.14).

Ekleme dışarıdan bağlanan bir R_L direnci ile birleştirilirse I_s akımıyla diyot akımı I_o arasındaki fark I kadar kısmı dış devreden akar böylece ışık enerjisi elektrik enerjisine çevrilmiş olur. Şönt direnci (R_p), eklemin arınma bölgesi boyunca mevcut olan kristal kusurları veya pillerin kenarlarındaki yüzey sızıntıları sonucunda oluşabilir. Seri direnç (R_s), p veya n bölgelerinin yüksek dirençli olması ve kontakların iyi olmamasından kaynaklanmaktadır. Şönt ve seri dirençler güneş pili karakteristiğini olumsuz yönde etkileyen parametrelerdir ve dış devreden akan akım denklem (2.2) ile verilir. Güneş pillerinde en ideal durum göz önüne alındığında denklem (2.2)'den denklem (2.3) elde edilir [57].

$$I = I_s - I_0 \left[\exp\left(\frac{q(V+I.Rs)}{nkT}\right) - 1\right] - \frac{V+IRs}{Rp} \qquad (2.3)$$

Burada I dış devre akımı, I_s diyot akımı, I_o doyma akımı, q elektronun yükü, V uygulanan gerilim, R_s seri direnç, R_p paralel direnç, n idealite faktörü, k_B Boltzman sabiti ve T (Kelvin) cinsinden sıcaklıktır.

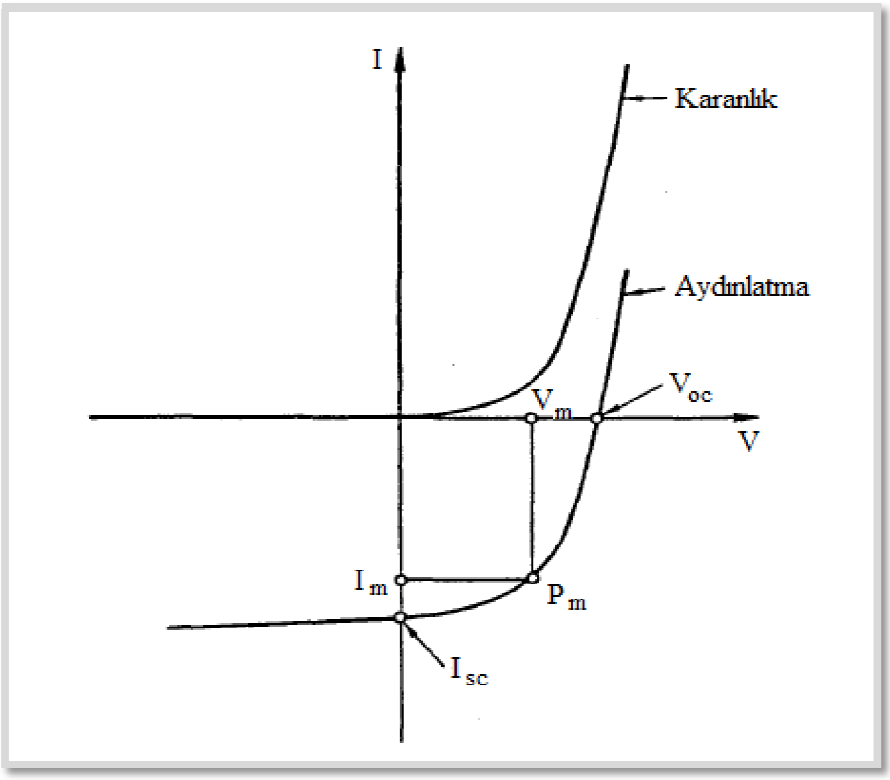
Bu durumda Akım- Gerilim ilişkisi:

$$I=I_s-I_0(exp\frac{qV}{kT}-1) \quad (2.4)$$

şeklinde olur.

2.2.1.1 Kısa devre akımı I_{sc}

Gerilim sıfır olduğu zaman elde edilen maksimum akıma kısa devre akımı denir. İdeal olarak V=0 olması durumunda $I_{sc}=I_L$ olmaktadır. Burada I_{sc} mevcut güneş ışınımı ile doğru orantılıdır. Kısa devre durumunda V=0 ise tüm akım dış yükten geçer ve kısa devre akımı I_{sc} ile gösterilir. Devre açık olduğu zaman I=0 olduğunda açık-devre gerilimi ise V_{oc} ile ifade edilir (Şekil 2.15).

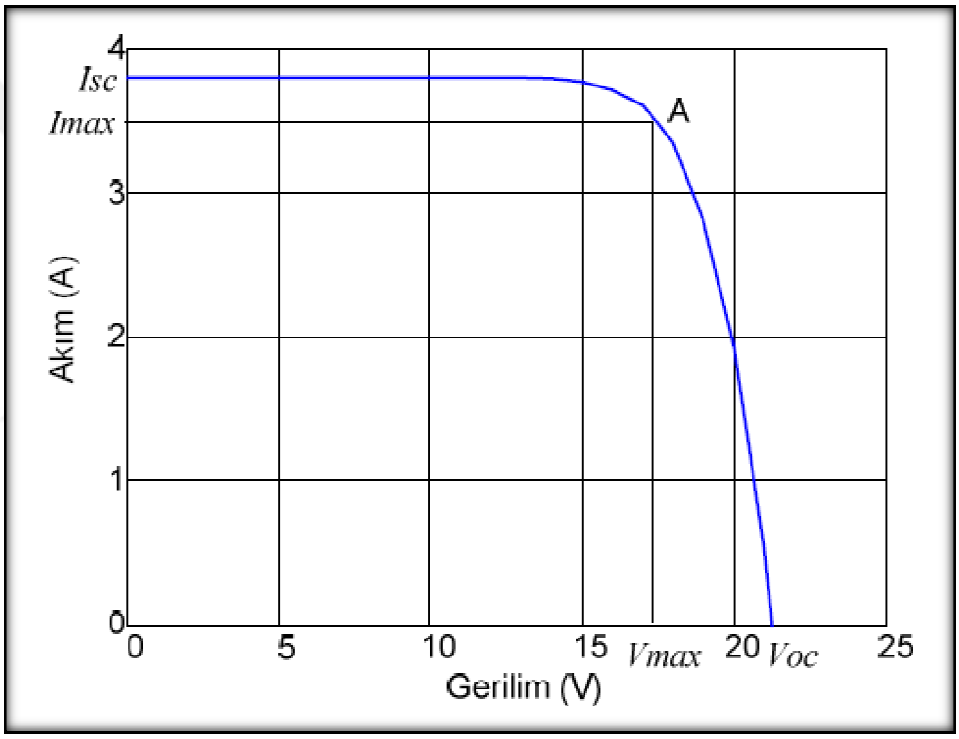


Şekil 2.15 Güneş pilinin akım-gerilim karakteristiği [58]

2.2.1.2 Açık devre gerilimi Voc

Akımın sıfır olduğu zaman ede edilen maksimum gerilimdir. Artan güneş ışınımına bağlı olarak Voc logaritmik artmaktadır. I=0 olduğu zaman; I-V grafiği üzerindeki her nokta, akım ve gerilimin çarpımı olarak gücü vermektedir.

Güneş pilleri azami güç noktasına göre de karakteristik özelliğe sahiptirler. Maksimum gerilim noktası Vm ile maksimum akım noktasının Im çarpımı, ulaşılabilecek maksimum değeri vermektedir. Maksimum çıkış gücü, grafiksel olarak I-V grafiğinin altına sığabilen en büyük kare olarak gösterilebilir (Şekil 2.16).



Şekil 2.16 Güneş pilinin I-V karakteristiği

2.2.1.3 Dolgu faktörü (FF)

Bağlantı kalitesinin ve pilin seri dirençlerinin ölçümüdür. Tanım olarak maksimum gücün, kısa devre akımı ile açık devre geriliminin çarpımına oranı olarak belirtilir.

$$FF=\frac{Imax.Vmax}{Isc.Voc} \qquad (2.5)$$

Dolgu oranı açık devre gerilimine bağlı bir fonksiyondur ve deneysel denklemlerle hesaplanabilir. Elde edilecek güç; açık devre gerilimi Voc, kısa devre akımı Isc ve dolgu faktörünün (FF) çarpımına eşittir.

$$P= V_{oc}\, I_{sc}\, FF \tag{2.6}$$

2.2.1.4 Verim (η)

Fotovoltaik pillerde en önemli parametre verimdir ve enerji dönüşüm oranını belirler.

$$\eta=\frac{Imax.Vmax}{Pin} \tag{2.7}$$

P_{in}; Gelen fotonun güç yoğunluğu (P_{in}=1000 watt/m^2), $FF= \frac{Imax.Vmax}{Isc.Voc}$ denkleminden Imax. Vmax yerine yazılırsa;

$$\eta=\frac{Isc.Voc.FF}{Pf} \tag{2.8}$$

elde edilir.

2.2.1.5 Mobilite ve iletkenlik

Bir elektrik alan, q yüküne ve m* etkin kütlesine sahip taşıyıcıyı ivmelendirdiğinde, taşıyıcının ivmesi

$$a = qE /m^* \tag{2.9}$$

ifadesi ile verilir. Bu ivme ile E elektrik alan doğrultusunda hareket eden her bir taşıyıcının aldığı yol (1/2a τ^2) olacaktır. Burada τ, çarpışmalar arasında geçen ortalama zaman olarak verilir. Ortalama sürüklenme hızı v_d ,

$$v_d=q\tau\, E/m^* \tag{2.10}$$

olarak yazılır. Burada τ ortalama çarpışma zamanıdır ve qτ /m* ifadesi taşıyıcıların mobilitesi olarak bilinir. Bu durumda sürüklenme hızı,

$$v_d = \mu\, E \tag{2.11}$$

olarak yazılabilir.

Mobilite, birim elektrik alan başına sürüklenme hızı olarak da tanımlanabilir. Yüksek mobilite değeri elde etmek için, yük taşıyıcıları arasındaki çarpışma zamanı τ' nin oldukça büyük ve etkin kütlenin küçük değerde olması gereklidir. Taşıyıcılara elektrik alanı etkisi tartışmasında mobilite kavramı kullanılır.

2.2.2 $Cu(In,Ga)(Se,S)_2$ (CIGS) Güneş Pilleri

CIGS güneş pilleri ince film teknolojisi kullanılarak yapılan ve en yüksek verime sahip olan güneş pilleridir. Soğurma katsayısı yüksektir ve yasak enerji aralığı ayarlanabilir, bu özelliği CIGS güneş pillerini diğerlerinden ayıran en önemli avantajıdır. Ga elementinin yapıya katkılanmasıyla verimliliği artırılabilir. Ancak yarıiletkeni oluşturan element sayısı arttıkça malzemenin özelliklerinin denetimi zorlaşmaktadır. CIGS güneş pillerinde ilk yıllarda taban malzeme olarak cam kullanılmış ama günümüzde ki çalışmalarda metal levha [59-60] ve polimerler taban malzeme olarak kullanılmaktadır [61-62-63-64-65-66-67].

CIGS güneş pilleri GaAs'a göre radyasyona olan dayanıklılığı[68] ve hem enerji depolamada hem de enerji iletimindeki esnekliği [69] uzay uygulamalarında ilgi çekmiştir.

$CuInS_2$; kadmiyum tabanlı benzerlerine göre daha düşük toksisiteye, görünür ve yakın kızılötesi tayf aralığında ayarlanabilir fotoluminesans etkiye sahip olduğundan güneş pilleri için umut verici malzeme haline gelmiştir. Yeni CuInS2 / ZnS QDs-LSC'nin optik verimliliği % 26,5'e kadar yükselmiştir. Dahası, LSC'nin yanına yerleştirilmiş c-Si PV pilinin güç dönüşüm verimliliği, saf (pure polymethyl methacrylate) PMMA-PV aygıtı için % 2.73'ten CuInS2 / ZnS QDs LSC-PV aygıtı için % 8.71'e kadar artmıştır. Böylece; c-Si PV pili yeni CuInS2 / ZnS QDs LSC'nin yardımıyla güneş enerjisini katlamış, bu olay yeni $CuInS_2$ / ZnS QDs-LSC, yüksek verimli, tehlikesiz ve düşük maliyetli güneş enerjisi için etkili bir yol sağlamıştır [67].

Bu tez çalışmasında da güneş pillerinde pencere malzemesi olarak kullanılan ZnS'in özellikleri incelendikten sonra ZnS/ $CuInS_2$ güneş pili oluşturulmuş ve pilin verimi hesaplanmıştır.

2.2.3. Kalkopirit Yapılı İnce Filmler

Kalkopirit yapılar grup I, III ve VI ya da grup II, IV ve V elementlerinden oluşan yapılardır. Kalkopirit yapıya sahip yarıiletkenlerin birçoğu direkt bant yapısına sahiptir [70]. Kalkopirit yapıya sahip soğurucu tabakaların ince film güneş pili uygulamalarına elverişli olması, hem verim hem de dayanım olarak silisyum temelli güneş pillerine rakip olabilecek potansiyele sahip olmalarından dolayı her geçen gün daha yoğun bir ilgiyle gerek akademik gerekse ticari çevreler tarafından çalışılmaktadır. Kalkopirit yapılar genel olarak; bakır indiyum sülfür ($CuInS_2$), bakır galyum sülfür ($CuGaS_2$), bakır indiyum selenür ($CuInSe_2$), bakır indiyum galyum sülfür ($CuInGaS_2$), bakır indiyum galyum selenür (CuInGaSe2), bakır indiyum galyum selenür sülfür (CuInGaSeS) olarak gruplandırılabilir [71].

Kalkopirit yapılı yarıiletkenler arasında kendi grubunda en yüksek verime sahip olan yarıiletken bakır indiyum galyum selenür ince filmleridir. Bu sebepten dolayı bakır indiyum galyum selenür ince filmleri farklı üretim teknikleri kullanılarak üretilmeye çalışılmıştır [70]. Bakır-indiyum-galyum-selenür ($CIGSe_2$) soğurucu tabaka üretim yöntemleri genel olarak ikiye ayrılır. Bu yöntemlerden ilki tek basamaklı bir yöntem olup, yapıya katılan her elementin vakum ortamında 400 ^{0}C ile 600 ^{0}C arasında değişen sıcaklıklarda ısıtılan altlıkların üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmasıdır [72]. İkinci üretim yönteminde ise önce bakır, galyum ve indiyum pahalı olmayan yöntemlerle vakum ortamına gerek kalmaksızın altlık üzerine depolanır ve sonrasında ikinci basamak olarak depolanan metallerin yüksek sıcaklıkta selenyum ya da sülfür gazlarının ortamında selenlenmesi ya da sülfürlenmesi gerçekleştirilerek $CIGS_2$, $CIGSe_2$ ya da CIGSS yapıları oluşturulur [73].

2.2.4 Hibrit Güneş Pilleri

Hibrit güneş pili hem organik hem de inorganik malzemelerin bir kombinasyonundan oluşur, bu nedenle inorganik yarı iletkenlerin benzersiz özelliklerini konjuge polimerlerin film oluşturma özellikleri ile birleştirir. Organik materyaller ucuzdur, kolayca işlenebilir ve işlevselliği moleküler tasarım ve kimyasal sentez ile şekillendirilebilir. Öte yandan, inorganik yarı iletkenler nanoparçacıklar olarak üretilebilir ve inorganik yarı iletken nanoparçacıklar, yüksek absorpsiyon katsayılarına

ve boyut ayarına sahip olma avantajını sunar. Nanoparçacıkların boyutu değiştirilerek, bant aralığı ayarlanabilir, bu nedenle absorpsiyon aralığı uyarlanabilir[74].

Poli[2-metoksi-5-(2-etil-heksiloksi)-1,4-fenilvinil] (MEH-PPV), poli (3-hehyl thiophene) (P3HT) gibi konjüge polimerler yüksek boşluk mobilitesine düşük elektron mobilitesine sahiptirler [75]. Fotovoltaik sistemlerin performansları ise azınlık yük taşıyıcılarının mobiliteleri tarafından sınırlandırılmaktadır. Bu sorunu ortadan kaldırmak amacıyla, konjüge polimerler içerisine elektron akseptör karakterde ve elektronlara iletim yolu olabilecek n-tipi nanoparçacıkların uygun oranlarda katılması gerekmektedir. En iyi sonuç konjüge polimerler içerisine C60 [76] ve CdSe, CdS, [77-78] nanoparçacıkları katılarak elde edilmiştir.

Organik matrislerde $CuInS_2$ nanoparçacıklarına dayanan hibrid güneş pillerinde, nanokristal olan $CuInS_2$, iç içe geçmiş arayüz verici-alıcı heteroeklem güneş pilleri oluşturmak için fulleren türevleriyle kullanılmıştır. Ayrıca $CuInS_2$ ve bir p-tipi polimeri (PEDOT: PSS) harmanlayan toplu heteroeklemler; poli (3,4-etilendioksitiyofen): aynı pil konfigürasyonunda poli (stiren sülfonik asit),% 20'ye kadar dış kuantum verimi ile daha iyi fotovoltaik tepki göstermiştir [79-80-81].

Bir çalışmada, MEH-PPV ve PbS nanokristallerinin karışımlarından hibrit güneş pilleri üretilmiştir. Farklı yüzey aktif cisimlerinin, 250 nA kısa devre akımı ve 0.47 V'lık bir açık devre voltajı sergileyen PbS nanoparçacıkları kullanan hibrid cihazların fotovoltaik performansı üzerindeki etkisi araştırılmıştır [82]. Bu pil yapısı ile en iyi performans,% 0.53'lük bir dönüşüm verimi vermiş, ZnO nano fiber P3HT ve (6,6) -fenil C61 bütirik asit metil esterin (PCBM) karışımının eklenmesi ile % 2.03'lük bir verim üretilmiştir [83].

İnorganik yarı iletken nanoparçacıklara dayanan hibrid güneş pilleri, sentez yollarına ve bu nanoparçacık sentez yollarının tekrar üretilebilirliğine bağlıdır. Diğer taraftan, parçacıkların daha fazla büyümesini önleyen yüzey aktif madde, diğer taraftan, nanoparçacıklar arasındaki elektriksel taşımayı engelleyen yalıtıcı bir katmandır.

Gelecekte hibrid güneş pilleri için nanoparçacıkların gelişimi için bu yüzey aktif cisimlerinin cihaz gereklilikleri dikkate alınarak uyarlanması gerekir [74] .

BÖLÜM 3

KULLANILAN MALZEMELER

3.1 İndiyum Kalay Oksit (ITO)

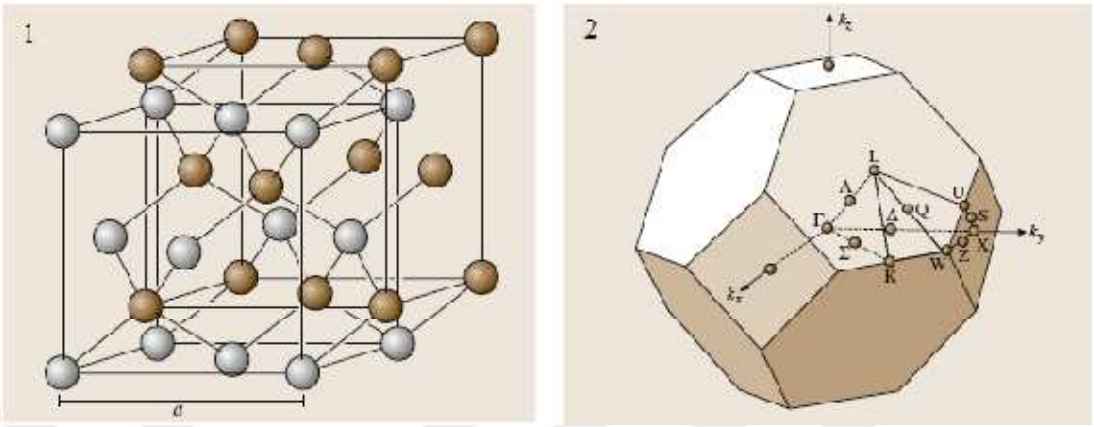
Kalay ile katkılanmış indiyum oksit (ITO), şeffaf iletken kaplama yapmak için kullanılır. ITO ince film tabakası, elektron-demeti buharlaştırma veya püskürtme ile kaplanabilmektedir. ITO, görünür bölgede şeffaf, iyi elektrik iletkenliği ve altlığa iyi tutunma gibi teknolojik olarak ilginç özellikleri bir arada bulunduran birkaç metal oksitten biridir. Şeffaflık ve yüksek iletkenlik nedeniyle ITO anot kontak olarak organik ışık yayan cihazlarda (OLED) yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. ITO kaplı altlıklar, dokunmatik panel kontakları, LCD için elektrotlar ve elektrokromik ekranlar, enerji muhafaza eden mimari pencereler, otomobil camları, ampul verimliliği artırmak için ısı yansıtıcı kaplamalar, gaz sensörleri, antistatik pencere kaplamaları, cam üzerinde aşınmaya dayanıklı kaplamalar vs. uygulamalarda kullanılmaktadır [84-85].

3.2 Çinko Sülfür (ZnS)

ZnS, kimyasal kararlılığı, düşük maliyetli ve çevre dostu olması nedeniyle, optoelektronik ve güneş pili uygulamaları için önemli bir kaynak olup üzerinde yaygın şekilde çalışılan yarıiletkendir. Sıcaklığı arttıkça filmin direnci azalmakta, iletkenlikleri ise artmaktadır. Bu özellik yarıiletkenlerin en belirgin özelliğidir. Şeffaf ve çok kristalli olup optik geçirgenlikleri % 60 ile % 90 arasında, yasak enerji aralığı ise 3.65-3.90 eV arasında değişmektedir. Isı veya katkılama yardımıyla iletkenlikleri kolayca artırılabilir.

ZnS bileşiği kübik çinko sülfit yapısının dışında hegzagonal wurtzite yapısında da kristalleşmektedir. Çinko sülfit yapısı (Şekil 3.1), birbirinden çeyrek cisim köşegeni

uzunluğu kadar ötelenmiş iki yüzey merkezli kübik örgü yapısı olarak görülebilir. Birim hücresinde 4 atom bulunur. İlkel hücre küp olup, bu yüzey merkezli örgülerden birine AII atomları, diğerine BVI atomları yerleşir.



Şekil 3.1 1) Kübik çinko sülfit örgüsü (Zinc blende) ve 2) çinko sülfit örgüsünün brillouin bölgesi [86]

Hegzagonal yapıda kristalize olan ZnS bileşiğinin oda sıcaklığında yasak bant aralığı 3,67eV, yoğunluğu 4.09 gr/cm^3, örgü sabitleri a=3.8140 A^o ve c=6.2576 A^o'dur. Kübik yapıdaki ZnS bileşiğinin oda sıcaklığında yasak enerji aralığı 3,68 eV, elektron mobilitesi 180 cm^2/V.s, 400 ^{o}C'de hol mobilitesi 5cm^2/V.s, örgü sabiti 5.4093 A^o ve yoğunluğu 4.079 gr/cm^3'tür [87-88].

3.3 Bakır İndiyum Disülfit ($CuInS_2$)

$CuInS_2$; I-III-VI_2 gurubu üçlü kalkojenit yarıiletkenler grubunda olup, sahip oldukları mükemmel optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı optik aygıtlarda ve güneş pillerinde kullanılmaktadırlar. Kalkoprit yarıiletken olan $CuInS_2$; yüksek soğurma katsayısı (105 cm^{-1}) ve güneş spektrumunun en şiddetli ışınımın olduğu enerjide (1.53 eV) yasak enerji aralığına sahip olması nedeniyle ince film güneş pilleri için ideal bir malzemedir.

$CuInS_2$; düşük maliyetli ve geniş yüzeylere uygulanabilir olması nedeniyle yeni nesil enerji araştırmalarında büyük avantaj sağlamaktadır[89]

3.4 P3HT:PCBM

Organik fotovoltaik pillerde en yaygın kullanılan polimerik verici (donor) malzeme regioregular poli(3-hexyl tiyofen) (P3HT)'dir. Aygıt üretiminde kullanılan poly(p-phenylene vinylene) (PPV) ile kıyaslandığında iyi kararlılık, yüksek boşluk hareketliliği ve geliştirilmiş absorbsiyon imkânı sağlamaktadır. En iyi alıcı özelliklere sahip malzemeler Buckminster fullerene (C60) ve onun türevleridir. Fullerenlerin iyi alıcı özellikleri sonucu küresel şekile ve uygun elektron ilgisine sahiptir. Aktif tabakanın optimize edilmesi ile beraber P3HT:PCBM karışımının kullanıldığı aygıtlarda verim yaklaşık %5'e ulaşmıştır. Birkaç yeni malzeme ile %10'dan daha yüksek verime ulaşmanın mümkün olabileceği son yıllarda rapor edilmiştir. PCBM, oldukça düşük absorbsiyon ve yüksek maliyet gibi dezavantajlara sahiptir [97].

3.5 PEDOT:PSS

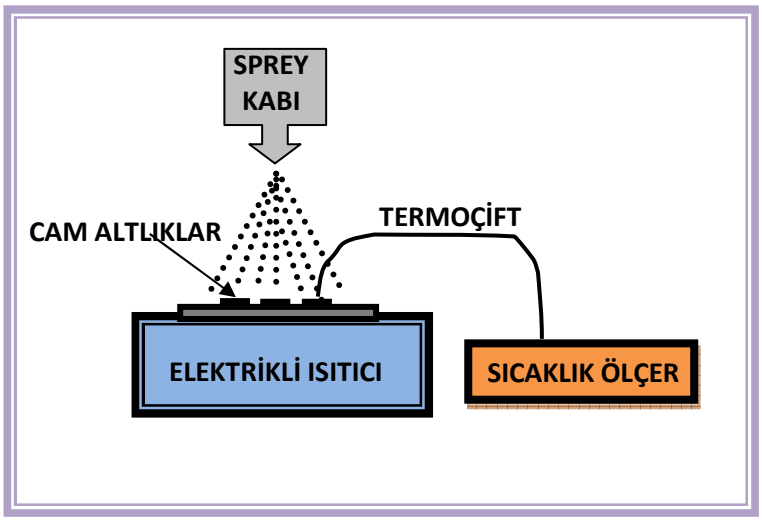
PEDOT, poly(3,4-etilen diyoksitiyofen)'nin kısaltması olup tiyofenlerin türevlerinden biridir. Ethylenedioxythiophene (EDOT) monomerlerinden yapılmış bir konjuge polimerdir. Sırayla değişen tek ve çift bağlardan oluşan bir zincir yapısına sahip polimerlere konjuge polimerler denmektedir. PSS, poly(styrenesulfonate)'ın kısaltmasıdır ve aynı zamanda bir polimerdir. Monomerin her styrene halkası bir asidik sülfonik asit (SO_3H) grubuna sahiptir [90].

BÖLÜM 4

YÖNTEM VE TEKNİKLER

4.1 İnce filmlerin Elde Edilmesi

ZnS çözeltileri beher içinde, molariteye göre belirlenmiş miktarlarda $ZnCl_2$ ve tiyoürenin distile suya eklenerek oda sıcaklığında magnetik karıştırıcı ve balık yardımıyla oluşturuldu. 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında cam altlıklar kullanıldı. Cam altlıklar ilk olarak deterjanlı suyla, sonra distile suyla yıkandı. Tekrar alkol ile temizlendi ve son olarak distile su ile yıkandı ve kurumaya bırakıldı. ZnS ince filmleri cam altlıklar üzerine 400 ^{0}C de kimyasal sprey piroliz yöntemi ile kaplandı. Püskürtme işlemi 1/3 püskürtme/saniye hızla yapıldı.



Şekil 4.1 Sprey piroliz deney seti

Sprey Piroliz Yöntemi Vakuma dayalı olmayan üretim tekniklerinin içerisinde birçok malzemenin üretimine uygunluğundan dolayı özellikle yarıiletken teknolojisinde yaygın

olarak kullanılmaktadır [91]. Sprey piroliz yönteminin temel prensibi genel olarak, metal tuzları içeren solüsyonun istenilen sıcaklığa ulaşmış bir altlık üzerine depolanmasıdır. Bu depolanma esnasında sıcak yüzey ile karşılaşan solüsyonun çözücüsü uçmakta geri kalan bileşikler kendi aralarında endotermik reaksiyona girerek istenilen yarıiletken malzeme yüzeye depolanmaktadır. Sprey ısıl ergime yöntemi ile üretilen malzemenin özellikleri üretim parametreleri ile doğrudan ilişkilidir [92]. Bu parametrelerden en önemlileri solüsyonun atomizasyon yapılma şekli, taşıyıcı gazın cinsi, basıncı, altlık sıcaklığı, başlık ile altlık arasındaki mesafesi olarak sıralanabilir. Sprey piroliz yönteminin avantajları arasında düşük maliyetin yanı sıra kullanım kolaylığı, büyük alanlara uygulanabilirliği, istenilen kalınlıkta üretim yapılabilirliği de söylenebilir. Vakumla üretim yöntemlerinde kullanılan yüksek saflıkta hedef kaynak ihtiyacının olmaması gibi özelliklerden dolayı güneş pili uygulamaları için oldukça ilgi çekicidir.

4.2 Filmlerin U.V. Ölçümleri ve Yasak Bant Genişliğinin Hesaplanması

ZnS ince filmlerin iletim spektrumu, 300-1100 nm dalga boyu aralığında morötesi görünür spektrofotometre (Lambda 2 Perkin Elmer) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmlerin optik geçirgenlik spektrumundaki soğurma katsayısı (α) aşağıdaki denklemden hesaplandı,

$$T=\frac{I}{I_0}=\frac{(1-R)^2 exp\ (-\alpha d)}{1-R^2 exp\ (-2\alpha d)} \tag{4.1}$$

Eğer αd>>1 ise,

$$T=\frac{I}{I_0}=(1-R)^2 exp\ (-\alpha d) \tag{4.2}$$

α soğurma katsayısı olup;

$$\alpha=\frac{1}{d} ln[\frac{(1-R)^2}{T}] \tag{4.3}$$

şeklini alır. Denklem 4.2 ve 4.3' de verilen T filmin optik geçirgenliği, I_o film üzerine gelen ışık şiddeti, I filmden çıkan ışık şiddeti, d filmin kalınlığı, α soğurma katsayısı ve R yansıma katsayısıdır.

R yansıma katsayısı;

$$R=\frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (4.4)$$

İfadesi kullanılarak hesaplanmıştır.

Yarıiletkenlerin optik Soğurma katsayısı (α) aşağıdaki ifade kullanılarak analiz edildi.

$$\alpha hv = B\,(hv-Eg)^{1/2} \quad (4.5)$$

B sabit olup, Eg valans ve iletim bantları arasındaki yasak enerji aralığını belirtmektedir.

ZnS filmlerinin direkt enerji band aralığı ile bant aralığı arasındaki ilişki Denklem (4.6) yardımı ile hesaplandı [93].

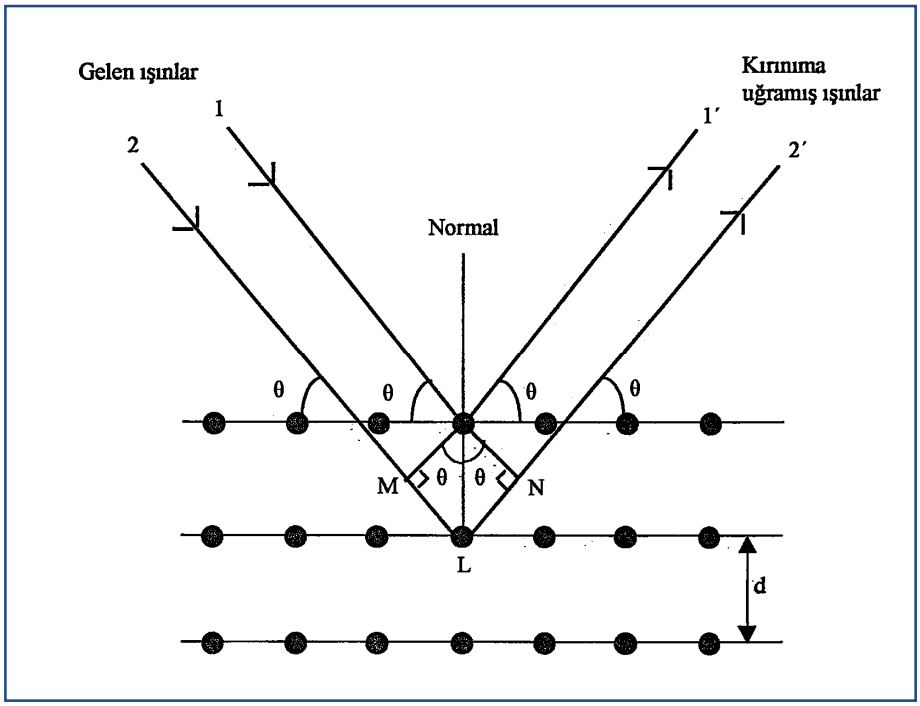
$$\alpha^2 = B(hv - Eg)/(hv)^2 \quad (4.6)$$

α soğurma katsayısı, Eg filmin enerji bant aralığı, B sabit ve hv bağıntısı fotonun enerjisidir.

Filmlerin dalgaboyuna bağlı optik geçirgenlik ölçümlerinden, dalga boyuna bağlı soğurma katsayısı hesaplandı (Denklem 4.6) ve direkt geçişli band yapısına sahip olduğundan $(\alpha hv)^2$= f(hv) grafikleri çizildi. Çizilen bu optik soğurma spektrum eğrisinin lineer kısmından alınan eğimin enerji eksenini kestiği değerden filmin yasak band genişliği belirlendi.

4.3 Filmlerin XRD Analizi

Doğada bulunan birçok madde düzenli ve periyodik bir yapıya sahiptir. Bu maddeler içindeki atomlar arası uzaklığın yaklaşık 1-2 Å olduğu bilinmektedir. Bu derece yakın ve sıralı atomlardan oluşan maddelerin kristal yapılarını belirlemek için kullandığımız tekniğe X-Işını Kırınımı ve bu ölçümleri alan cihaza da X-Işını Difraktometresi (XRD) denir.



Şekil 4.2 Kristalde X- ışını kırınımı [94]

Şekil 4.2' de görüldüğü gibi kristal yapı üzerine G_1 ve G_2 ışınları düzlemle θ açısı yapacak şekilde gelmiştir. Bu ışınlar kristal yapıdaki atomlarda difraksiyona uğrayarak Y_1 ve Y_2 ışınları gibi saçılırlar. Burada geçen ve yansıyan ışınlar arasındaki açı 2θ'dır. Bu değere difraksiyon açısı denir ve deneylerde θ yerine 2θ ölçülür [94].

Madde üzerine x-ışını demeti gönderildiğinde maddenin atomlarından bu x ışını demeti bütün yönlerde saçılacaktır. Saçılma sırasında bazı x-ışınları birbirini yok ederken (yıkıcı girişim) bazıları da birbirini kuvvetlendiren yapıcı girişim oluştururlar. Yapıcı girişim yalnızca Bragg denklemini sağlayan geliş açılarında meydana gelmektedir:

$$n\lambda = 2d\sin\vartheta \qquad (4.7)$$

Denklem 4.7' de d düzlemler arası mesafe, θ düzleme gelen ve düzlemden yansıyan ışınlarla düzlem arasındaki açı, λ ise gelen x-ışınının dalgaboyu ve n yansıma mertebesidir. n=0 değerini alırsa herhangi bir yansıma gözlenmez. n'nin en küçük değeri 1 olmalıdır.

Bu tez çalışmasında filmlerin X-ışını kırınım deseni (XRD, P analytical Difraktometre Philips) kullanılarak analiz edildi. ZnS ince filmlerin örgü sabitlerini kübik fazlı olan ince

film ortalama kristalitleri belirlemek için denklem (4.8) ve denklem (4.9)'da verilen Debye-Scherrer Formülü kullanıldı.

$$a_{cubic} = d_{(hkl)} (h^2+k^2+l^2)^{1/2} \quad (4.8)$$

$$D=K\lambda/(\beta\cos\vartheta) \quad (4.9)$$

Denklem (4.8) içinde yer alan a, kafes sabiti d komşu kafes düzlemleri arasındaki mesafe, (hkl) Miller indisleridir. Denklem (4.9).içinde, D kristal boyutu, K sabit biçim faktörü, λ X-ışını radyasyon kaynağının dalga boyu, θ kırınım açısı ve β radyan belirgin tepe yarı maksimum tam genişliğidir.

ZnS ince filmlerin XRD analizleri Yıdız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında (PANalyticalX'Pert PRO) marka XRD Cihazı ile yapılmıştır.

4.4 SEM Analizi

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM) görüntü elde etmek, oldukça yüksek gerilim altında ivmelendirilmiş elektronların numune üzerine gönderilmesiyle gerçekleştirilir. Görüntü, gönderilen bu elektron demetinin numune yüzeyinde taratılması sırasında, elektron ve numune atomları arasında oluşan çeşitli etkileşimler sonucunda meydana gelen olayların uygun algılayıcılarda toplanması ve sinyal güçlendiricilerinden geçirildikten sonra ekrana aktarılmasıyla elde edilir.

Bir numunenin SEM'de görüntüsünün alınması için bir takım hazırlama aşamasından geçmesi gerekmektedir. İlk olarak büyüklüğü uygun olmayan numuneler uygun büyüklüğe getirilir ve özel cımbızlar yardımıyla örnek tutucu disklere yapıştırılır.

Vakumlu püskürtme (Sputtering) cihazı ile iletken olmayan numuneler iletkenlik özelliği kazandırılmak için veya iletken numuneler daha yüksek kaliteli görüntülerin elde edilmesi için Au gibi iletken bir tabaka ile kaplanır. Numune bu aşamada vakum altına alınır. SEM'de sıvı özellik taşımayan her türlü iletken olan veya olmayan numune incelenebilir. Her çeşit metaller, fiberler, plastikler, polimerler ve parçacıklar (kum, çakıl, polen vb) incelenebilir [95].

Tez çalışmamızda üretilen ZnS ince filmlerinin SEM görüntüleri Yıdız Teknik Üniversitesi Merkez Laboratuvarında, Zeiss Evo LS 10 marka (Değişken basınçlı Taramalı elektron mikroskobu) taramalı elektron mikroskobu ile örneklerin yüzeylerini odaklanmış elektron akısı ile tarayarak elde edilmiştir.

4.5 Film Kalınlıklarının Hesaplanması

Tez çalışmamızda; cam altlıklar üzerinde oluşturulan ZnS ince filmlerin kalınlığı tartma yöntemi ile hesaplandı. Bu yöntemde cam altlıkların gerekli temizliği yapıldıktan sonra film oluşturulacak olan bir grup cam altlık 10^{-4} gram hassasiyetli elektronik terazi ile tartıldı. Cam altlıklar üzerinde film oluşturulduktan sonra tekrar tartma işlemi yapıldı. Bu iki tartım sonucu arasındaki fark bize filmlerin kütlesini vermiştir. Daha sonra tüm film kaplı camların boyutları belirlenerek yüzey alanları hesaplandı. Bu işlemler; filmlerin homojenliğinden emin olmadığımız için tek bir örnek yerine 5 veya daha fazla örnek üzerinde yapılarak ortalama film kalınlığı hesaplanmıştır. Böylece ZnS ince filmlerin ortalam kalınlıkları;

$$d=\frac{\Delta m}{S.\rho_{fim}} \tag{4.10}$$

formülü ile hesaplandı. Bu eşitlikte, Δm filmin kütlesi, S filmlerin toplam yüzey alanı, ρ filmin yoğunluğu ve d ise ortalama film kalınlığıdır.

BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR

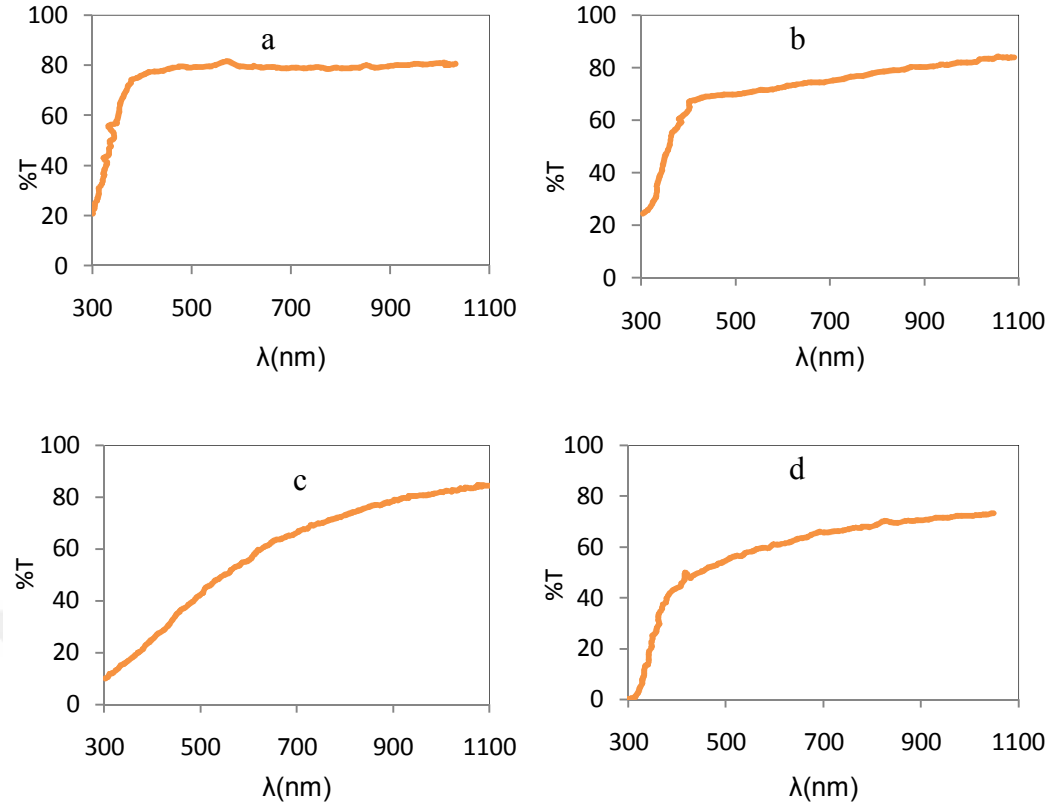
5.1 ZnS İnce Filmlerinin Üretimi ve Karakterizasyonu

5.1.1 Farklı Kalınlıklarda Oluşturulan ZnS İnce Filmlerinin Optik Karakterizasyonu

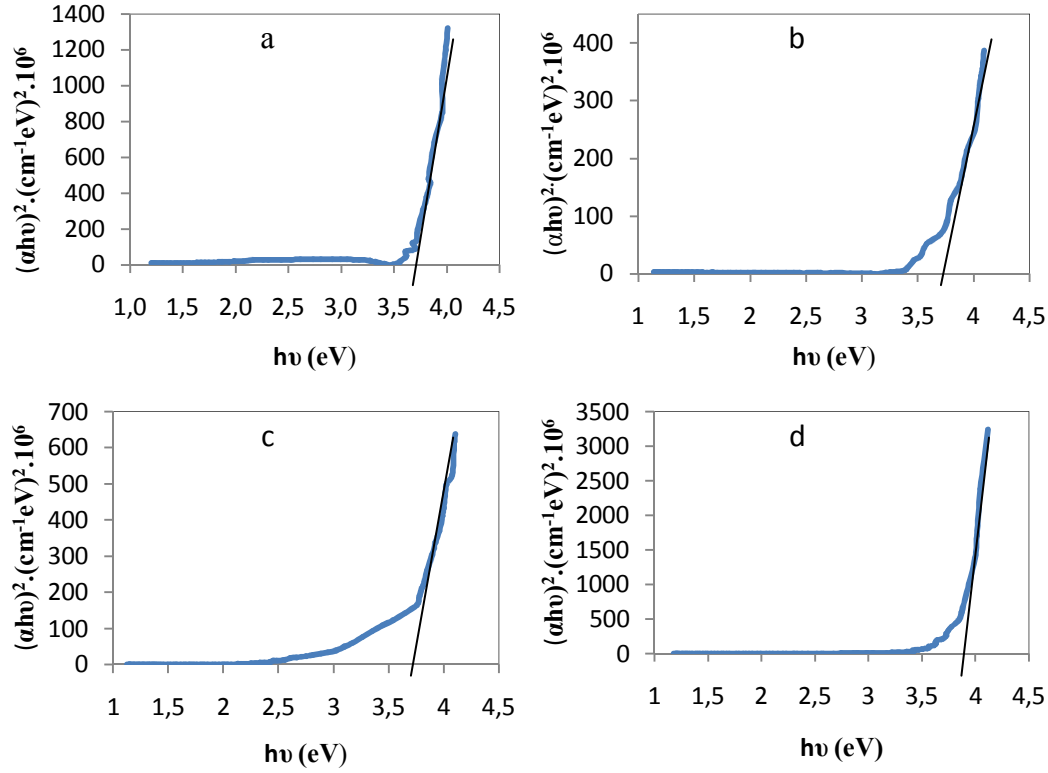
0.025 M ZnS çözeltisi; oda sıcaklığında, 500mL distile su içine 1.74 g $ZnCl_2$ ve 0.953 g tiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek oluşturuldu. ZnS ince filmlerini oluşturmak için 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında cam altlıklar kullanıldı. Cam altlıklar temizlik aşamasından geçtikten sonra üzerleri 400 ^{0}C altlık sıcaklığında kimyasal püskürtme yöntemi ile kaplandı. Püskürtme işlemi 1/3 püskürtme/ saniye hızla yapıldı. Sırasıyla 20, 40, 60 ve 80 ml çözelti püskürtülerek 1, 2, 3 ve 4 μm kalınlıklarında dört farklı ZnS ince filmleri oluşturuldu.

Filmlerin optik geçirgenlikleri PERKIN ELMER UV/VIS Spektrometer Lambda 2S marka spektrometre ile ölçüldü. Filmler 300 °C' de ISO 9001 MF100 marka fırın içerisinde yarım saat tavlandıktan sonra tekrar optik geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Soğurma katsayıları bu veriler kullanılarak hesaplandı ve absorpsiyon spektrumları çizildi. Filmlerin optik geçirgenlikleri film kalınlığı artışıyla azalmıştır (Şekil 5.1).

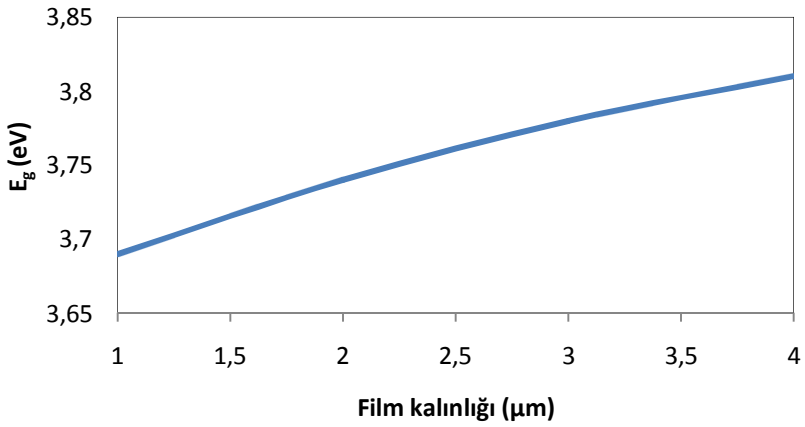
ZnS filmlerinin kalınlığı arttıkça band aralıklarnda da artış gözlenmiştir. 300 °C'de yarım saat tavlanmış ZnS filmlerinin kalınlığı arttıkça band aralıklarında azalma gözlendi



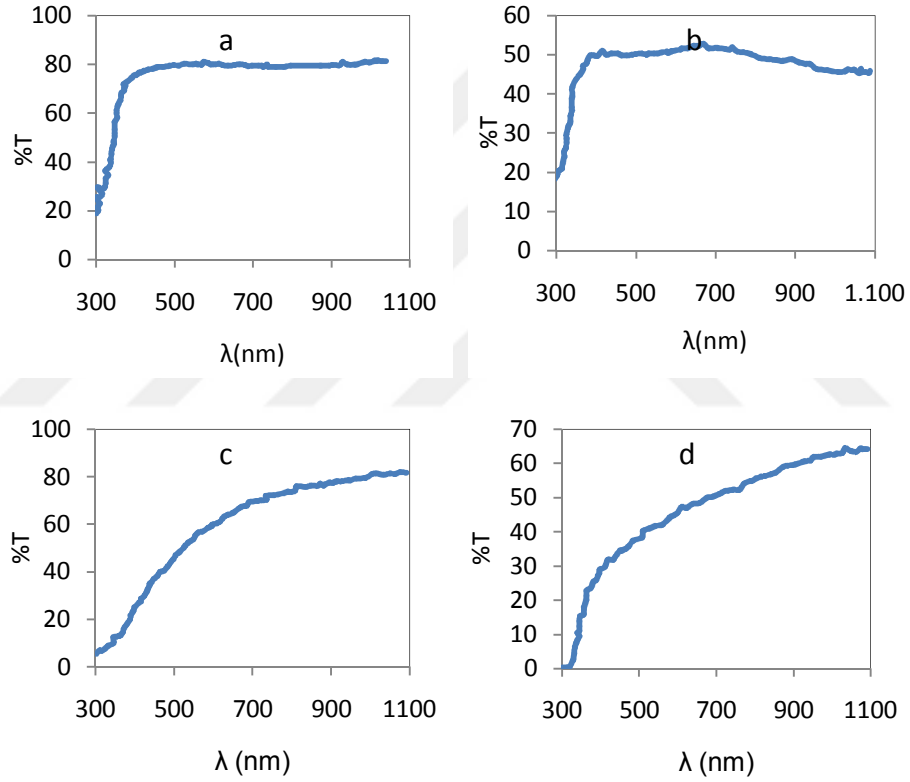
Şekil 5.1 ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre optik geçirgenlik spektrumları



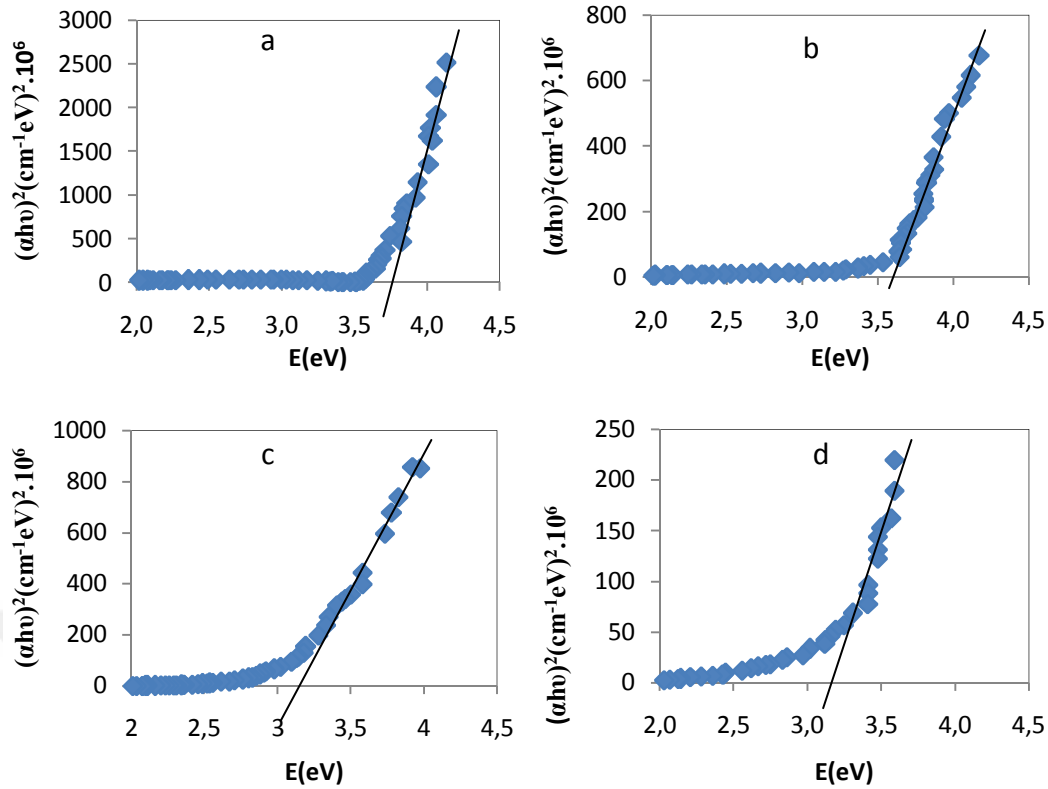
Şekil 5.2 ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre soğurma katsayısı spektrumu



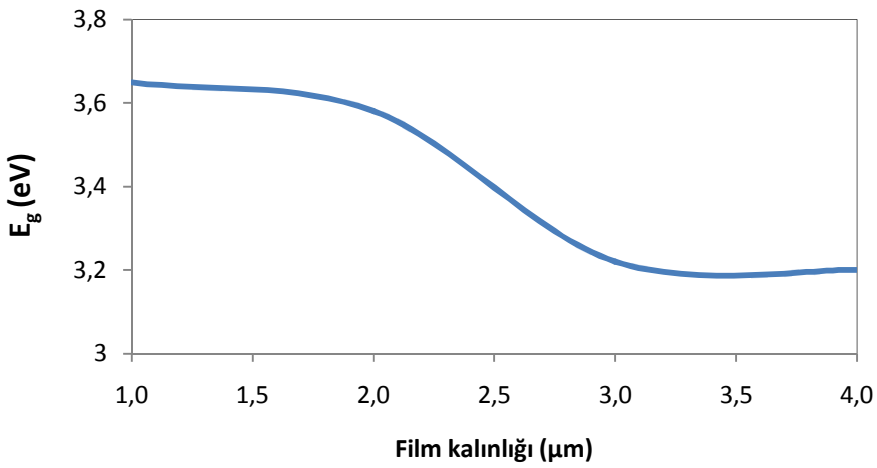
Şekil 5.3 Tavlanmamış ZnS filmlerinin kalınlığa bağlı olarak band aralığı değişimi



Şekil 5.4 Tavlanmış ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 5.5 Tavlanmış ZnS filmlerinin a)1µm, b)2µm, c)3µm, d)4µm kalınlıklarına göre soğurma katsayısı spektrumu



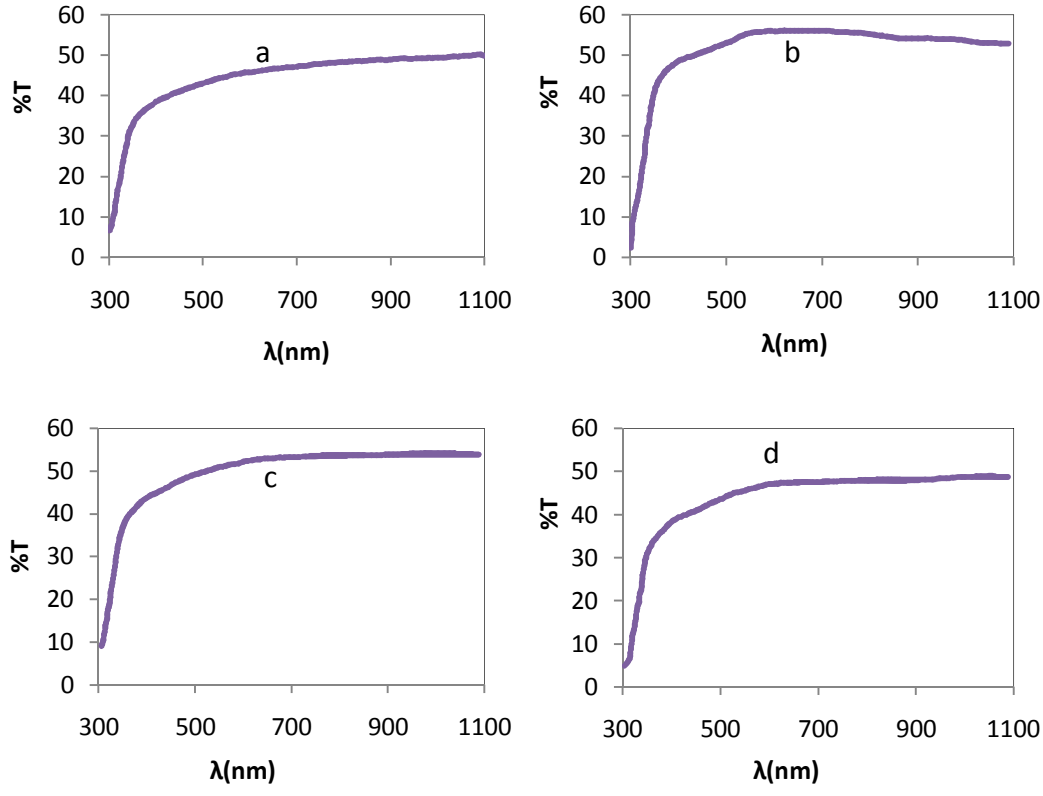
Şekil 5.6 Tavlanmış ZnS filmlerinin kalınlığa bağlı olarak band aralığı değişimi

Farklı kalınlıklarda filmler oluşturduktan sonra, band aralığı enerjileri elde edilmiş, absorpsiyon verilerinden ZnS filmlerinin band aralığı enerjileri hesaplanmıştır. ZnS filmlerinin bant aralığı enerjileri 3.81eV ile 3.69eV aralığında değiştiği gösterilmiştir. Film kalınlığı artmaya devam ettikçe grafiğin saturasyona uğrayacağı, tahmin edilmiştir

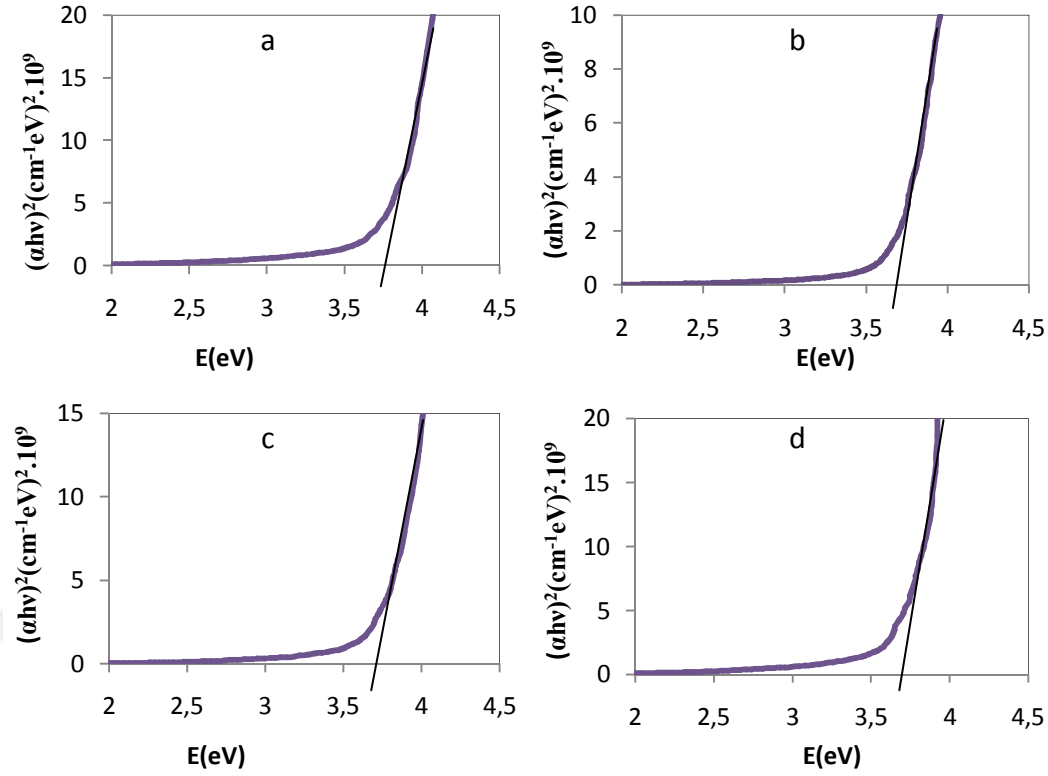
5.1.2 ZnS İnce Filmlerin Tavlama Sıcaklığına Göre Optik Karakterizasyonu

0.05 M ZnS çözeltisi; oda sıcaklığında, 500mL distile su içine 4.6 g çinko asetat ($Z_nC_4H_6O_4$) ve 1.9 g tiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek oluşturuldu. ZnS ince filmlerini oluşturmak için 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında cam altlıklar kullanıldı. 80 ml ZnS çözeltisi; cam altlıklar üzerine, 300 ^{0}C de, 1/3 püskürtme / saniye hızla püskürtülerek oluşturuldu. Filmler 250 ^{0}C, 300 ^{0}C ve 350 ^{0}C de ISO 9001 MF100 marka fırın içerisinde 20'şer dakika tavlandıktan sonra optik geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Soğurma katsayıları bu veriler kullanılarak hesaplandı ve absorpsiyon spektrumları çizildi.

Aynı kalınlıkta filmler oluşturduktan ve farklı sıcaklıklarda tavlandıktan sonra , band aralığı enerjileri elde edildi, absorpsiyon verilerinden ZnS filmlerinin band aralığı enerjileri hesaplandı. ZnS filmlerinin bant aralığı enerjileri tavlama sıcaklığı artışı ile 3.77eV ile 3.55 eV aralığında değiştiği gözlendi.

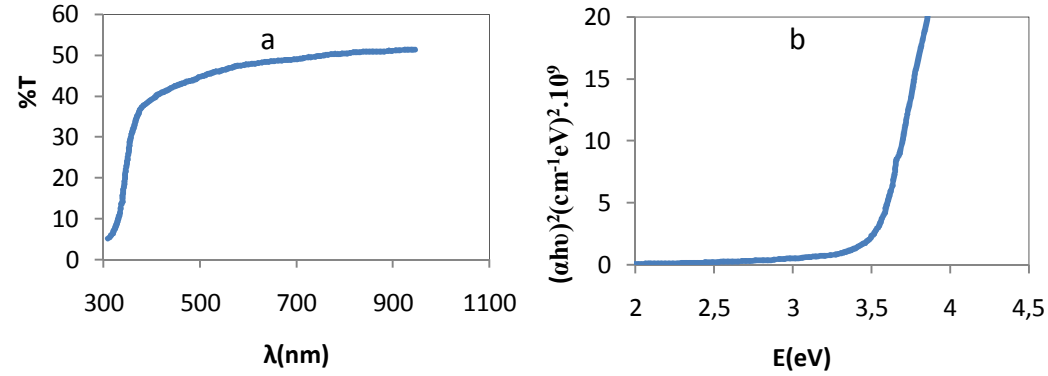


Şekil 5.7 ZnS filmlerinin [a)tavlanmamış, b)250°C, c) 300°C, d) 350°C] tavlama sıcaklığına göre optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 5.8 ZnS filmlerinin a)tavlanmamış, b)250°C, c) 300°C, d) 350°C] tavlama sıcaklığına göre soğurma katsayısı spektrumu

300°C'de 20 dakika tavlanan ZnS filmi aynı sıcaklıkta ve aynı süre ile bir kez daha tavlandı. Tavlama sonucu optik geçirgenliğinin ve yasak band aralığı değerinin azaldığı görüldü.

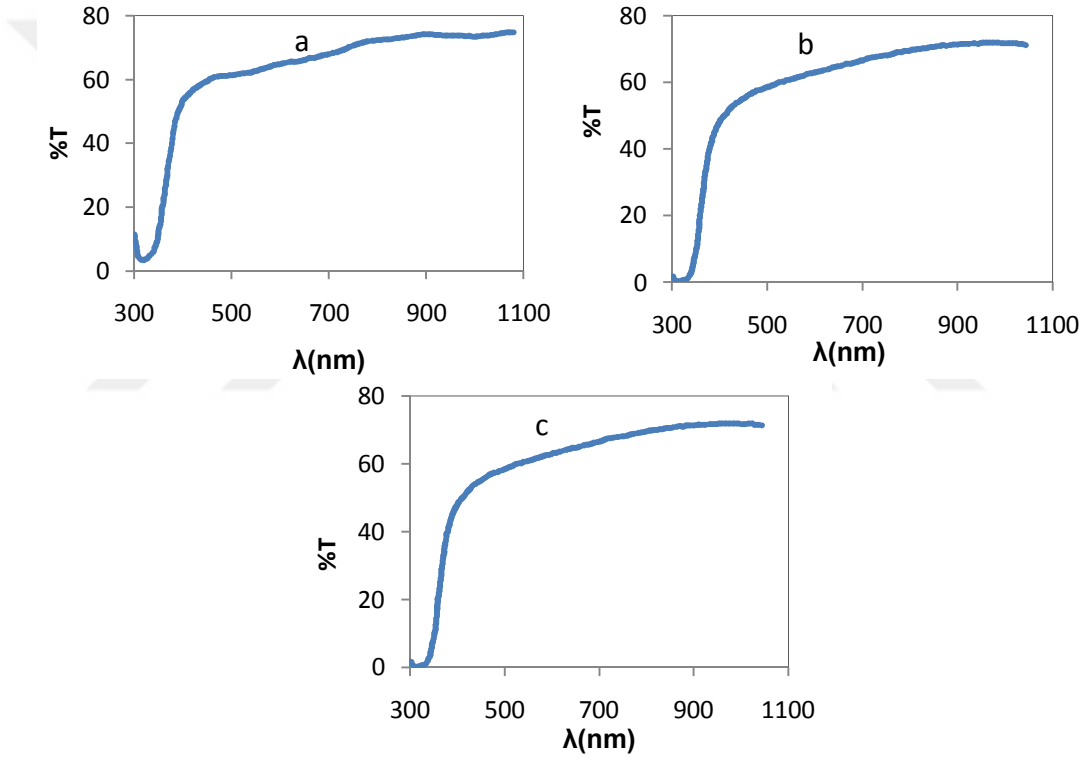


Şekil 5.9 300°C'de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu

Sonuç olarak filmlerin optik geçirgenlikleri ve band aralığı değerleri tavlama sıcaklığı artışıyla azalmıştır.

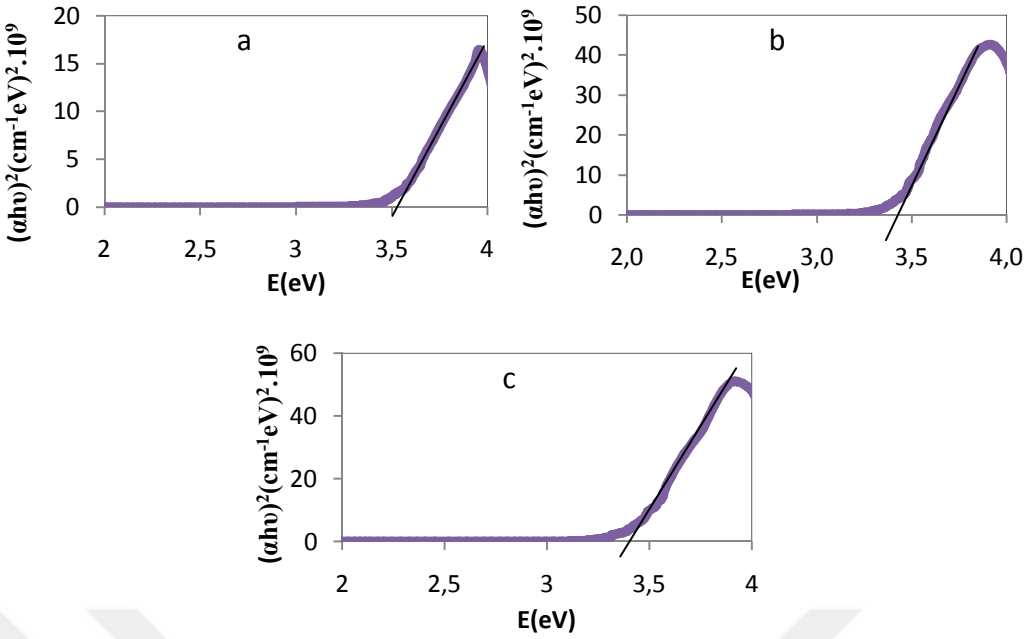
5.1.3 ZnS İnce Filmlerin Tavlama Süresine Göre Optik Karakterizasyonu

0.05 M ZnS çözeltisi; oda sıcaklığında, 500mL distile su içine 3.407 g ZnCl2 ve 1.903 g tiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek oluşturuldu. ZnS ince filmlerini oluşturmak için 15 mm×15 mm×1 mm ebatlarında ITO camlar kesildi, temizlendi ve izopropanol alkol ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. 100 ml ZnS çözeltisi; ITO altlıklar üzerine, 300 0C de, 1/3 püskürtme/ saniye hızıyla püskürtülerek oluşturuldu. Filmler 350 ^{0}C de 20, 40 ve 60 dakika süre ile ayrı ayrı fırın içerisinde tavlandıktan sonra optik geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Soğurma katsayıları bu veriler kullanılarak hesaplandı ve absorpsiyon spektrumları çizildi.



Şekil 5. 10 350°C'de a)20´ b)40´ c) 60´ tavlanmış ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

Aynı özellikte oluşturulan ZnS filmleri 350°C'de sırası ile 20, 40 ve 60 dakika tavlandı. Tavlama süresinin artması ile filmlerin optik geçirgenliklerinin ve bant aralığı enerjilerinin azaldığı görüldü (Şekil 5. 10). Bant aralığı enerjileri 20 dakika tavlama sonucu 3.52eV, 40 dakika tavlama sonucu 3.45eV ve 60 dakika tavlama sonucu 3.40 eV olarak hesaplandı (Şekil 5.11).



Şekil 5.11 350°C'de a) 20´ b) 40´ c) 60´ tavlanmış ZnS filmlerinin soğurma katsayısı spektrumu

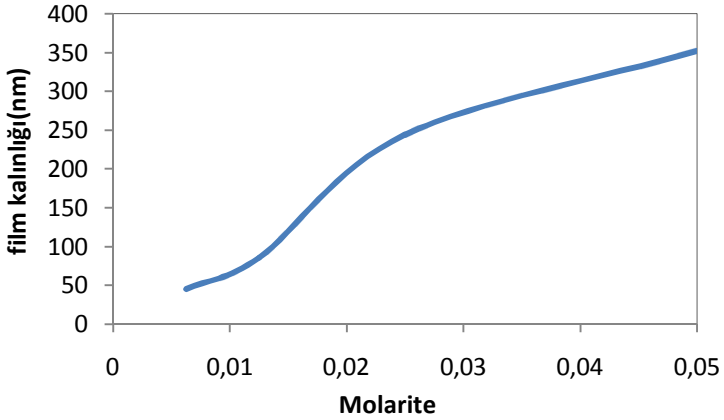
5.1.4 ZnS İnce Filmlerin Tavlama Sıcaklığına ve Çözelti Molaritesine Göre Optik Karakterizasyonu

Çalışmamızda altlık olarak 120 nm kalınlığında direnci 12 ohm/square olan Indiyum kalay oksit (İTO) kaplanmış camlar kullanıldı. 1.5 x 1.5 cm^2 boyutlarındaki İTO'nun üçte biri (HNO_3: HCl H_2O) asit karışımı kullanarak aşındırma yoluyla kaldırıldı ve daha sonra alt-tabakalar Helmanex ultrasonik banyo içinde, 20 dakika boyunca, sırasıyla damıtılmış su, aseton ve izopropanol ile temizlendi. ZnS ince filmleri, çinko asetatın sulu çözeltisi (0.05M Zn $(O_2CCH_3)_2$) ve tiyoüre (0.0125M $CS(NH_2)_2$) karışımı kullanılarak sprey piroliz tekniği ile elde edildi. Çözelti 300^oC altlık sıcaklığında, İTO ve cam altlıklar üzerine 25 dakikada 2 ml / min akış hızı ile püskürtüldü. Daha sonra depolanan ZnS ince filmleri termal fırınlarda atmosferik şartlar altında 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda termik işleme tabi tutuldu.

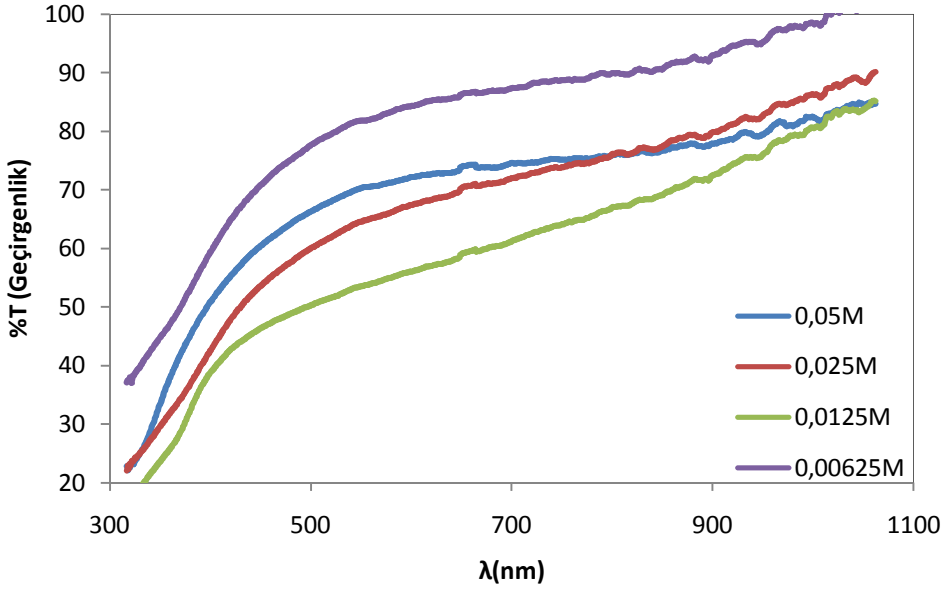
Çinko asetat ve tiyoürenin mol konsantrasyonu, eşit molarite miktarı ile dört kez azaltıldı ve bu çözeltilerin miktarları ZnS filmlerin kalınlıklarının azaltılması için iki kat azaltıldı. Böylece sırası ile 0.05M, 0.025M, 0.0125M ve 0.00625M ZnS ince filmleri üretildi. ZnS filmlerinin kalınlığı theVeeco Dektakpro filometer ile ölçüldü.

Farklı molaritede oluşturulmuş ve 400°C'de tavlanmış ZnS ince filmlerinin optik geçirgenlikleri molaritenin azalması ile değişkenlik göstermiş ve maximum geçirgenlik 0.00625M ile oluşturulmuş ZnS filminde gözlenmiştir (Şekil 5.13).

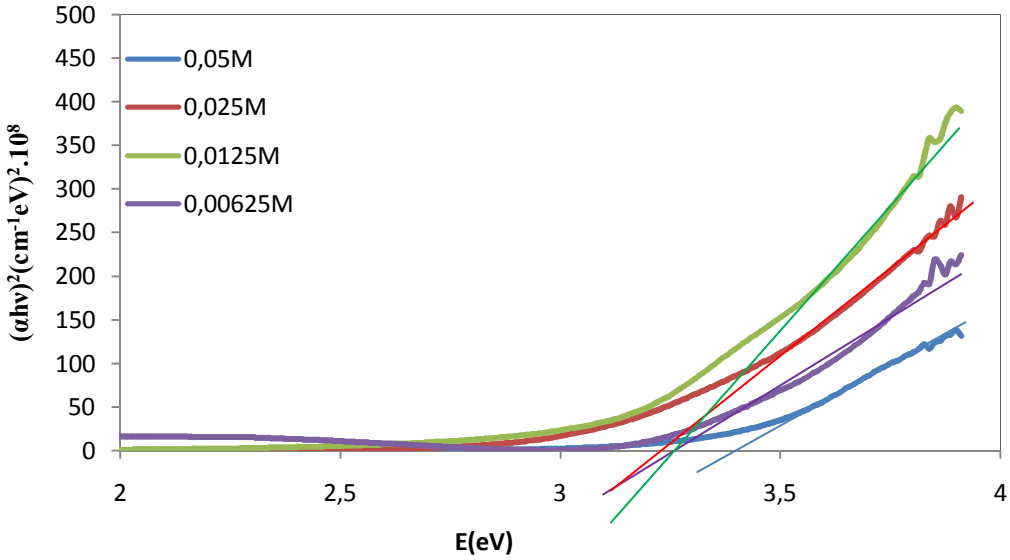
0.05M, 0.025M, 0.0125M ve 0.00625M ile oluşturulmuş ZnS ince filmlerinin bant aralığı enerjileri sırası ile 3.39eV, 3.30eV, 3.25eV ve 3.24eV olarak hesaplandı (Şekil 5.14). 0.05M, 0.025M, 0.0125M ve 0.00625M ile oluşturulmuş ZnS ince filmlerinin film kalınlıkları ise sırası ile 352nm, 244nm, 86nm ve 45nm olarak ölçüldü (Şekil 5.12).



Şekil 5.12 ZnS filmlerinin çözelti molaritesine film kalınlığı değişimi



Şekil 5.13 400°C'de tavlanmış ZnS filmlerinin çözelti molaritesine göre optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 5.14 400°C'de tavlanmış ZnS filmlerinin çözelti molaritesine göre soğurma katsayısı spektrumu

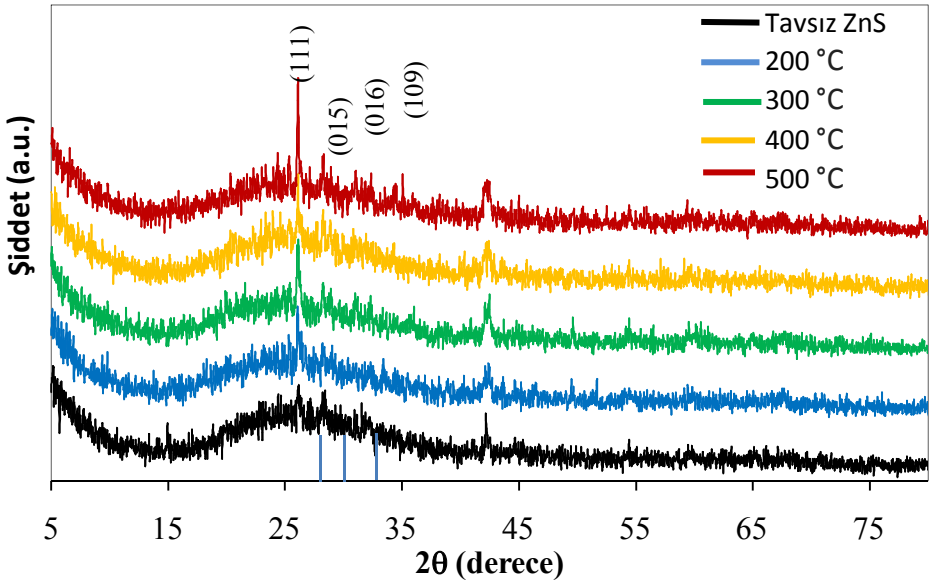
ZnS filmlerinin yüzey morfolojileri, FEI-Quanta FEG 250 taramalı elektron mikroskobu (kristal yapıları 5°-80° aralığında ve λ = 1.54056 A°) ile incelendi, Cu Kα radyasyon ile X-ışını kırınımı (XRD, Panalytical Difraktometre Philips) kullanılarak analiz edildi. 1 saat boyunca farklı sıcaklıklarda tavlanmış (200, 300, 400, 500 °C) ZnS ince filmlerinin XRD kırınım desenleri, (Şekil 5.15)'de gösterildiği gibidir.

ZnS ince filmler kırılma piklerinden biri kübik çinko faza karşılık gelen 26.5° (111) kristal düzlemi ile karışık kristal yapıda olduğunu gösterdi (International Centre for Diffraction Data ICDD, Reference code: 01-089-4245) [27]. Diğerleri nispeten küçük pikler olup sırasıyla; 28.4° 29.0° ve 31.4° için (015), (016) ve (109) görüldü ve altıgen fazda (:01-089-2422 sınıflama, Referans kodu) olduğunu gösterdi. Bu yapıdaki iki faz karşılaştırıldığında, baskın kübik çinko blend aşaması nedeniyle mükemmel bir kristalleşme ve daha büyük parçacıklara sahip diğer fazın daha yüksek yoğunluk ve piki oluşmuştur.

Tavlama sıcaklığı artışına paralel olarak, (111) doğrultusunda 26.5° oryantasyona ait tepe yoğunluğu kristalit çinko blend (ZB) fazın gelişmesine karşılık çok arttığı görülmüştür.

Farklı sıcaklıklarda tavlanan ZnS ince filmlerinin kristal boyutları ve örgü sabitleri XRD verilerinden hesaplandı ve (Çizelge 5.1)' de gösterildi. Bu tavlama ile kristal yapısında

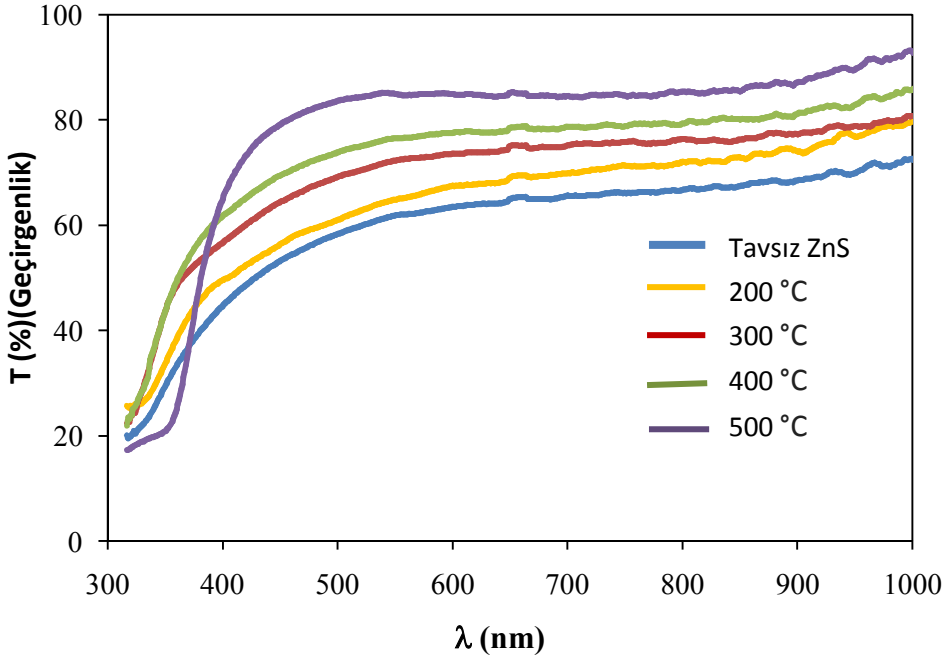
bir iyileşme görülmüş ve tavlama sıcaklığı 200 ila 500 °C arasında arttıkça ZnS ince filmlerin kristal boyutu 27'den 153 nm'ye kadar arttığı gözlenmiştir.



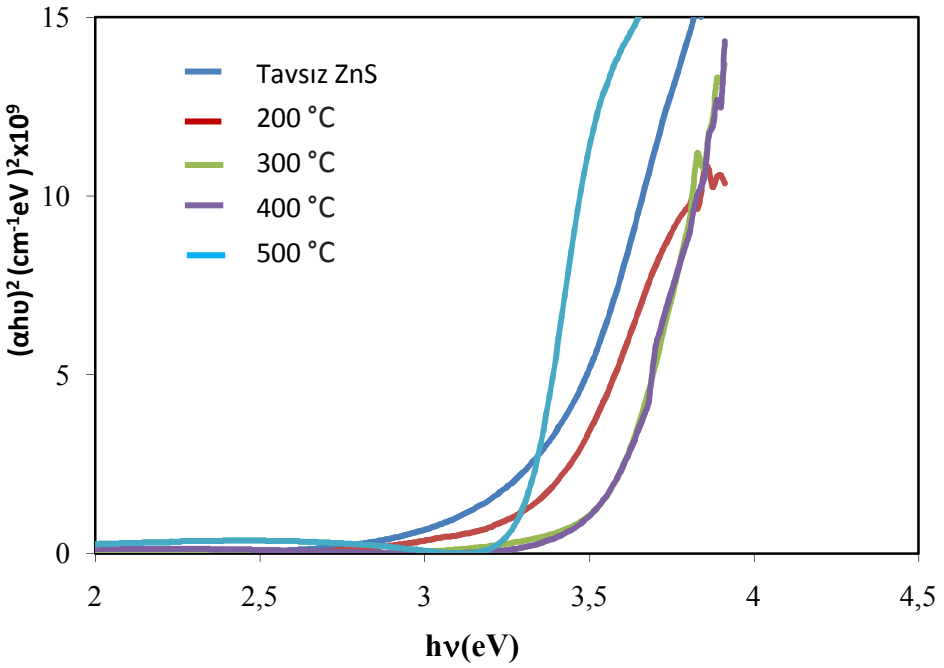
Şekil 5.15 ZnS ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı XRD sonuçları

ZnS ince filmlerin optik iletim yoğunluğu nedeniyle kristallikleri; artan tavlama sıcaklığı ile artmıştır. ZnS ince filmlerin tavlamaya göre optik bant aralığı değerleri doğrudan geçiş ile (αhv) (Şekil 5.16 a) da gösterilmiştir. Yasak bant aralığı ince filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olarak ve 3.30 eV 3.55 eV arasında değiştiği gözlenmiştir. Yasak bant aralığının 500 ^{o}C'de 3.30 eV 'a kadar düştüğü gözlenmiştir.

ZnS ince filmlerin yüzey morfolojileri araştırmak için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) kullanıldı ve 1 saat 500 °C'de tavlanmış olarak ZnS ince filmlerin SEM görüntüleri, Şekil 5.17 'de gösterilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi, ZnS ince filmi 500 °C'de 1 saat boyunca tavlandığında oldukça homojen ve düzgün bir yüzey morfolojisi sergiledi. SEM görüntüleri, ve X-ışını kırınım desenleri, ZnS ince filminin. kısmen amorf olduğunu göstermiştir.



a

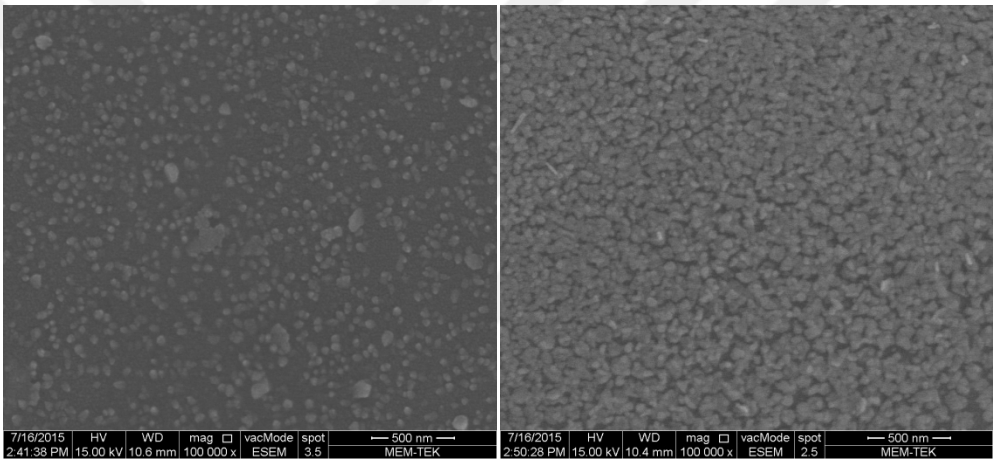


b

Şekil 5.16 (a) Optik iletim spektrumu, (b), soğurma spektrumları (1 saat süreyle 200 300 400 ve 500 ^{o}C de tavlamaya göre.)

Çizelge 5.1 ZnS ince filmlerinin Eg, örgü sabiti ve kristal boyutunun tavlama sıcaklığına göre değişimi

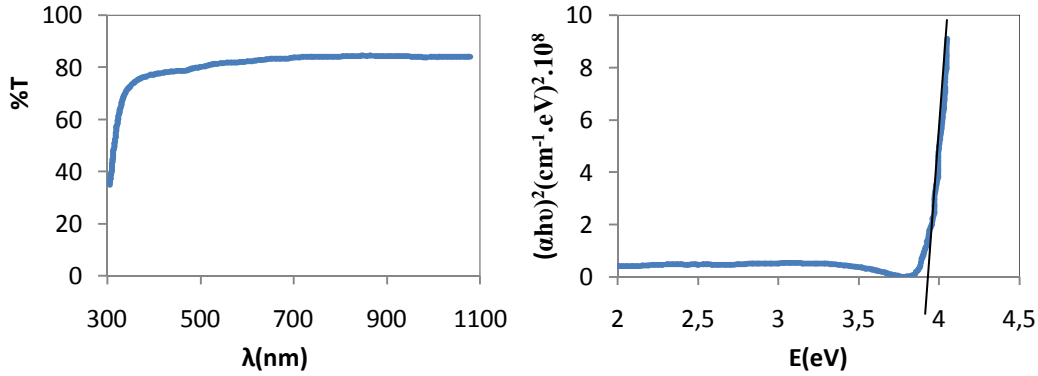
Tavlama sıcaklığı	**200 °C**	**300 °C**	**400 °C**	**500 °C**
Eg (eV)	3.35	3.5	3.55	3.30
$a_{(cubic)}$ (nm)	0.587	0.589	0.591	0.591
Kristal boyutu(nm)	27	52	76	153



Şekil 5.17 ZnS ince filmlerin 500 ° C'de 1 saat tavlama öncesi ve sonrası SEM görüntüleri

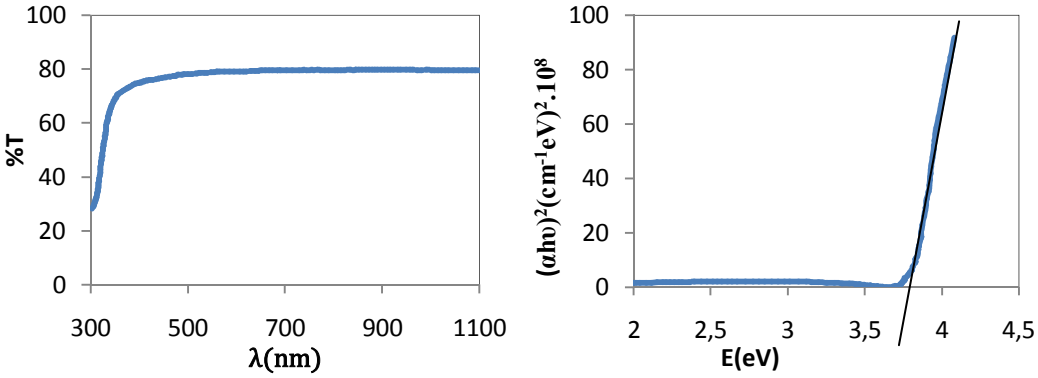
5.1.5 ZnS İnce Filmlerinin Altlık Sıcaklığına Göre Optik Karakterizasyonu

0.05 M ZnS çözeltisi; oda sıcaklığında, 500mL distile su içine 4.6 g çinko asetat ($ZnC_4H_6O_4$) ve 1.903 g tiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek oluşturuldu. ZnS ince filmlerini oluşturmak için 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında camlar kesildi, temizlendi ve izopropanol alkol ile yıkandıktan sonra kurumaya bırakıldı. 100 ml ZnS çözeltisi; ITO altlıklar üzerine, sırasıyla 200, 220, 250 ve 300 0C altlık sıcaklığında, 1/3 püskürtme/ saniye hızıyla püskürtülerek oluşturuldu. Filmler oluşturuldukları altlık sıcaklıklarında sırası ile 20, 40, 60, 80 ve 100 dakika süre ile ayrı ayrı fırın içerisinde tavlandıktan sonra optik geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Soğurma katsayıları bu veriler yardımıyla hesaplanarak absorpsiyon spektrumları çizildi.



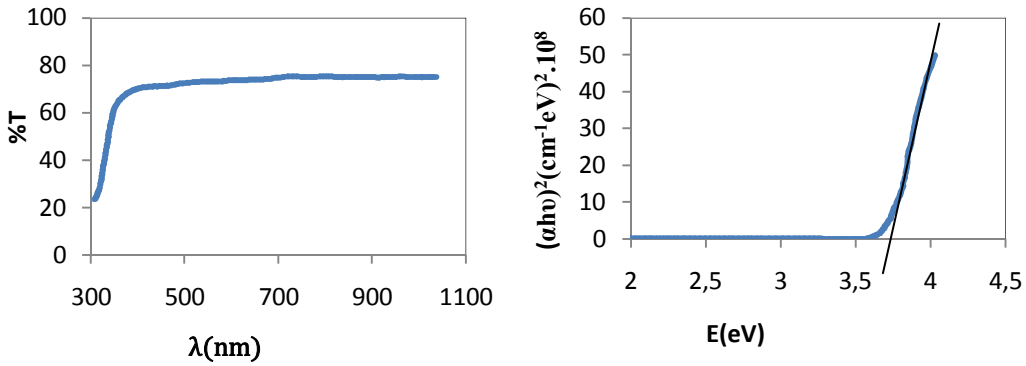
a) b)

Şekil 5.18 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



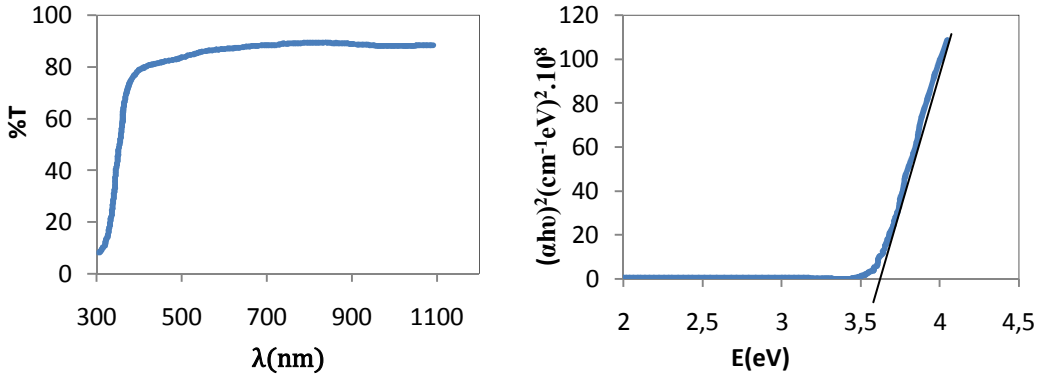
a) b)

Şekil 5.19 220°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



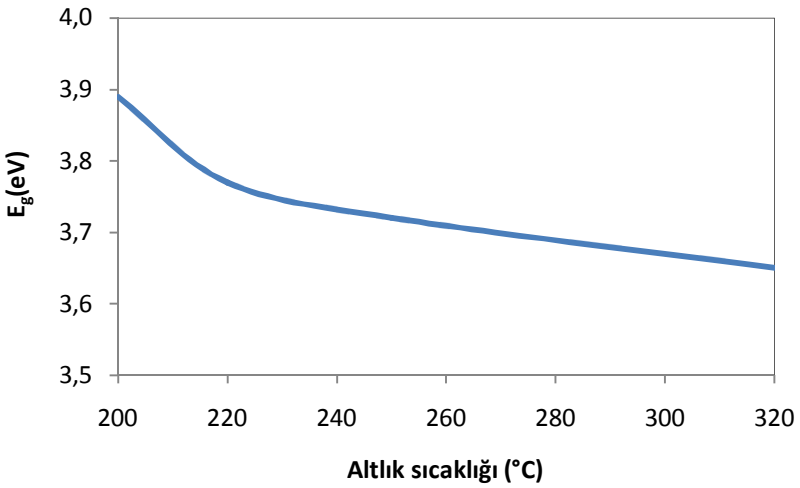
a) b)

Şekil 5.20 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



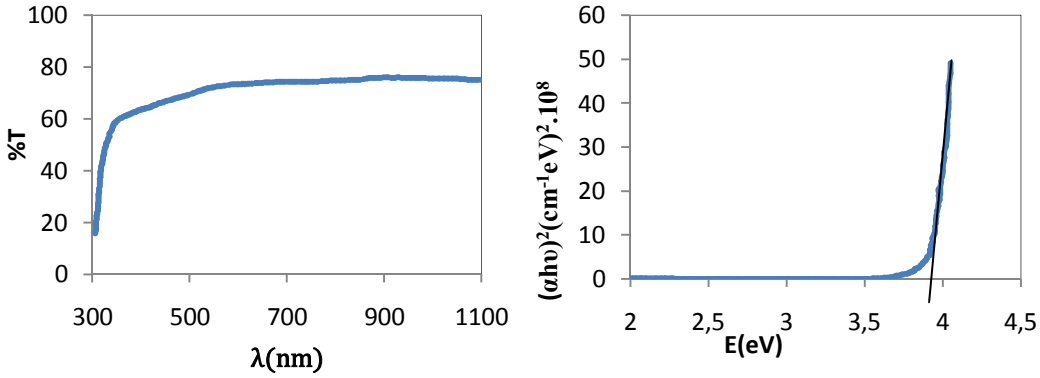
a) b)

Şekil 5.21 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



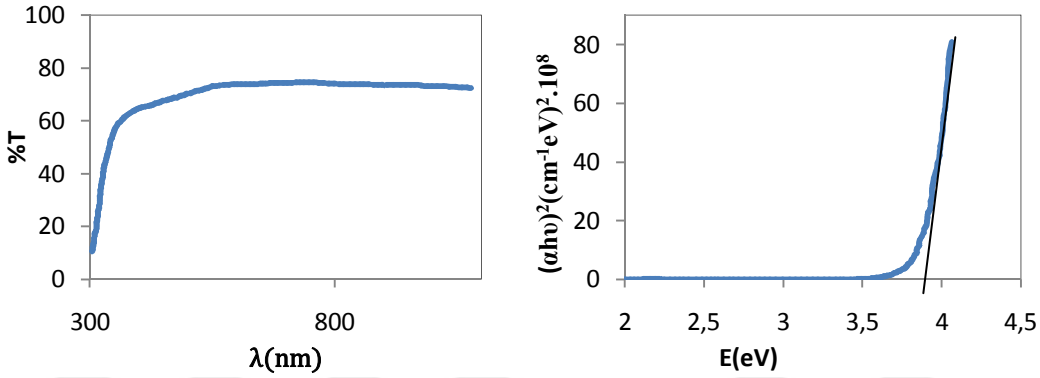
Şekil 5.22 ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin altlık sıcaklığına bağlı değişimi

Sırası ile 200°C, 220°C, 250°C, ve 320°C altlık sıcaklığında oluşturulan ZnS filmlerinin bant aralığı değerleri 3.89eV, 3.77eV, 3.72eV ve 3.65eV olarak ölçüldü(Şekil 5.18, 19, 20, 21).



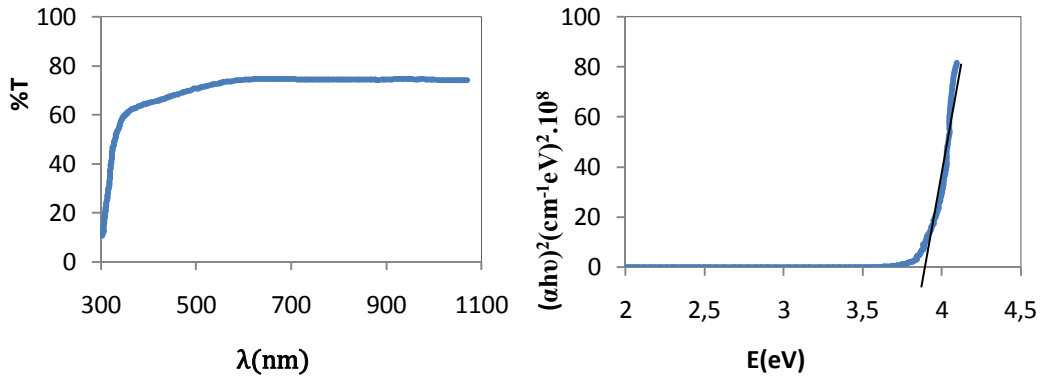
a) b)

Şekil 5.23 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 20 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



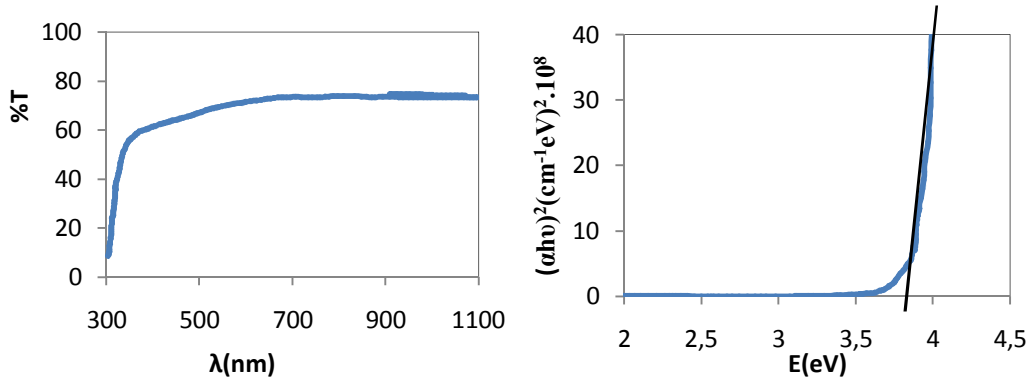
a) b)

Şekil 5.24 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



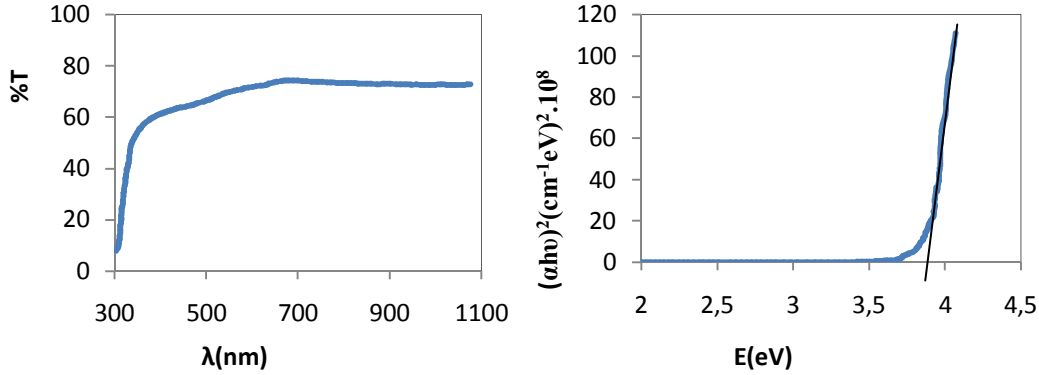
a) b)

Şekil 5.25 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 60 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



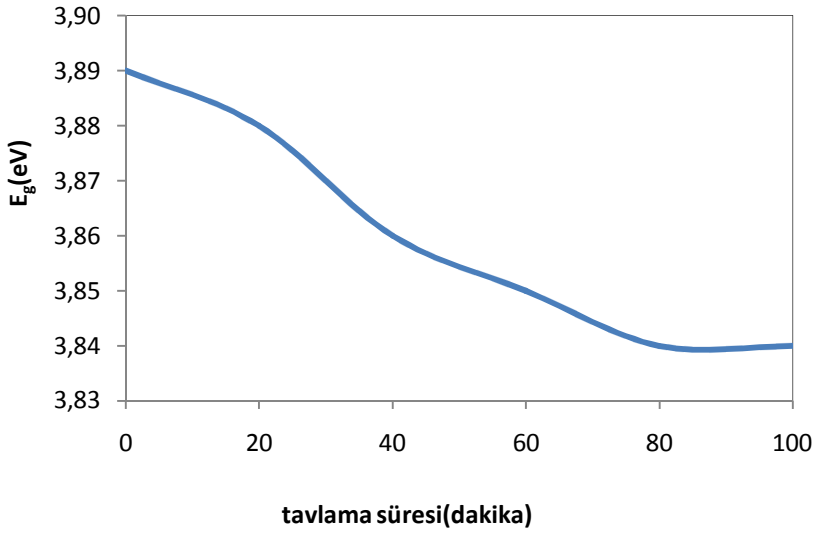
a) b)

Şekil 5.26 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 80 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



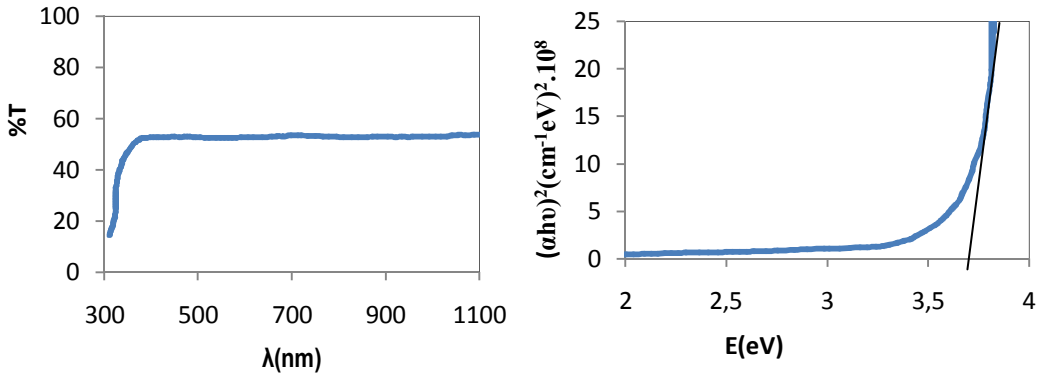
a) b)

Şekil 5.27 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 200°C de 100 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



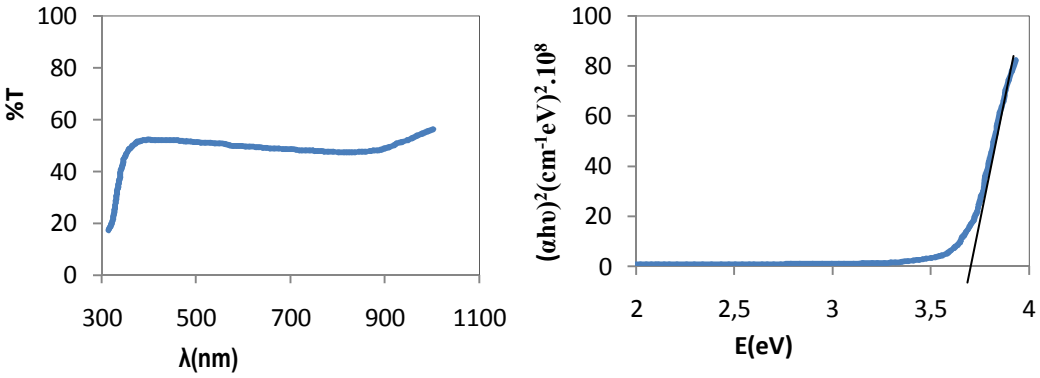
Şekil 5.28 200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin 200 °C'de tavlama süresine bağlı değişimi

200°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin 200 °C'de 0, 20', 40', 60', 80' ve 100'tavlama süresine bağlı bant aralığı değerleri sırası ile 3.89eV, 3.88 eV, 3.86 eV, 3.85 eV, 3.84 eV ve 3.84eV olarak ölçüldü (Şekil 5.23, 24, 25, 26, 27).



a) b)

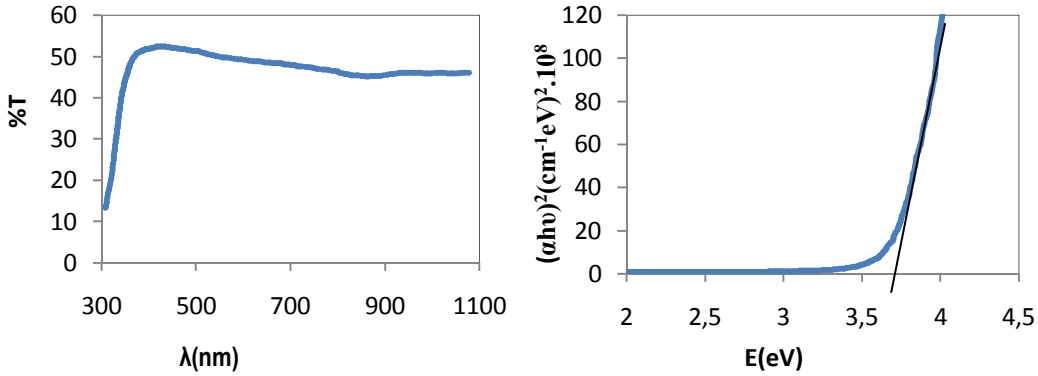
Şekil 5.29 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 20 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



a) b)

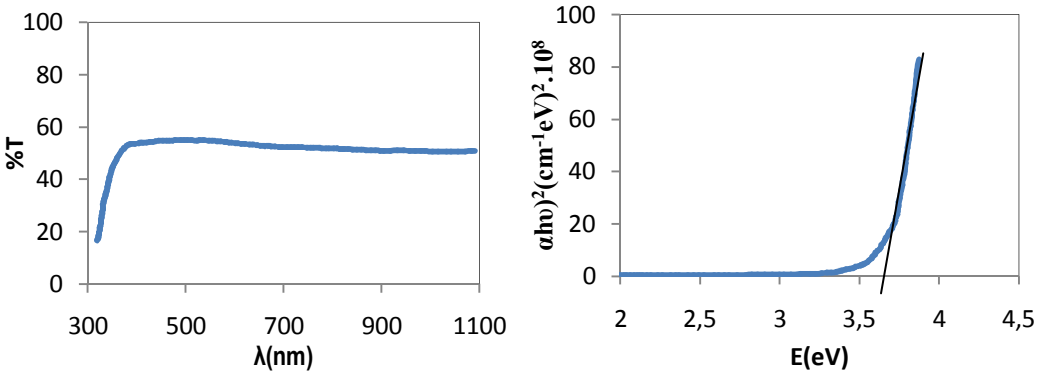
Şekil 5.30 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu

250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin 250 °C'de 0, 20', 40', 60', 80' ve 100' tavlama süresine bağlı yasak bant aralığı değerleri sırası ile 3.72eV, 3.70 eV, 3.67 eV, 3.65 eV, 3.62 eV ve 3.62 eV olarak hesaplandı (Şekil 5.29, 30, 31, 32, 33).



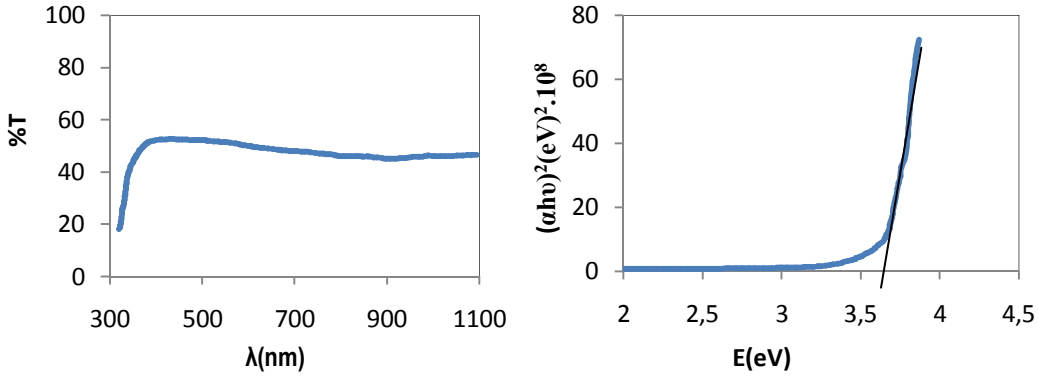
a) b)

Şekil 5.31 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 60 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



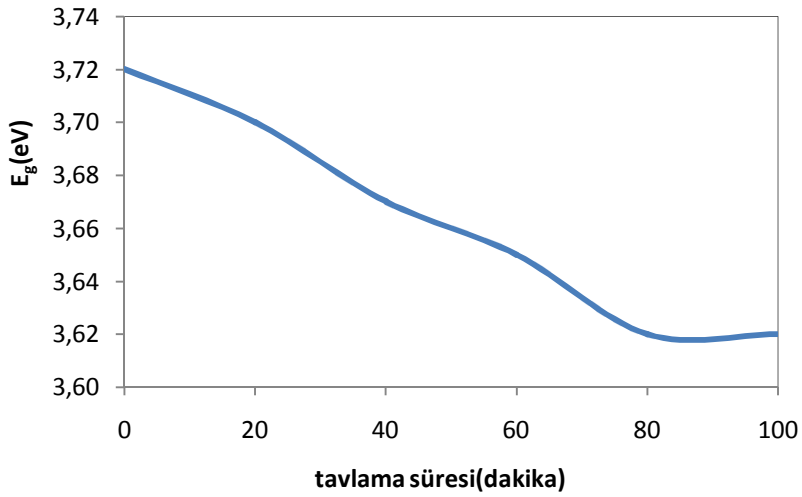
a) b)

Şekil 5.32 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 80 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



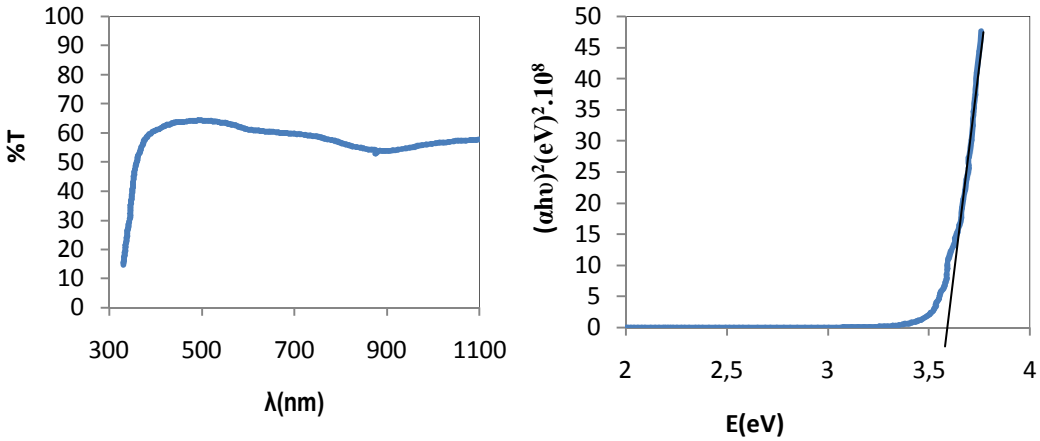
a) b)

Şekil 5.33 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 250°C de 100 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



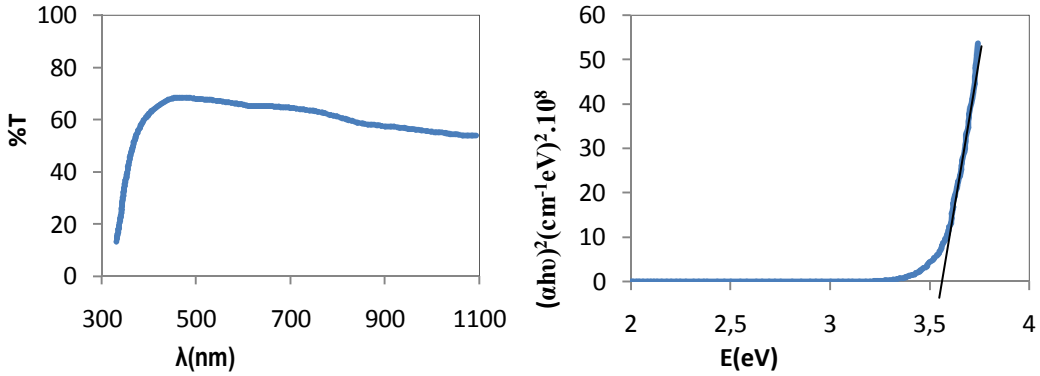
Şekil 5.34 250°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin 250 °C'de tavlama süresine bağlı değişimi

320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin 320 °C'de 0, 20', 40', 60', 80' ve 100'tavlama süresine bağlı bant aralığı değerleri sırası ile 3.65eV, 3.60 eV , 3.55 eV, 3.51 eV , 3.46 eV ve 3.45eV olarak ölçüldü (Şekil 5.35, 36, 37, 38, 39).



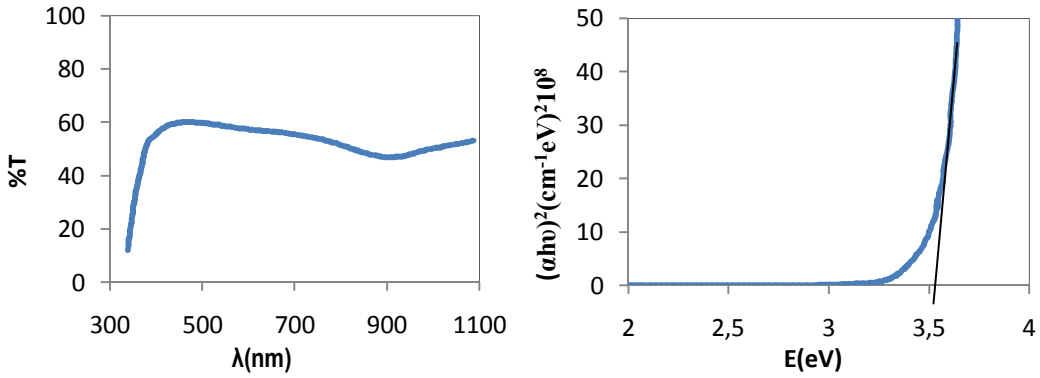
a) b)

Şekil 5.35 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 20 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



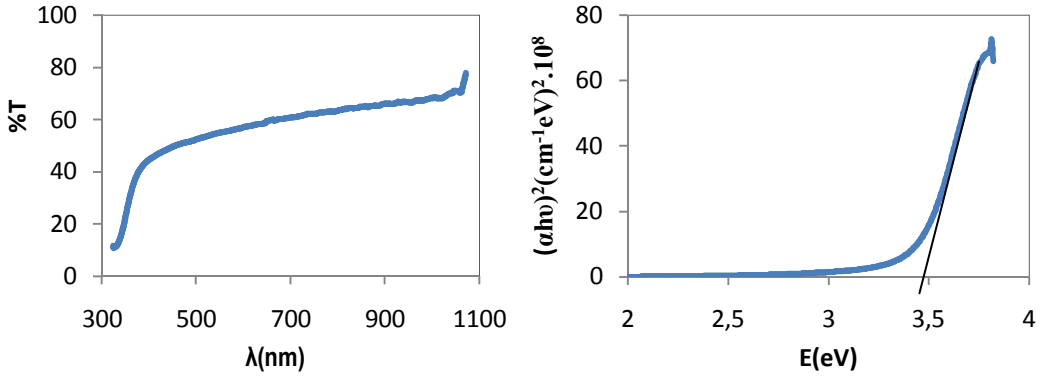
a) b)

Şekil 5.36 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 40 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



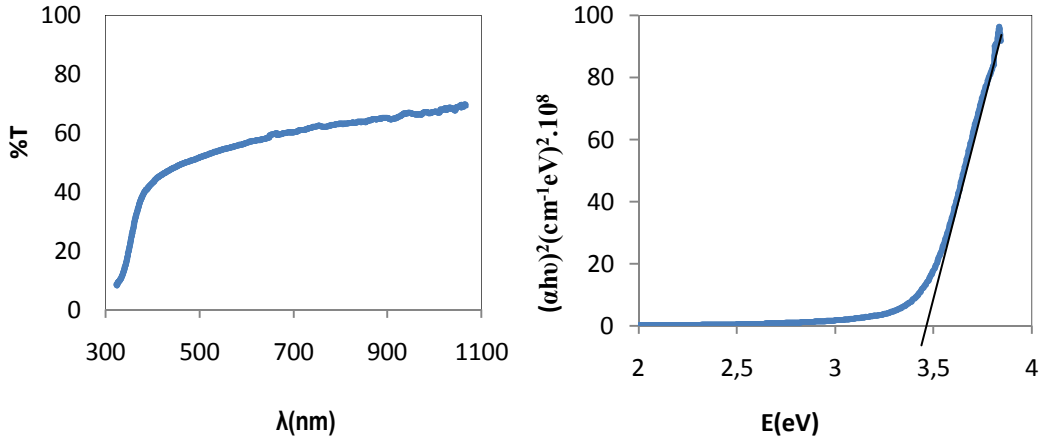
a) b)

Şekil 5.37 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 60 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



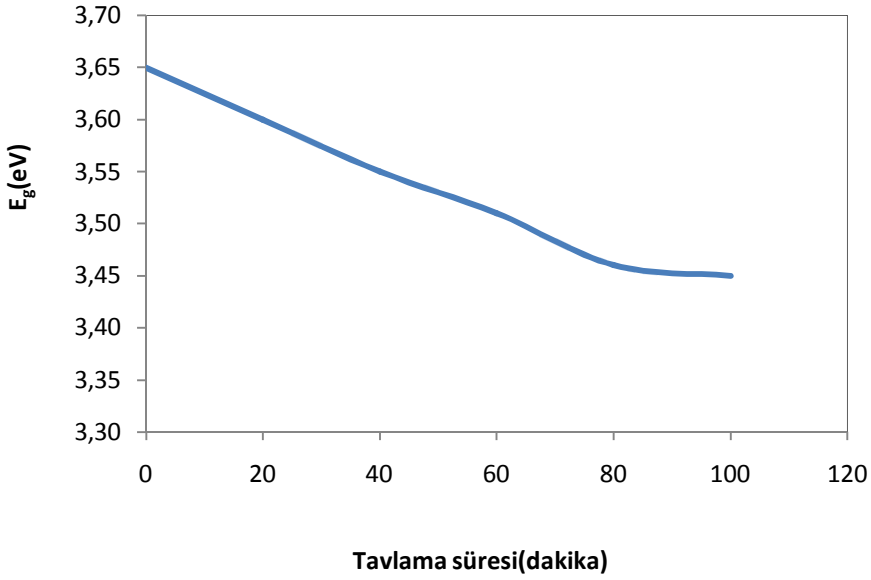
a) b)

Şekil 5.38 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 80 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



a) b)

Şekil 5.39 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ve 320°C de 100 dakika tavlanmış ZnS filminin a) optik geçirgenlik spektrumu, b) soğurma katsayısı spektrumu



Şekil 5.40 320°C altlık sıcaklığında üretilmiş ZnS filmlerinin bant aralığı değerlerinin 320 °C'de tavlama süresine bağlı değişimi

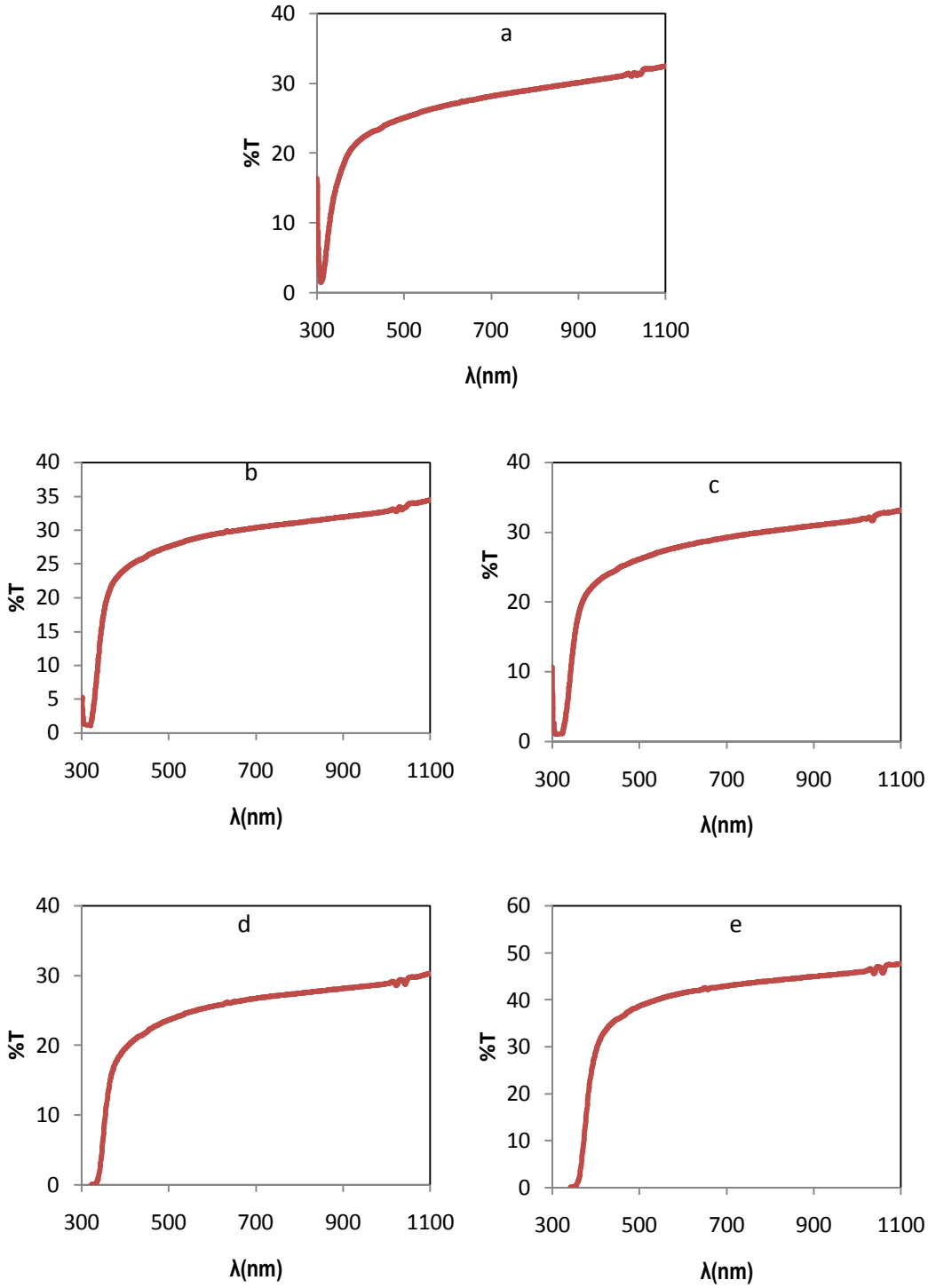
5.1.6 İndiyum Katkılı ZnS İnce Filmlerinin Üretimi, Optik, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

0.05M ZnS çözeltisi; oda sıcaklığında, 500mL distile su içine 1.74 g $ZnCl_2$ ve 0.953 gtiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek oluşturuldu. ZnS ince filmlerini oluşturmak için 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında cam altlıklar kullanıldı. ZnS ince filmleri cam altlıklar üzerine 400 ^{0}C de kimyasal püskürtme yöntemi ile kaplandı. Püskürtme işlemi 1/3 püskürtme/ saniye hızla yapıldı. Sırasıyla; katkısız, %5, %10, %15 ve %20 oranında İndiyum katkılı çözeltilerden 100 ml püskürtülerek ZnS ince filmleri oluşturuldu. İndiyum katkısı için çözeltiye belirtilen oranlarda $InCl_3$ eklendi.

Filmler 450 ^{0}C de fırın içerisinde yarım saat tavlandı. ZnS filmlerinin yasak bant aralığı enerjileri indiyum miktarı ile artış göstermiş, film kalınlıklarında ise değişkenlik görülmüştür. In katkılı ZnS filmlerinin EDS analizi sonuçlarına göre çözeltideki indiyum katkısı arttıkça filmdeki In yüzdesi artmış, Zn yüzdesi azalmıştır. In katkılı ZnS filmlerinin EDS analizi sonuçları Çizelge 5.2'de görüldüğü gibidir.

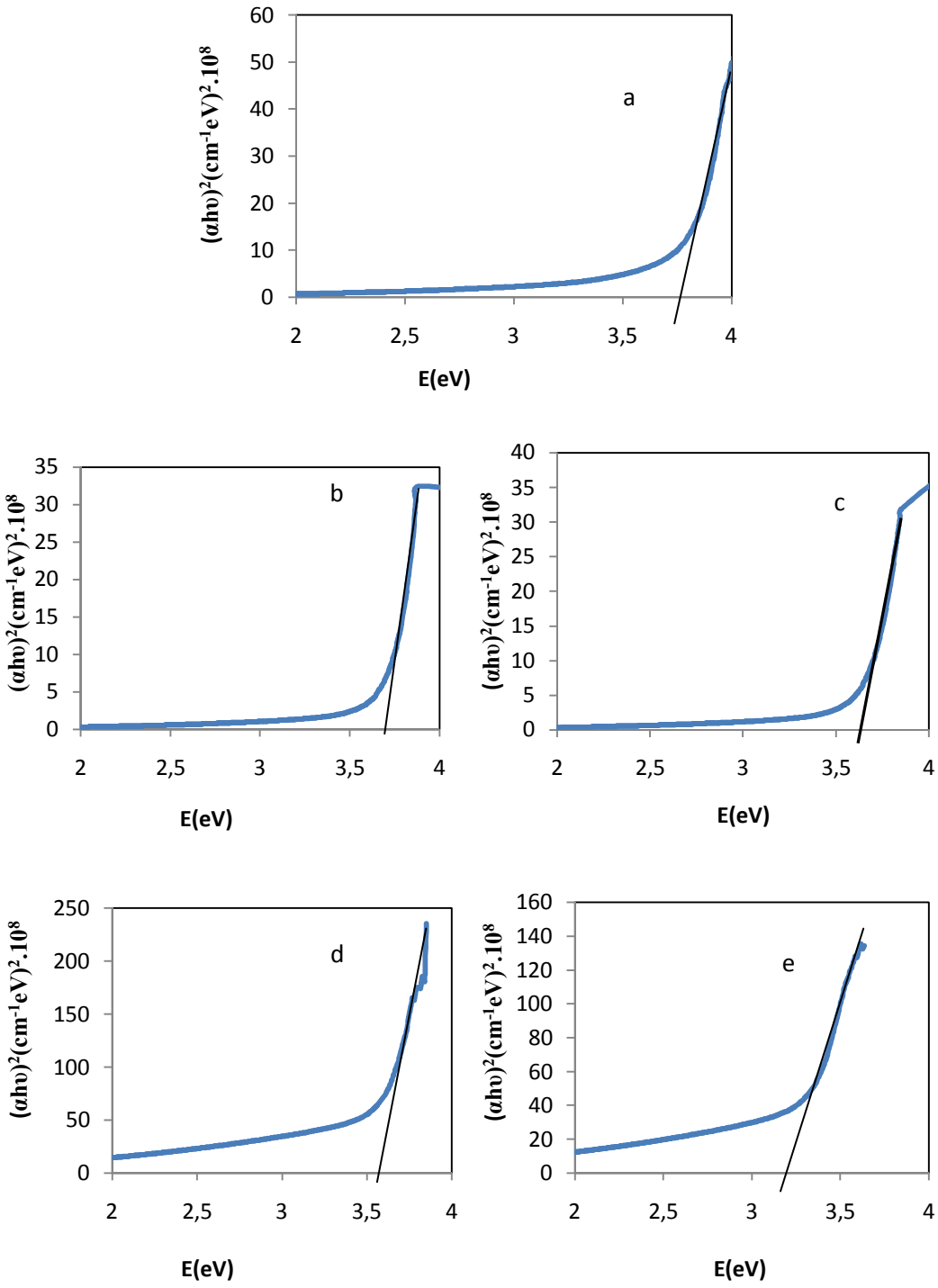
Çizelge 5.2 In katkılı ZnS filmlerinin EDS analizi sonuçlar

	In %	**Zn %**	**S %**	**Cl %**	**C %**	**N %**	**Toplam %**
%5 In	2	61	22	9	2	3	99
%10In	4	56	25	10	2	2	99
%15In	7	50	25	12	3	3	100
%20In	7	49	27	10	3	3	99



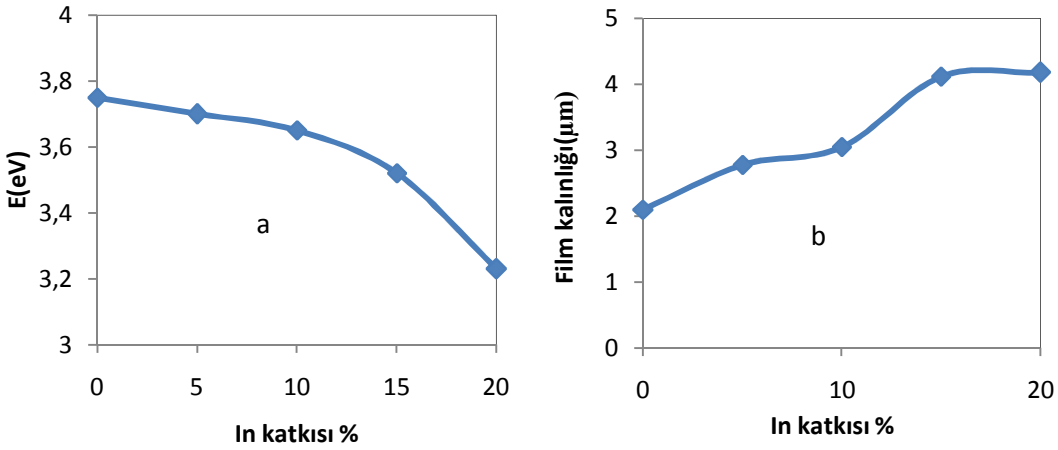
Şekil.5.41 ZnS filmlerin optik geçirgenlik spektrumlarıı (a:katkısız, b:% 5In, c:% 10In, d:% 15In ve e:%20 In)

ZnS filmlerine İndiyum klorür kullanarak indiyum katkısı uygulandı. Artan İndiyum konsantrasyonu ile filmin bant aralığı ise 3.75eV değerinden 3.23eV değerine kadar azaldı.



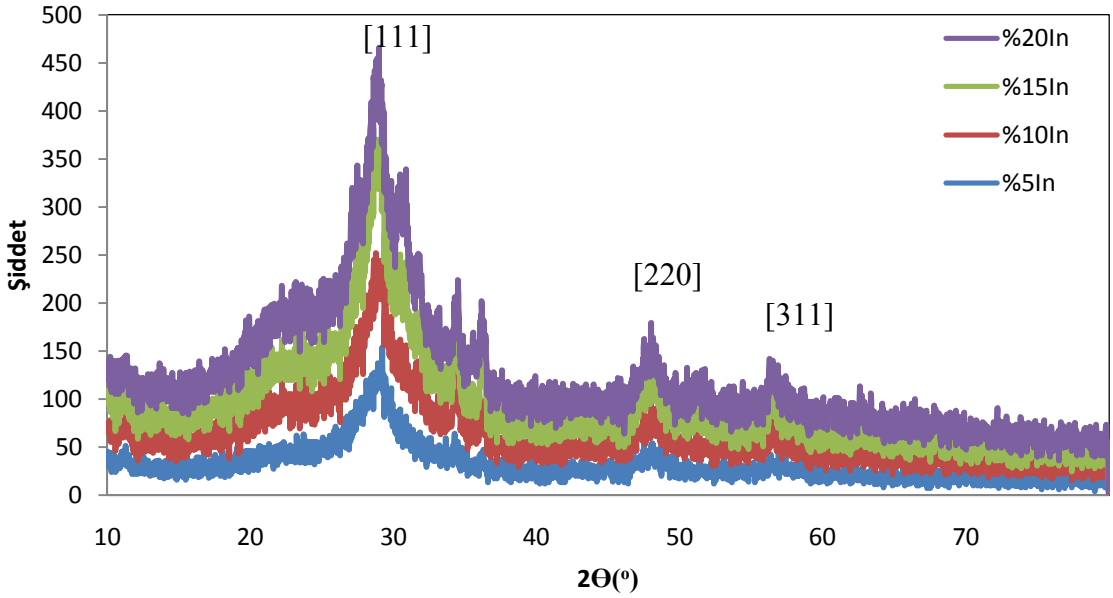
Şekil.5.42. ZnS filmlerinin soğurma spektrumlarıı (a:katkısız, b:% 5In, c:% 10In, d:% 15In ve e:%20 In)

Artan İndiyum konsantrasyonu artışı ile film kalınlığı da 2.10µm' den 4.18 µm değerine kadar artış gösterdi.



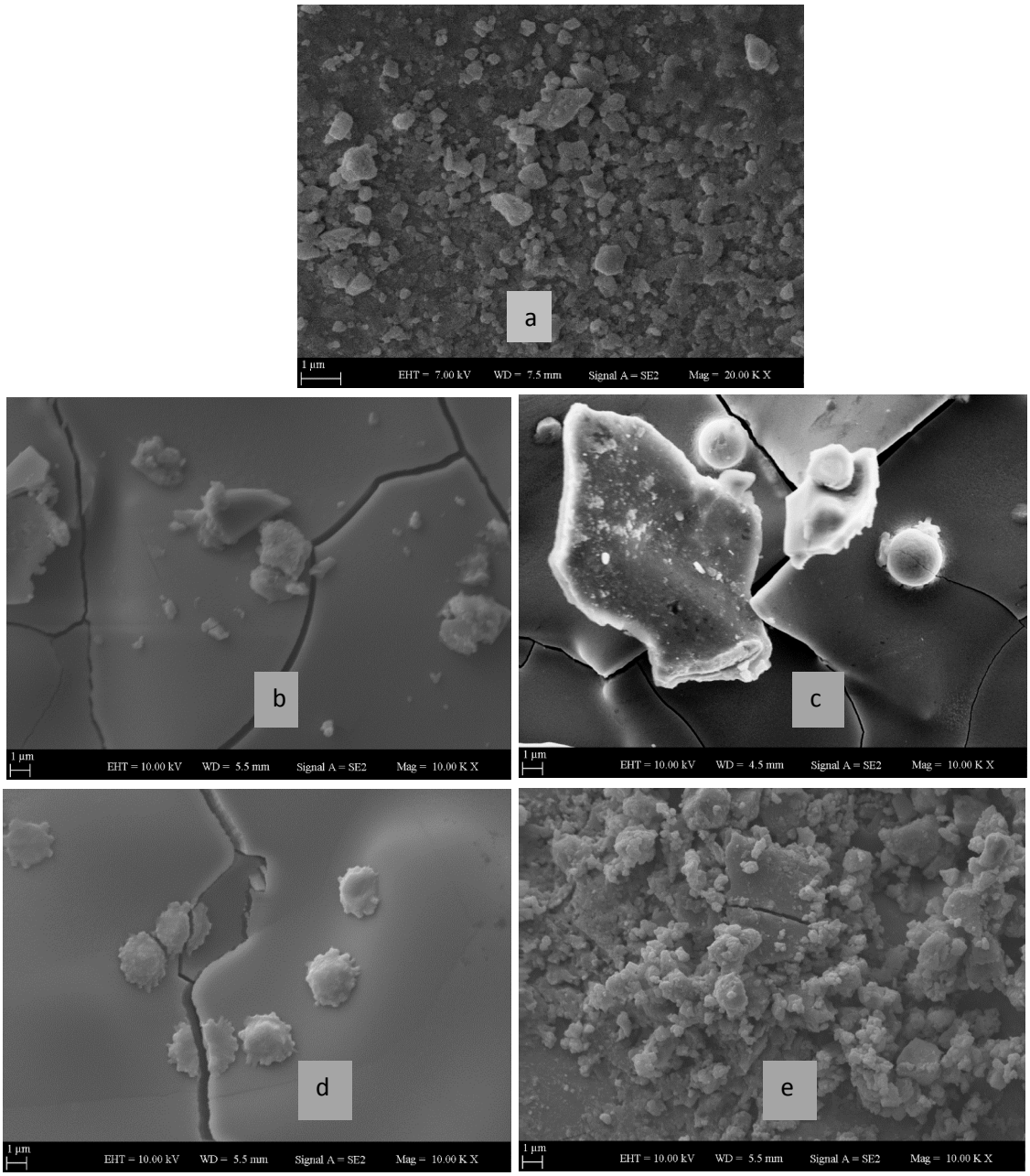
Şekil 5.43 Artan İndiyum konsantrasyonu ile a) yasak band aralığı, b) film kalınlığı değerlerinin değişimi

Indiyum katkılı filmlerin XRD analizi sonuçlarına göre sırası ile $29^{o,}$ 48^{o} and 57^{o} 2θ değerlerine karşılık gelen [111], [220] ve [311] Zn pikleri görüldü. Artan indiyum konsantrasyonu ile pik şiddetlerinde artış görüldü (Şekil.5.44).



Şekil.5.44. In katkılı ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni

İndiyum katkılı ZnS filmlerin yüzey morfolojisini analiz etmek için SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ile görüntüleri elde edildi (Şekil 5.45). SEM analizi yapılmadan önce filmler altın buharı ile kaplanmıştır. Analiz sonuçlarına göre katkısız ve indiyum katkılı filmlerin yüzey morfolojilerinde farklı tanecik boyutları ve farklı kristallenmeler görüldü ve artan indiyum konsantrasyonu ile tanecik boyutlarının azaldığı gözlendi.

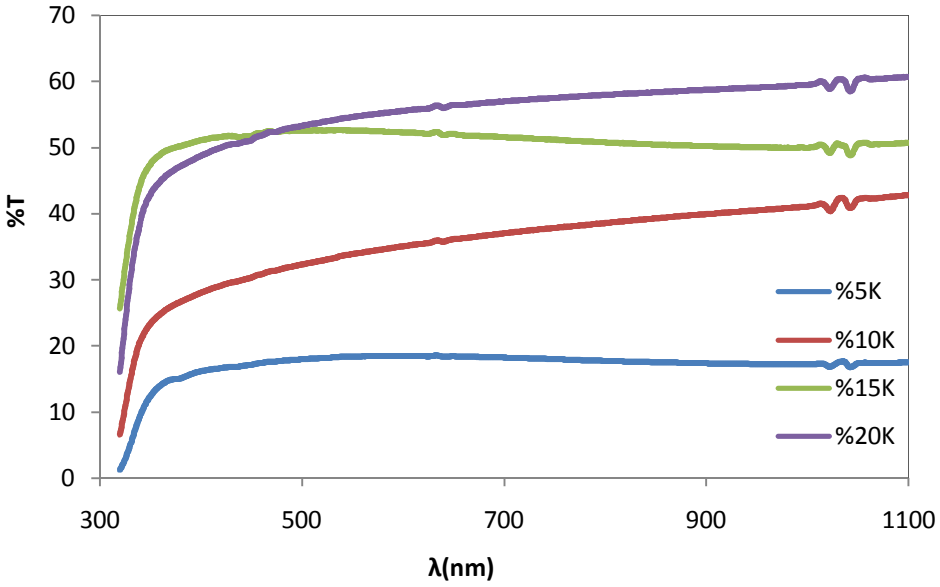


Şekil.5.45 ZnS filmlerinin SEM görüntüleri (a:katkısız, b:% 5In, c:% 10In, d:% 15In ve e:%20 In)

5.1.7 Potasyum Katkılı Zns İnce Filmlerin Üretimi, Optik, Yapısal ve Morfolojik Karakterizasyonu

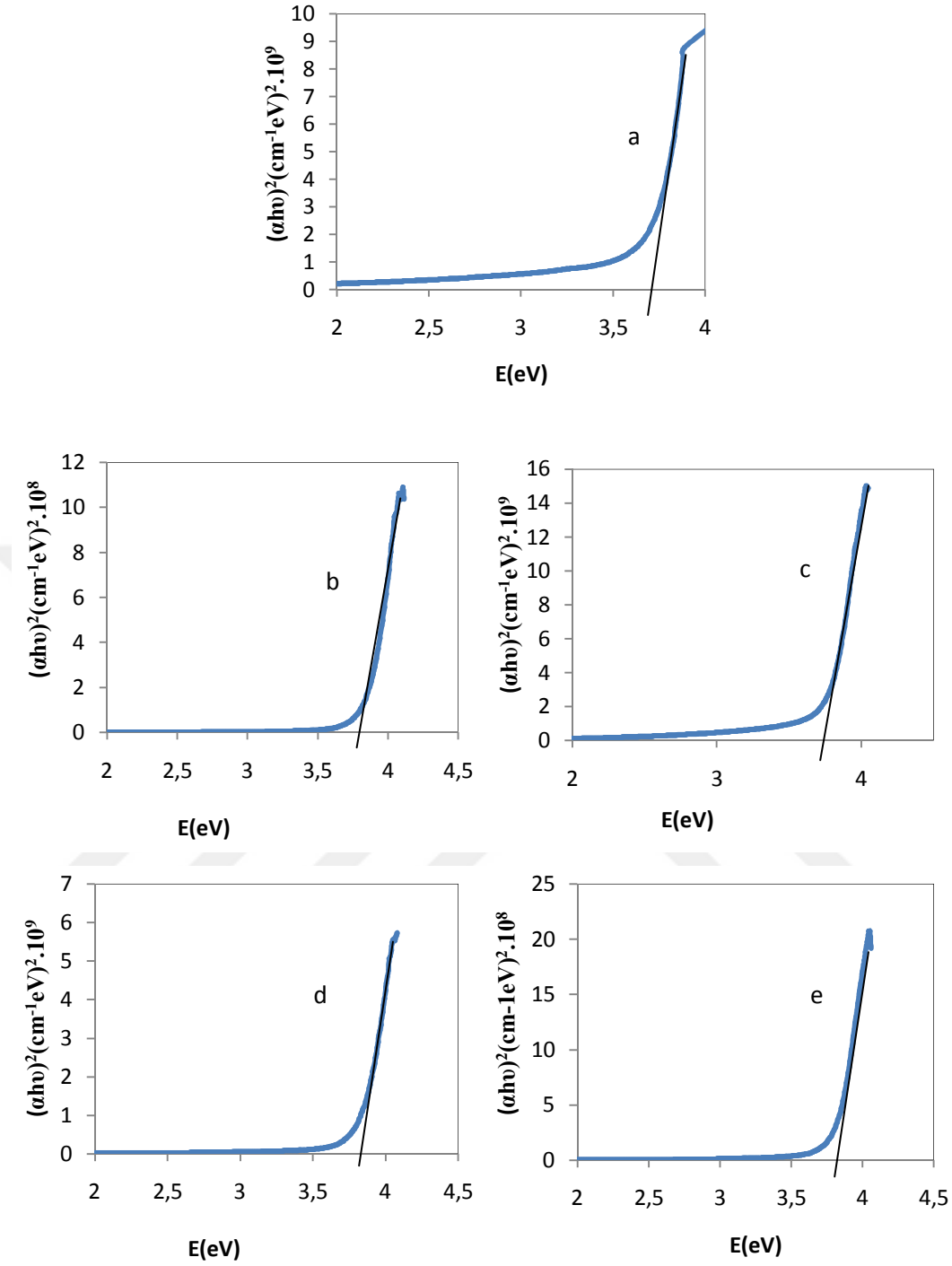
0,05M ZnS çözeltisi; oda sıcaklığında, 500mL distile su içine 1,74 g $ZnCl_2$ ve 0,953 g tiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek oluşturuldu. ZnS ince filmlerini oluşturmak için 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında cam altlıklar kullanıldı. Cam altlıklar temizlik aşamalarından geçtikten sonra 400 ^{0}C' de kimyasal püskürtme yöntemi ile kaplandı. Püskürtme işlemi 1/3 püskürtme/ saniye hızla yapıldı. Sırasıyla; katkısız, %5, %10, %15 ve %20 oranında potasyum katkılı ZnS çözeltilerinden 100 ml püskürtülerek ZnS ince filmleri oluşturuldu. Potasyum kaynağı olarak KCl kullanıldı.

ZnS ince filmlerin iletim spektrumu, 320-1100 nm dalga boyu aralığında morötesi görünür spektrofotometre (Lambda 2 Perkin Elmer) kullanılarak gerçekleştirildi. ZnS filmlerinin potasyum katkısı artışı ile optik geçirgenliklerinde artış görüldü (Şekil 5.46).

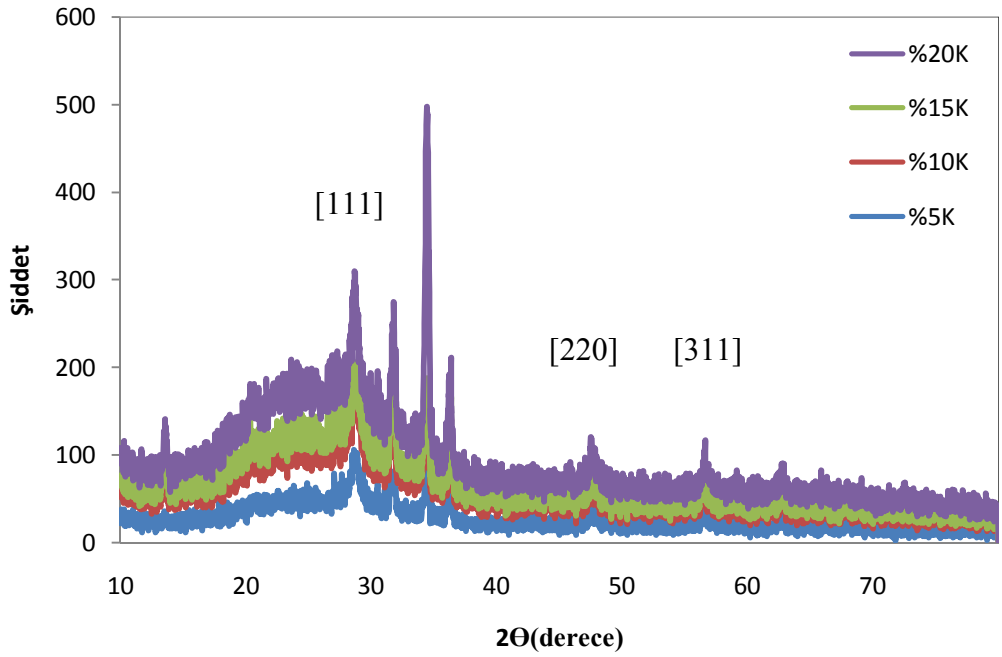


Şekil.5.46. K katkılı ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

ZnS ince filmlerine potasyum klorür kullanarak potasyum katkısı ilk kez uygulandı. Potasyum katkısının film kalınlığına etkisi değişkenlik gösterdi, filmin bant aralığını ise 3.72eV değerinden 3.82 eV değerine kadar artırdığı gözlendi (Şekil 5.47). Potasyum katkılı ZnS filmlerinin XRD analizi sonuçlarına göre sırası ile 29^{o,} 48^o ve 57^o 2θ değerlerine karşılık gelen [111], [220] ve [311] Zn pikleri görüldü. Artan indiyum konsantrasyonu ile pik şiddetlerinde artış görüldü (Şekil 5.48).



Şekil.5.47. ZnS filmlerinin soğurma spektrumları (a:katkısız, b:% 5K, c:% 10K, d:% 15K ve e:%20 K)

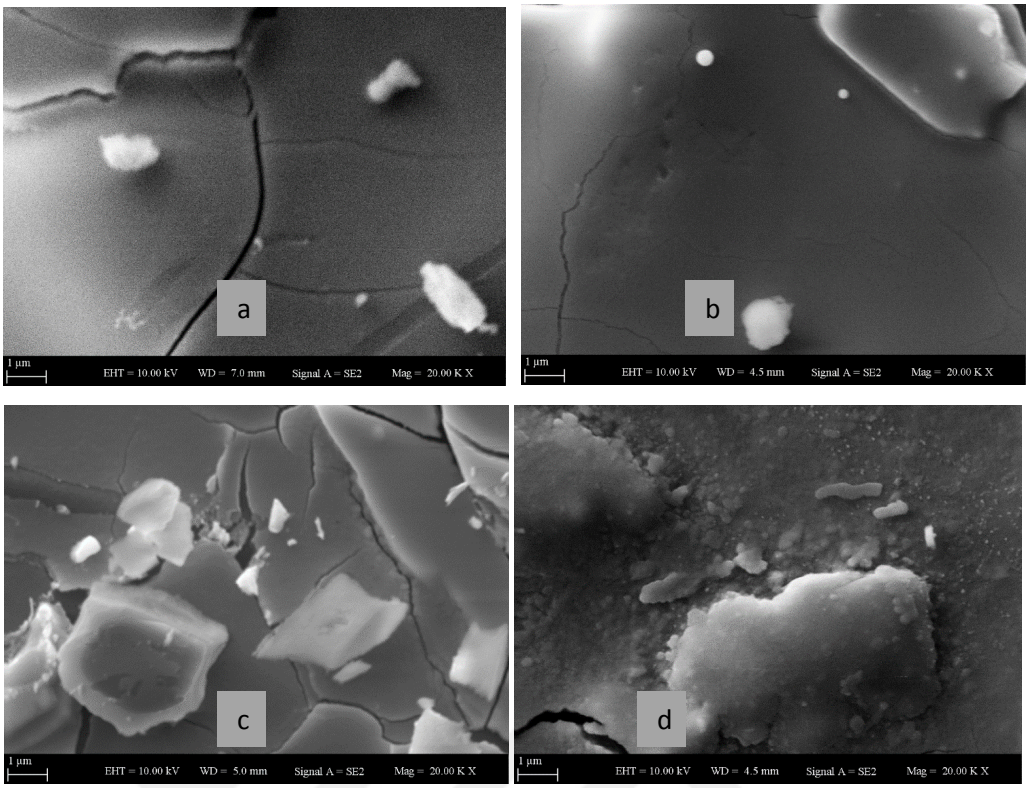


Şekil.5.48 K katkılı ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni

Çizelge 5.3 K katkılı ZnS filmlerinin EDS analizi sonuçları

	K %	Zn %	S %	Cl %	C %	N %	Toplam %
%5K	2	65	22	8	1	2	100
%10K	4	61	20	9	3	3	100
%15K	4	59	21	10	2	3	99
%20K	4	60	22	10	2	2	100

Potasyum katkılı ZnS filmlerinin EDS analiz sonuçları Çizelge 5.3'te görüldüğü gibidir. ZnS filmlerin yüzey morfolojisini analiz etmek için SEM (Taramalı elektron mikroskobu) ile görüntüleri elde edildi (Şekil 5.49). SEM analizi yapılmadan önce filmler altın buharı ile kaplanmıştır. Analiz sonuçlarına göre potasyum katkılı filmlerin yüzey morfolojilerinde artan potasyum konsantrasyonu ile tanecik boyutlarının arttığı gözlenmiştir.



Şekil 5.49 ZnS filmlerinin SEM görüntüleri (a:% 5K, b:% 10K, c:% 15K ve d:%20 K)

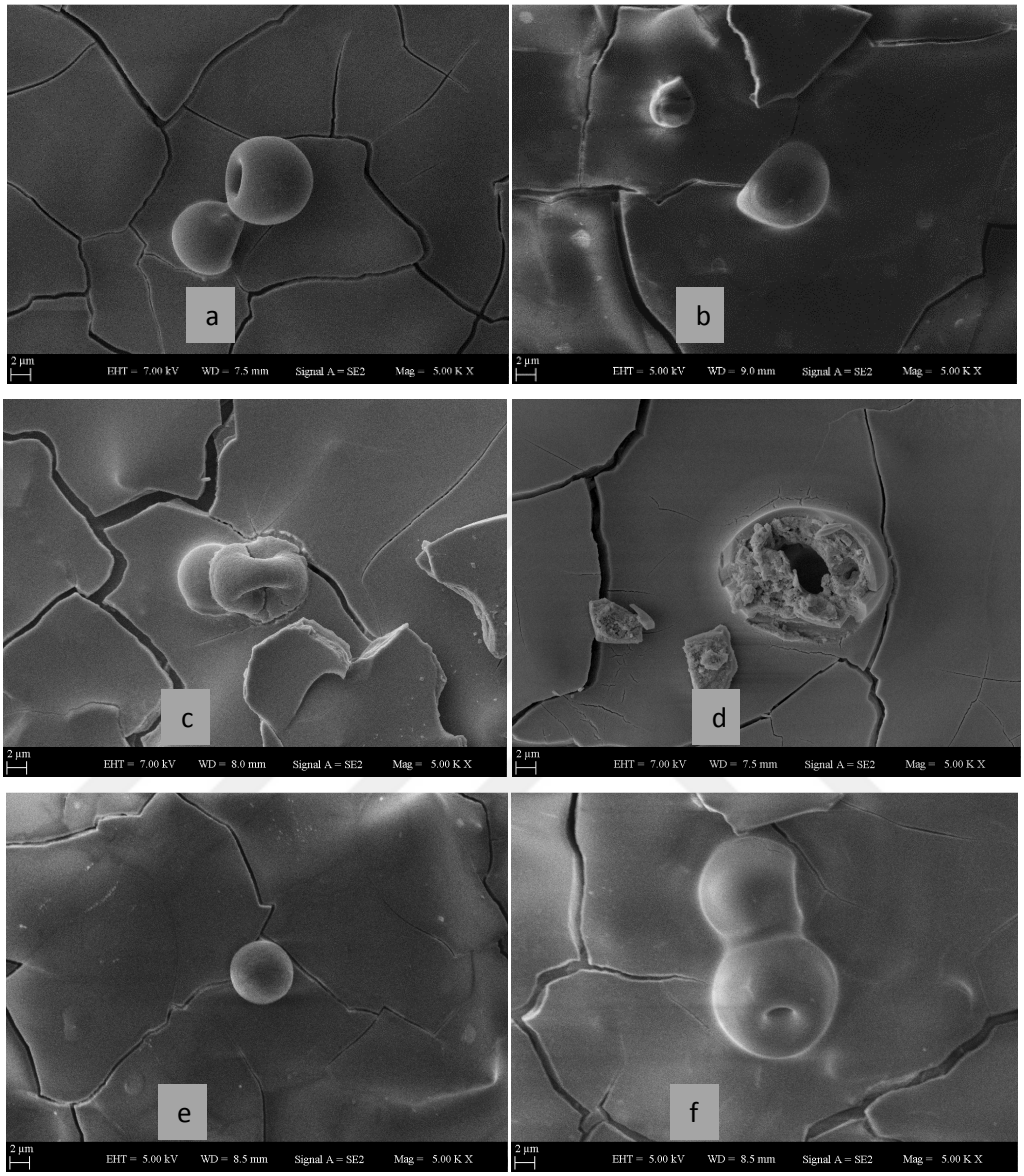
5.1.8 Bor Katkılı Zns İnce Filmlerinin Üretimi, Optik, Yapısal, Morfolojik ve Elektriksel Karakterizasyonu

0.05M ZnS çözeltisi; oda sıcaklığında, 500mL distile su içine 1.74 g $ZnCl_2$ ve 0.953g tiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek oluşturuldu. ZnS ince filmlerini oluşturmak için 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında cam altlıklar kullanıldı. ZnS ince filmleri cam altlıklar üzerine 400 ^{o}C de kimyasal püskürtme yöntemi ile kaplandı. Püskürtme işlemi 1/3 püskürtme/ saniye hızla yapıldı. Sırasıyla; katkısız, %1, %5, %10 ve %15 oranında bor katkılı çözeltilerden 100 ml püskürtülerek ZnS ince filmleri oluşturuldu. Doping kaynağı olarak ZnS çözeltisine borik asit eklendi.

Filmler 350 ^{0}C de fırın içerisinde yarım saat tavlandı. ZnS ince filmlerin iletim spektrumu, 320-1100 nm dalga boyu aralığında morötesi görünür spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirildi.

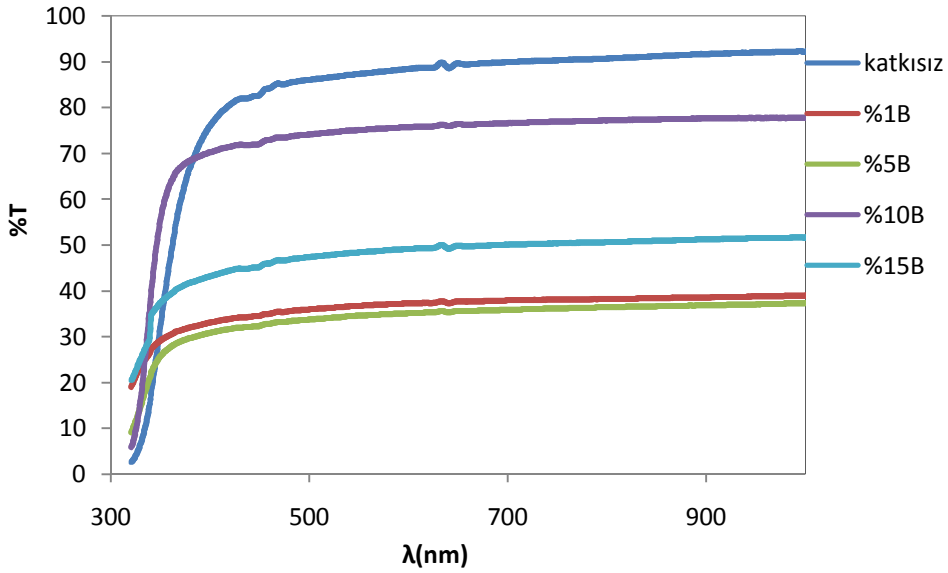
Katkılı filmlerin morfolojileri arasındaki farkı görmek için SEM analizi yapıldı. SEM analizi yapılmadan önce filmler yine altın buharı ile kaplandı. Analiz sonuçlarına göre

katkısızve bor katkılı filmlerin yüzey morfolojilerinde farklı tanecik boyutları ve farklı kristallenmeler görüldü (Şekil5.50).

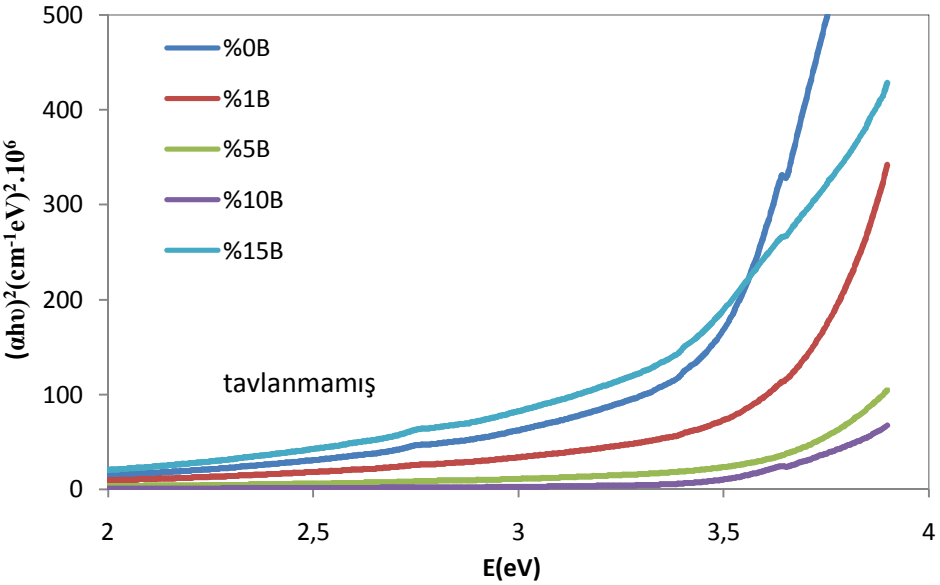


Şekil 5.50 Bor katkılı tavlanmış ZnS filmlerinin SEM görüntüleri (a:katkısız, b: % 1B, c: % 5B, d: % 10B, e: %15B ve f:%15B)

ZnS filmlerin optik geçirgenlikleri bor katkısına göre farklılıklar gösterdi (Şekil 5.51). Filmlerin yasak bant aralık enerjisi 3.37-3.82 eV aralığında değişmiştir. (Şekil 5.52). Bu geniş aralık, farklı çalışma gereksinimleri için ve optoelektronik cihazların tasarımı için çok önemlidir. Tavlanmış örneklerin yüzey dirençleri; bor katkısı ile 257.2MΩ -86.3MΩ arasında, tavlanmamış örneklerin ise 189.5MΩ-12.5MΩ arasında değiştiği görüldü.

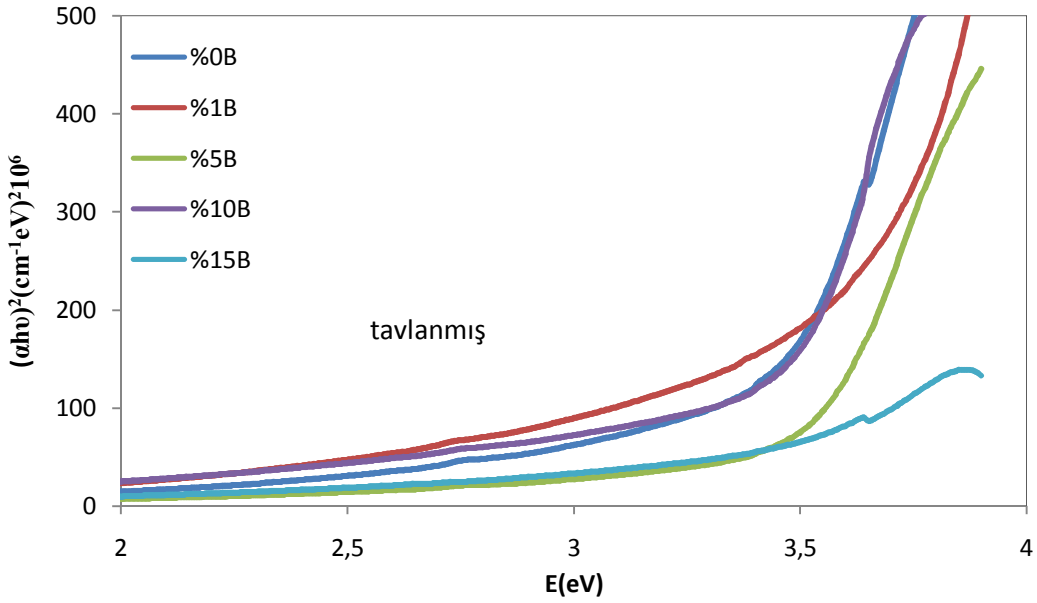


Şekil 5.51 Bor katkılı ZnS filmlerin optik geçirgenlik spektrumları

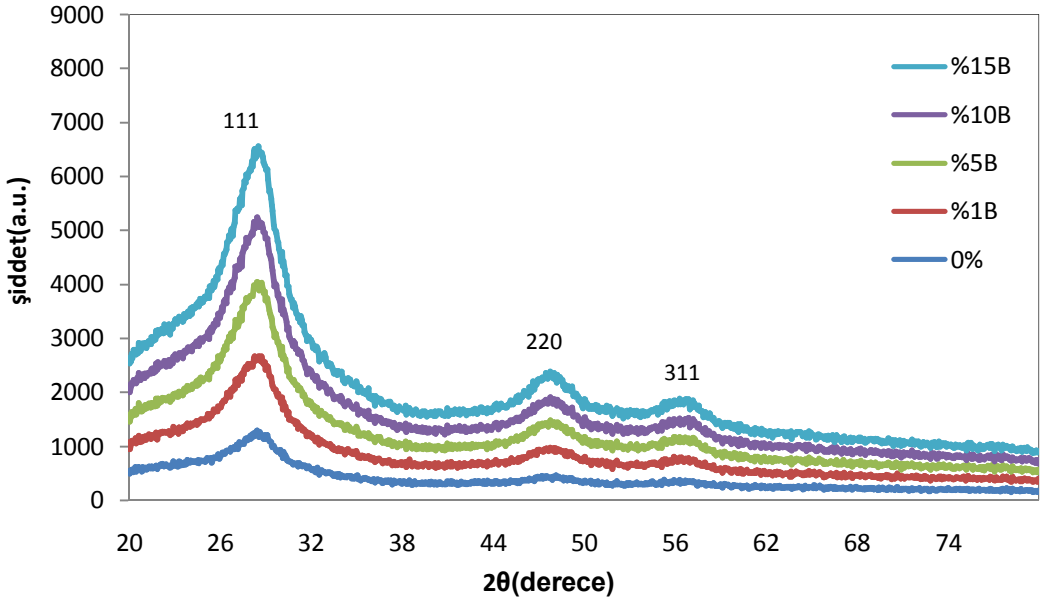


Şekil 5.52 Bor katkılı tavlanmamış ZnS filmlerin soğurma spektrumları

Katkılı ZnS ince filmlerin XRD analizi sonuçlarında Zn'nin 2θ değerleri sırası ile $29^{o,}$ 48^{o} ve 57^{o} olan [111], [220] ve [311] piklerinin oluştuğu ve bor katkısı artışı ve tavlama ile pik şiddetlerinin arttığı görüldü (Şekil 5.54-55).

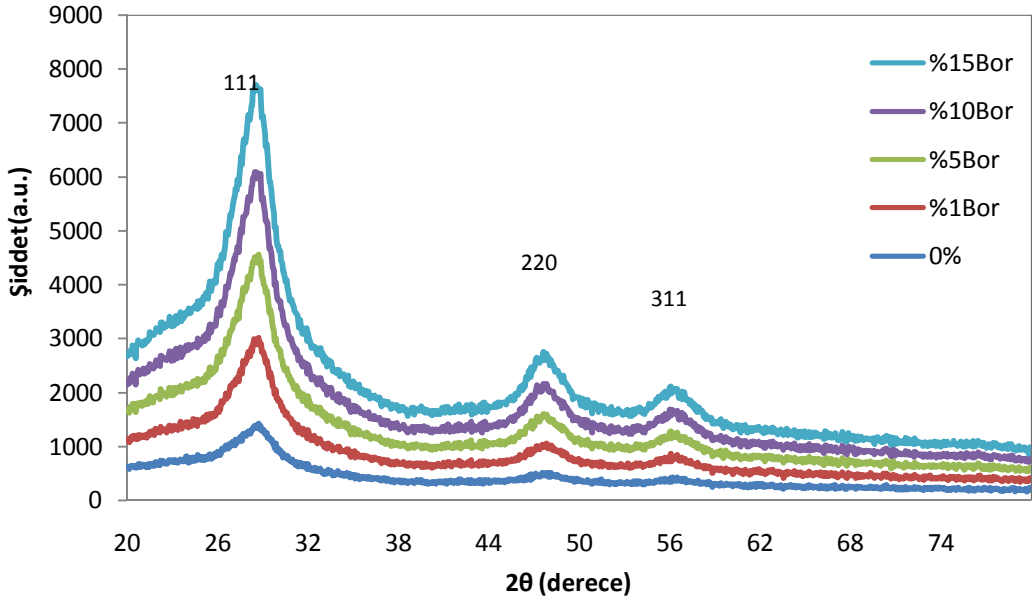


Şekil 5.53 Bor katkılı tavlanmış ZnS filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 5.54 Bor katkılı tavlanmamış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni

Tüm ölçümler sonucu bulunan değerler ZnS filminin bant aralığı enerjisini doping katkısı ile değiştirmenin mümkün olduğunu göstermektedir. Sonuçlarımız ZnS filmleri için 3.37-3.82 eV gibi geniş bir bant aralığı (enerji aralığı) sağlar. Bu geniş aralık, farklı bant aralıklarına ihtiyaçları olan elektronik aygıtlar için katkılı ZnS filmlerinin kullanımını mümkün kılmaktadır

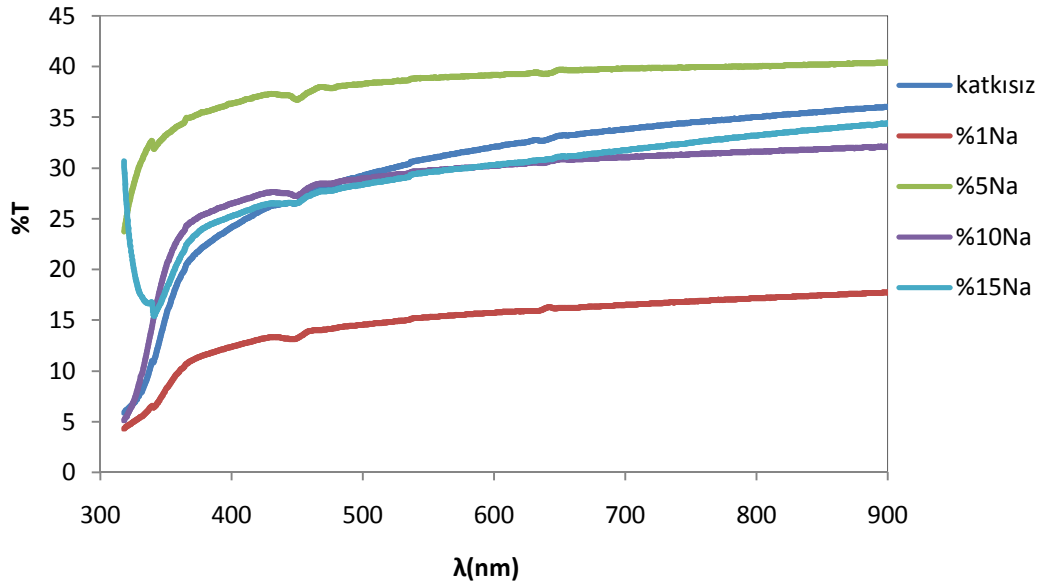


Şekil 5.55 Bor katkılı tavlanmış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni

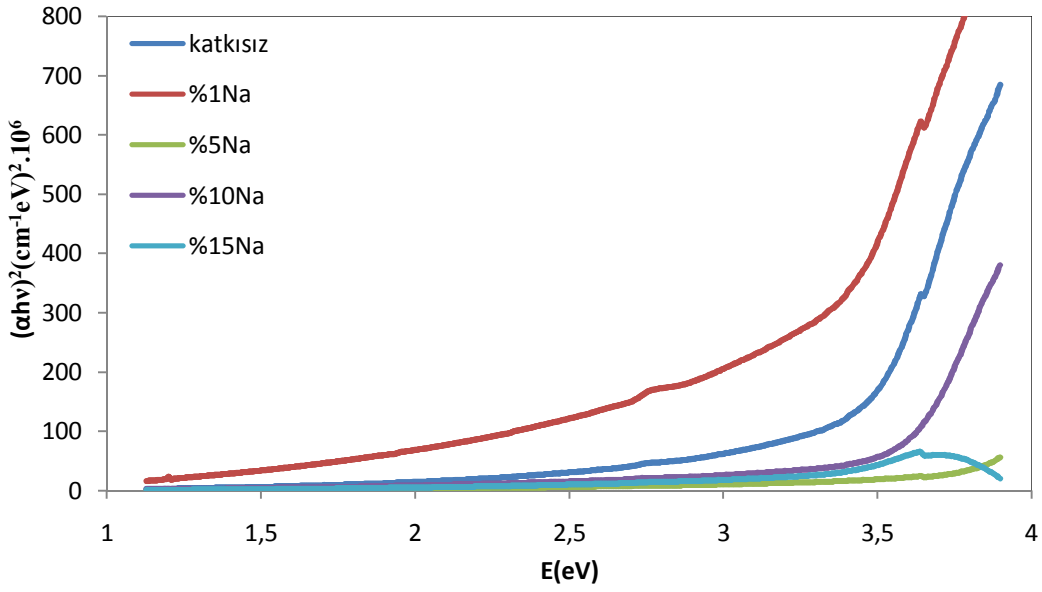
5.1.9 Sodyum Katkılı ZnS İnce Filmlerinin Üretimi, Optik, Yapısal, Elektriksel ve Morfolojik Karakterizasyonu

ZnS ince filmlerinin özelliklerinde Na katkısının etkilerini incelemek amacı ile 500mL su içine 1.74g $ZnCl_2$ ve 0.953g tiyoüre (CH_4N_2S) eklenerek 0.05M ZnS çözeltisi oluşturuldu. ZnS ince filmleri cam altlıklar üzerine 400°C de kimyasal püskürtme yöntemi ile kaplandı. Sırasıyla; katkısız, %1, %5, %10 ve %15 oranında sodyum katkılı çözeltilerden 100 ml püskürtülerek ZnS ince filmleri oluşturuldu. Doping kaynağı olarak ZnS çözeltisine NaCl eklendi. Katkılı filmlerin morfolojileri arasındaki farkı görmek için SEM analizi yapıldı. XRD sonuçları, filmlerde yeni bir faz oluşmadığını gösterdi. Filmlerin bant aralık enerjisi 3.22-3.86 eV aralığında hesaplanmıştır.

Filmler 350°C de ISO 9001 MF100 marka fırın içerisinde yarım saat tavlandı. Tavlanmış ve tavlanmamış Na katkılı ZnS ince filmlerin iletim spektrumu, 320-1100 nm dalga boyu aralığında morötesi görünür spektrofotometre kullanılarak gerçekleştirilmiş ve filmlerin optik geçirgenlikleri Na katkısı ile değişkenlik göstermiştir (Şekil 5.56).



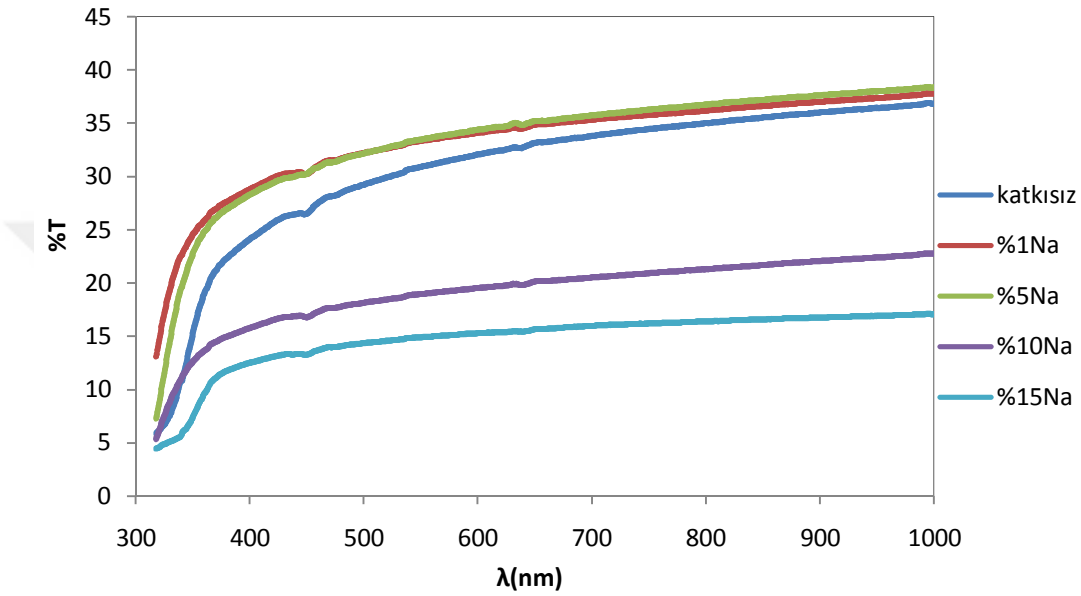
Şekil 5.56 Na katkılı, tavlanmamış ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları



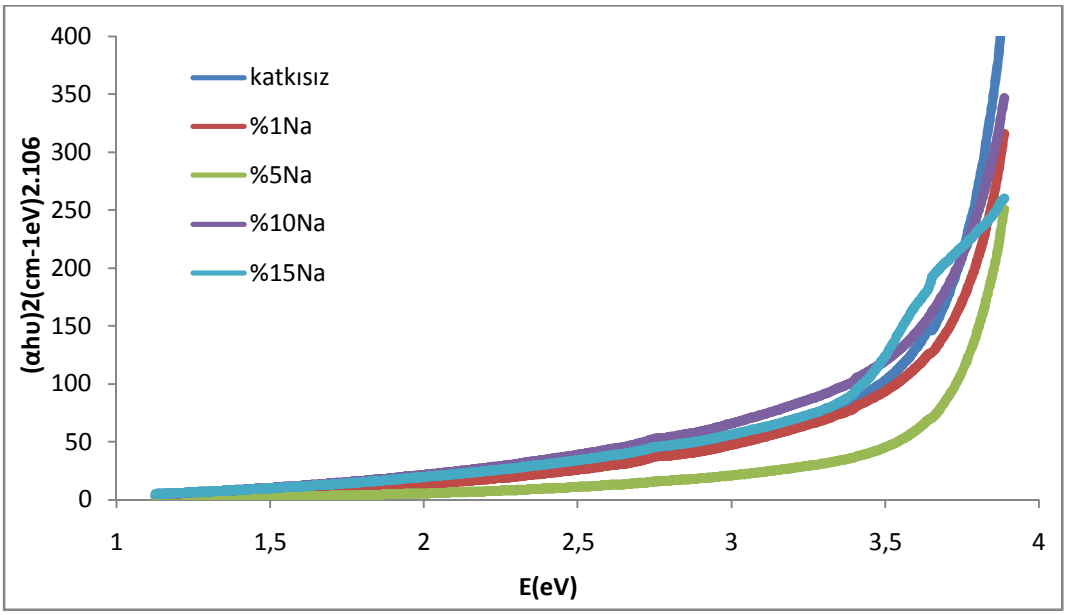
Şekil 5.57 Na katkılı, tavlanmamış ZnS filmlerinin soğurma katsayısı spektrumu

Tüm ölçümler ve elde edilen veriler, yine ZnS filminin bant aralığı enerjisini doping katkısı ile değiştirmenin mümkün olduğunu göstermiştir. Sonuçlarımız ZnS filmleri için 3.22-3.77 eV gibi geniş bir bant enerji aralığı sağlamaktadır. Optik çalışmalar, K katkılı ZnO ince filmin bant aralığının doping seviyesindeki artış ile azaldığını ve bant aralığı değerlerinin sırasıyla % 1, % 2 ve % 4 konsantrasyonlar için 3.94, 3.89 ve 3.86 eV olduğunu ortaya koymuştur [96].

Benzer şekilde; bizim çalışmamızda Na katkılı ZnS ince filmleri ilk kez oluşturulmuş ve filmin bant aralığının doping seviyesindeki artış ile azaldığını ve bant aralığı değerleri sırasıyla % 1, % 5 , % 10 ve %15 konsantrasyonları için tavlanmamış örneklerde 3.76, 3.74, 3.60 ve 3.27 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.57). Tavlanmış örneklerde ise filmlerin optik geçirgenlikleri ve yasak bant aralıkları Na katkısı ile azalmıştır (Şekil 5.58 ve 5.59).

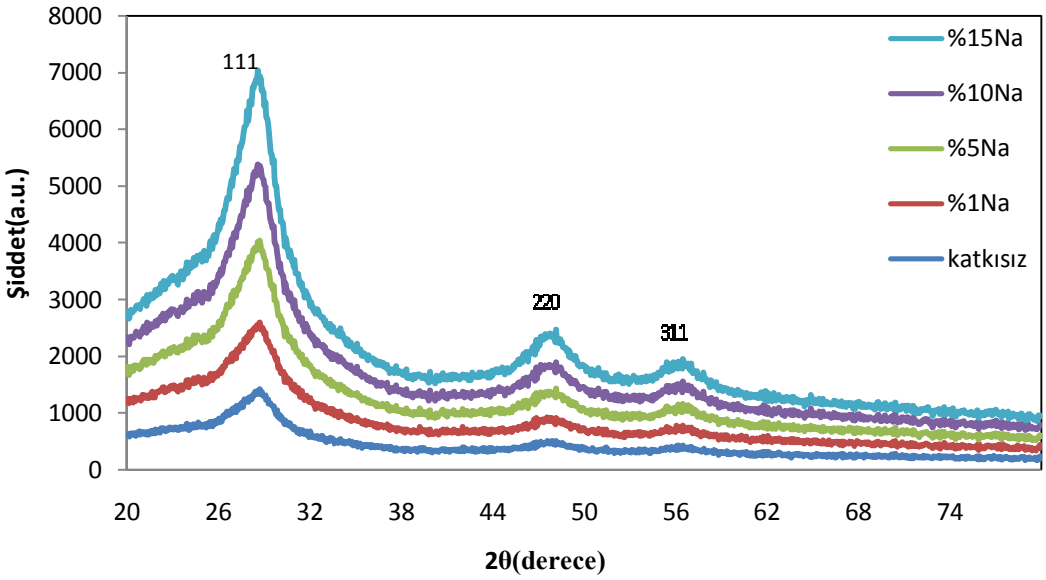


Şekil 5.58 Na katkılı, tavlanmış ZnS filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

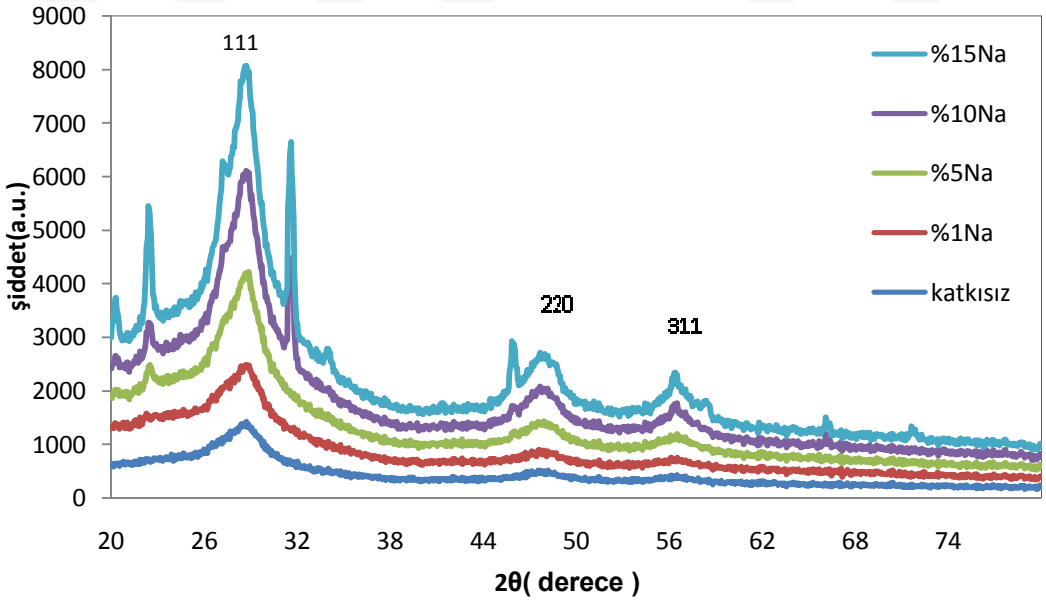


Şekil 5.59 Na katkılı, tavlanmış ZnS filmlerinin soğurma katsayısı spektrumu

Na katkılı ZnS ince filmlerin XRD analizinin sonuçlarına göre, Zn [111], [220] ve [311] piklerinin sırasıyla, 29°, 48° ve 57° olarak belirlendi ve sodyum konsantrasyonundaki artışla pik yoğunluklarında artış olduğu görüldü (Şekil 5.60). Ayrıca filmlerin350 °C de tavlanması sonucunda pik şiddetlerinde artış gözlendi (Şekil 5.61).



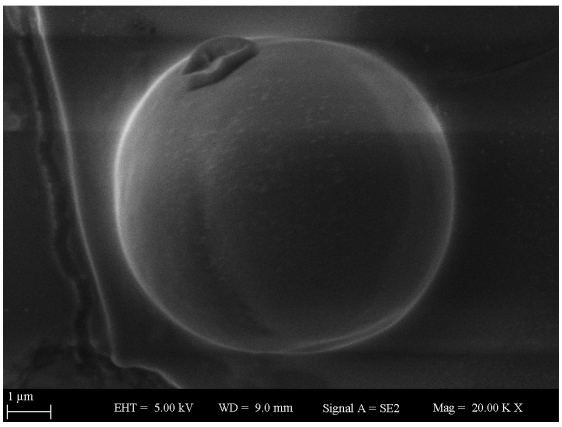
Şekil 5.60 Na katkılı tavlanmamış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni

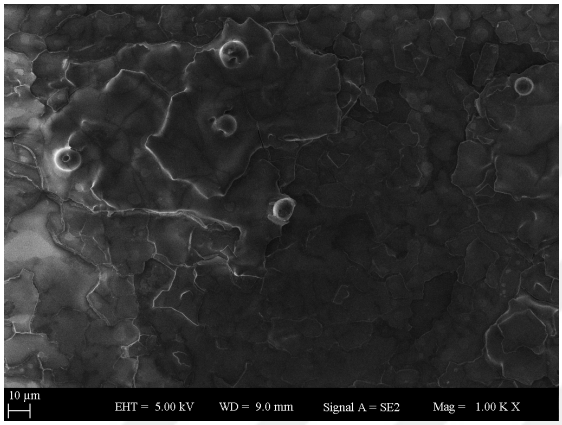


Şekil 5.61 Na katkılı tavlanmış ZnS filmlerinin XRD kırınım deseni

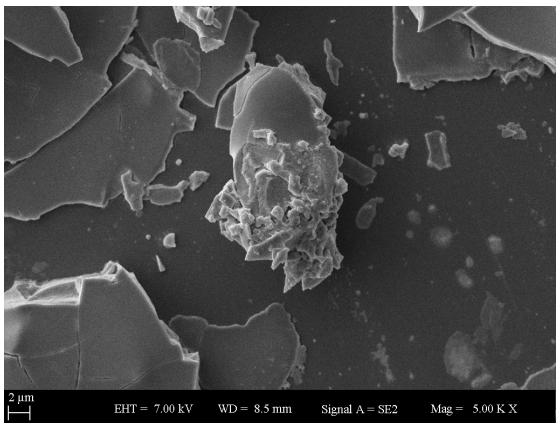
Filmler SEM analizi öncesinde altın buharı ile kaplandı. Analiz sonuçlarına göre, sodyum katkılı filmlerin yüzey morfolojilerinde farklı parçacık büyüklükleri ve farklı kristalizasyonlar gözlenmiştir (Şekil 5.62).

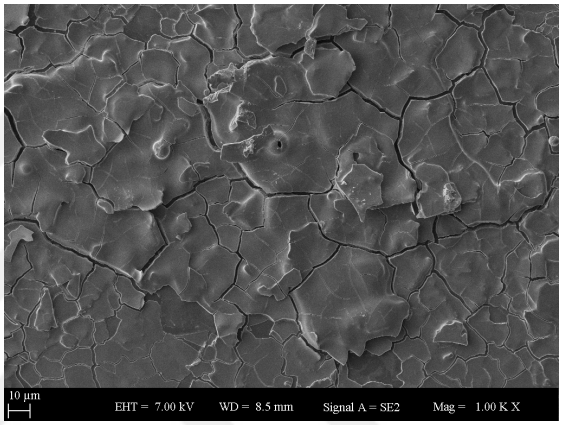
%1 Na KATKILI ZNS



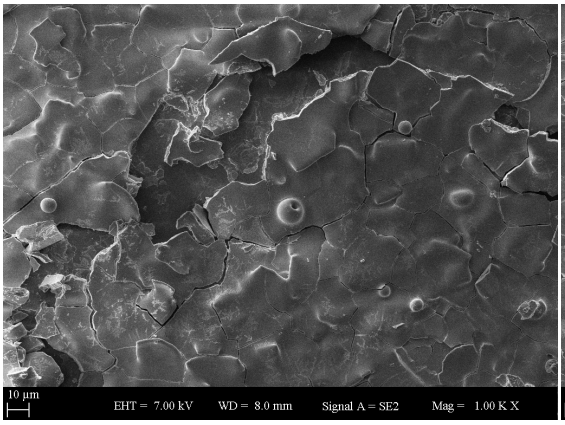


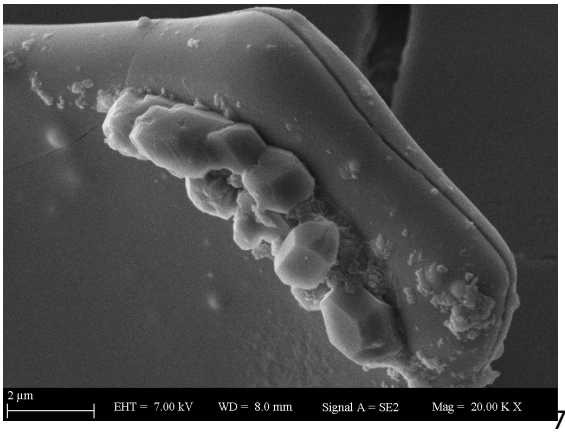
%1 Na KATKILI TAVLANMIŞ ZnS



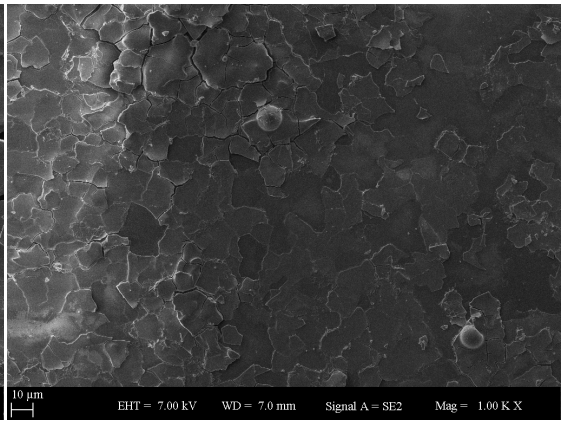


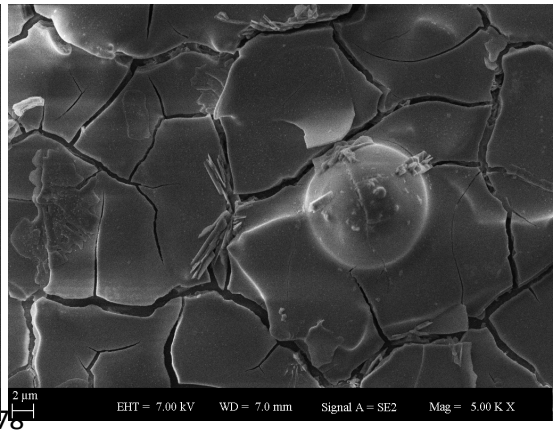
%5 Na KATKILI ZNS





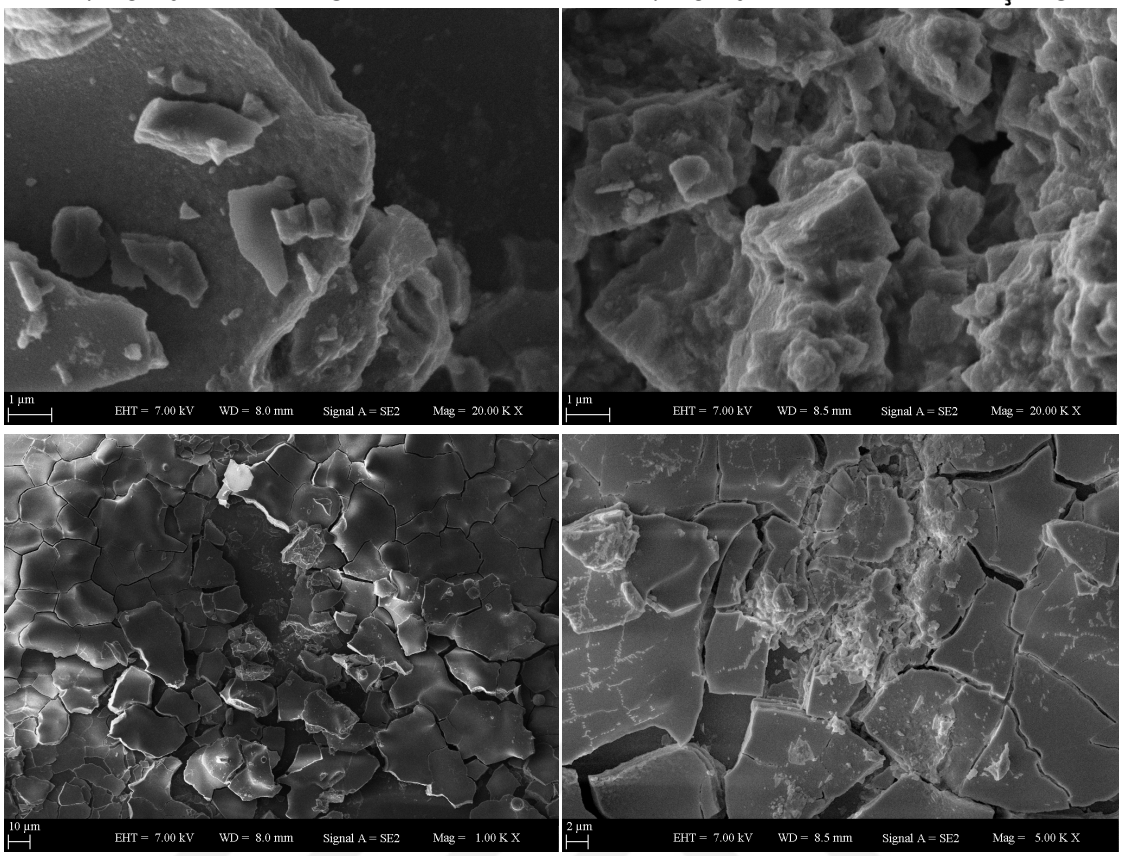
%5 Na KATKILI TAVLANMIŞ Zn





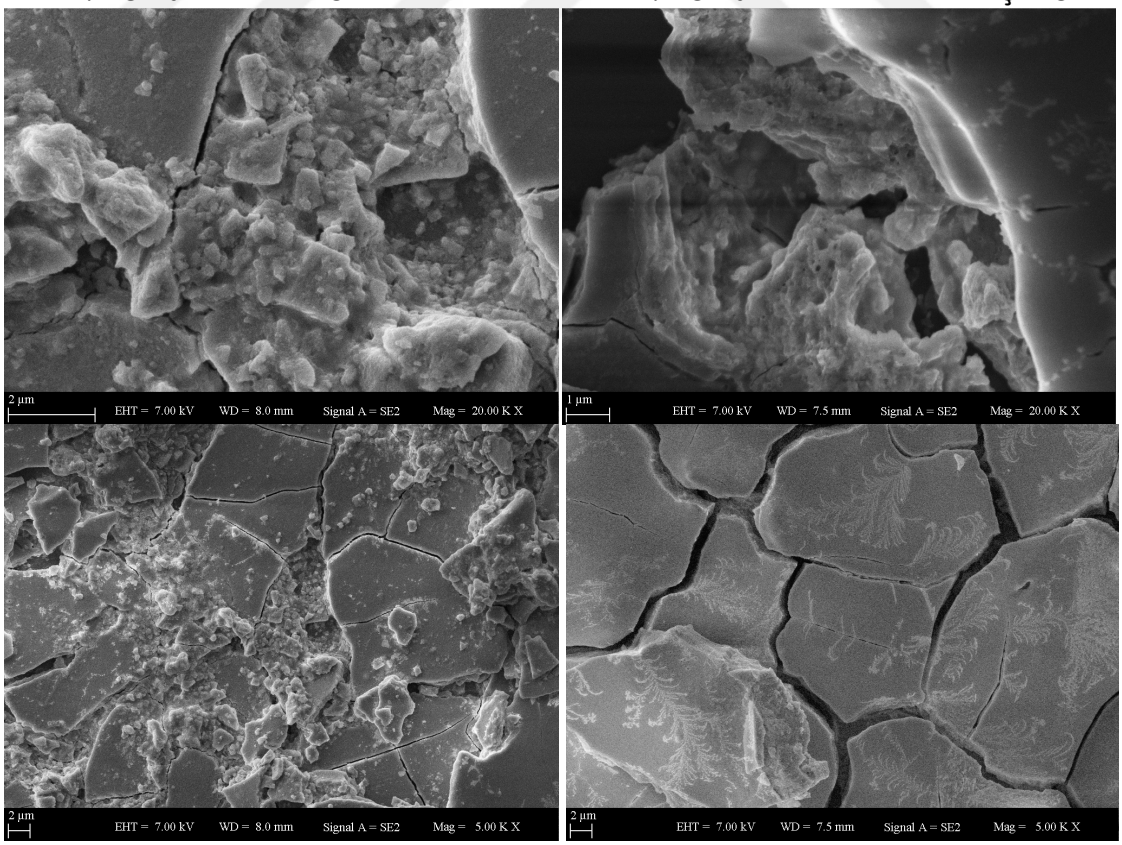
%10 Na KATKILI ZNS

%10 Na KATKILI TAVLANMIŞ ZnS



%15 Na KATKILI ZNS

%15 Na KATKILI TAVLANMIŞ ZnS



Şekil 5.62 Na katkılı, ZnS filmlerinin SEM görüntüleri

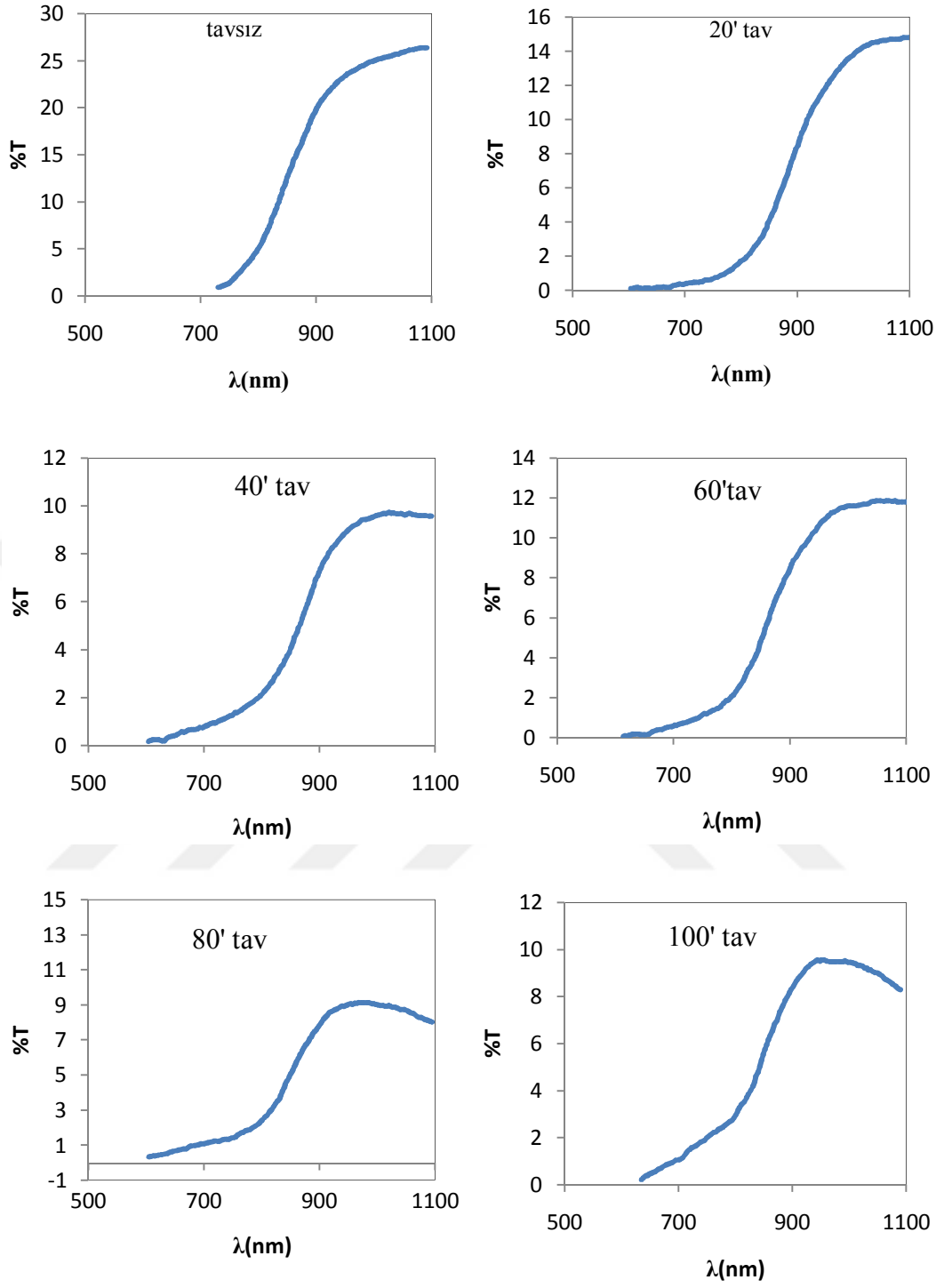
Na katkılı ZnS filmlerinin yüzey dirençlerini ölçmek için ohmmetre kullanılmış, filmin 10 farklı yerinden 10 kez ölçüm yapılmiş ve ortalama direnç değerleri hesaplanmıştır. Tavlanmamış ZnS ince filmlerinin yüzey direnci değerleri katkı miktarına göre sırasıyla katkısız, %1 Na, %5 Na, %10 Na ve %15 Na katkısı için; 5.17 MΩ, 4.53 MΩ, 3.81 MΩ, 2.56 MΩ ve 2.00 MΩ olarak hesaplanmıştır. Ölçüm sonuçlarına göre Na katkılı ZnS ince filmlerinin yüzey direnci değerlerinin Na konsantrasyonu artışı ile azaldığı görülmüştür.

5.2 $CuInS_2$ İnce Filmlerin Üretimi ve Karakterizasyonu

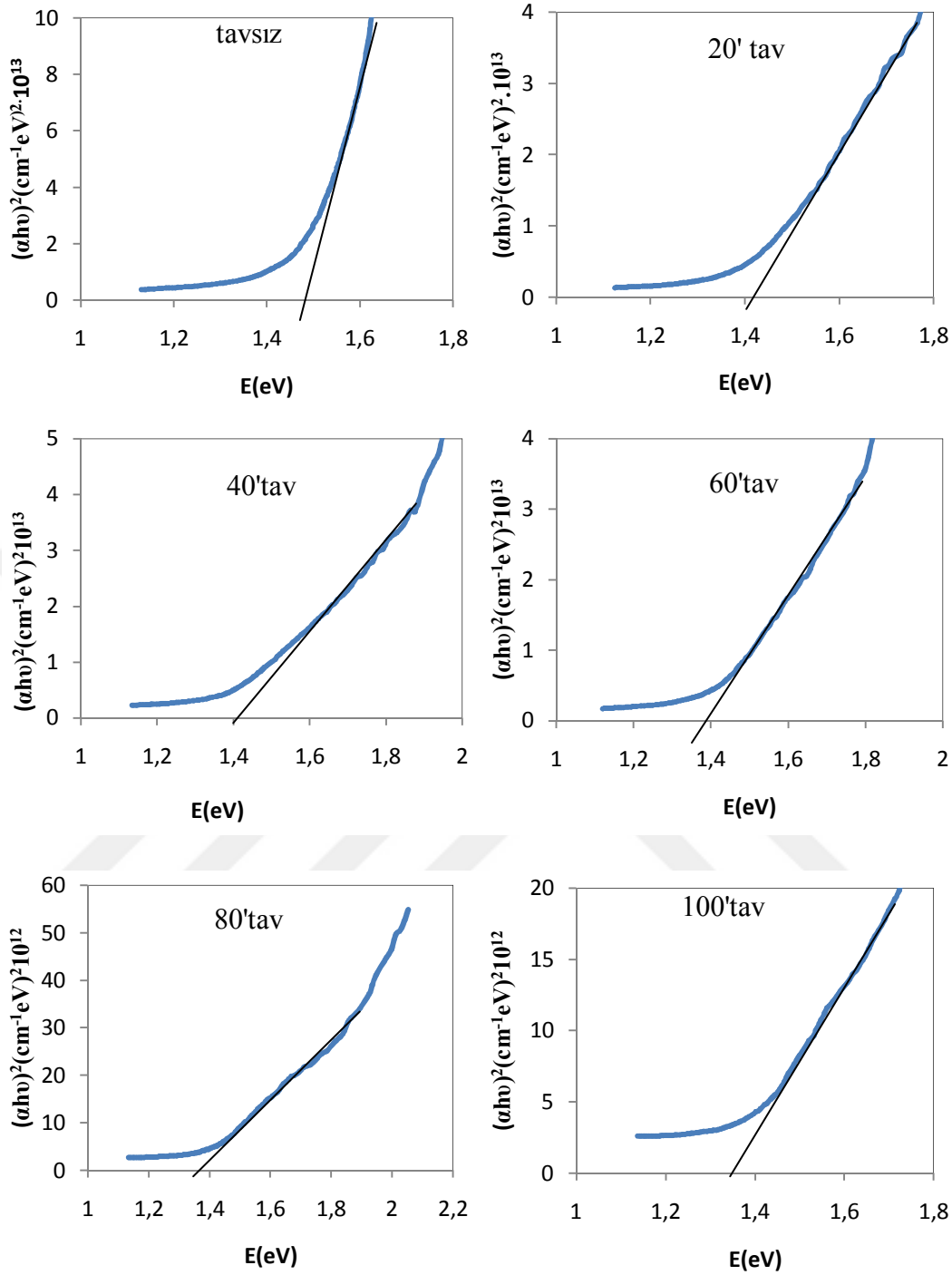
5.2.1 $CuInS_2$ İnce Filmlerine Tavlama Süresinin Ve Molaritenin Etkisi

$CuInS_2$ filmleri için 100 ml su içinde $CuCl_2$, $lnCl_3$ ve SC $(NH_2)_2$ kullanarak Cu:In:S molaritesi (1, 1, 3) olacak şekilde 0.025 M çözelti oda sıcaklığında hazırlandı. Filmlerin oluşturulacağı altlıklar 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında olup önce deterjanlı su, sonra distile su ile temizlendi. Son olarak alkol ile yıkanıp kurutuldu. Sprey oluşturmak üzere cam altlıklar 350 dereceye kadar ısıtıldı. Çözelti cam altlıklar üzerine 1/3 püskürtme/saniye hızıyla püskürtülerek $CuInS_2$ filmleri oluşturuldu. Filmler 350 ^{0}C de 20, 40, 60, 80 ve 100 dakika süre ile ayrı ayrı fırın içerisinde tavlandıktan sonra optik geçirgenlik ölçümleri yapıldı. Soğurma katsayıları bu veriler kullanılarak hesaplandı ve absorpsiyon spektrumları çizildi (Şekil 5.63). Film kalınlığı tartma yöntemi ile 1.46 µm olarak hesaplandı.

0.025M $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant değerleri sırasıyla; tavsız, 20', 40', 60', 80' ve 100' tavlama sonucu 1.480 eV, 1.420 eV, 1.400 eV, 1.382 eV, 1.378 eV ve 1.375 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.64). Tavlama süresinin artması ile filmlerin bant aralığı enerjilerinin azaldığı görüldü.

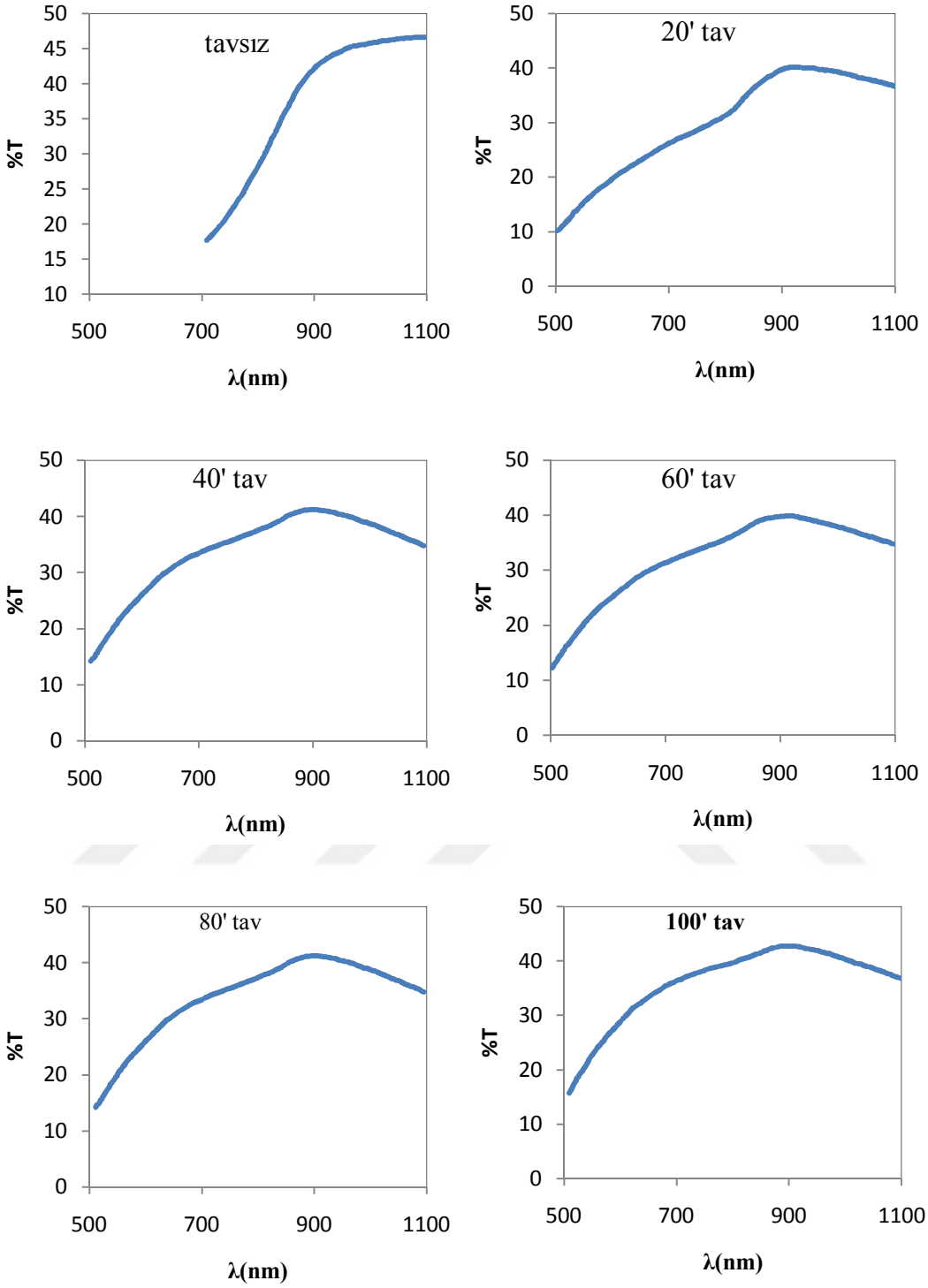


Şekil 5.63 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0.025M ve 100 mL) $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları



Şekil 5.64 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0.025M ve 100mL) $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant aralıkları

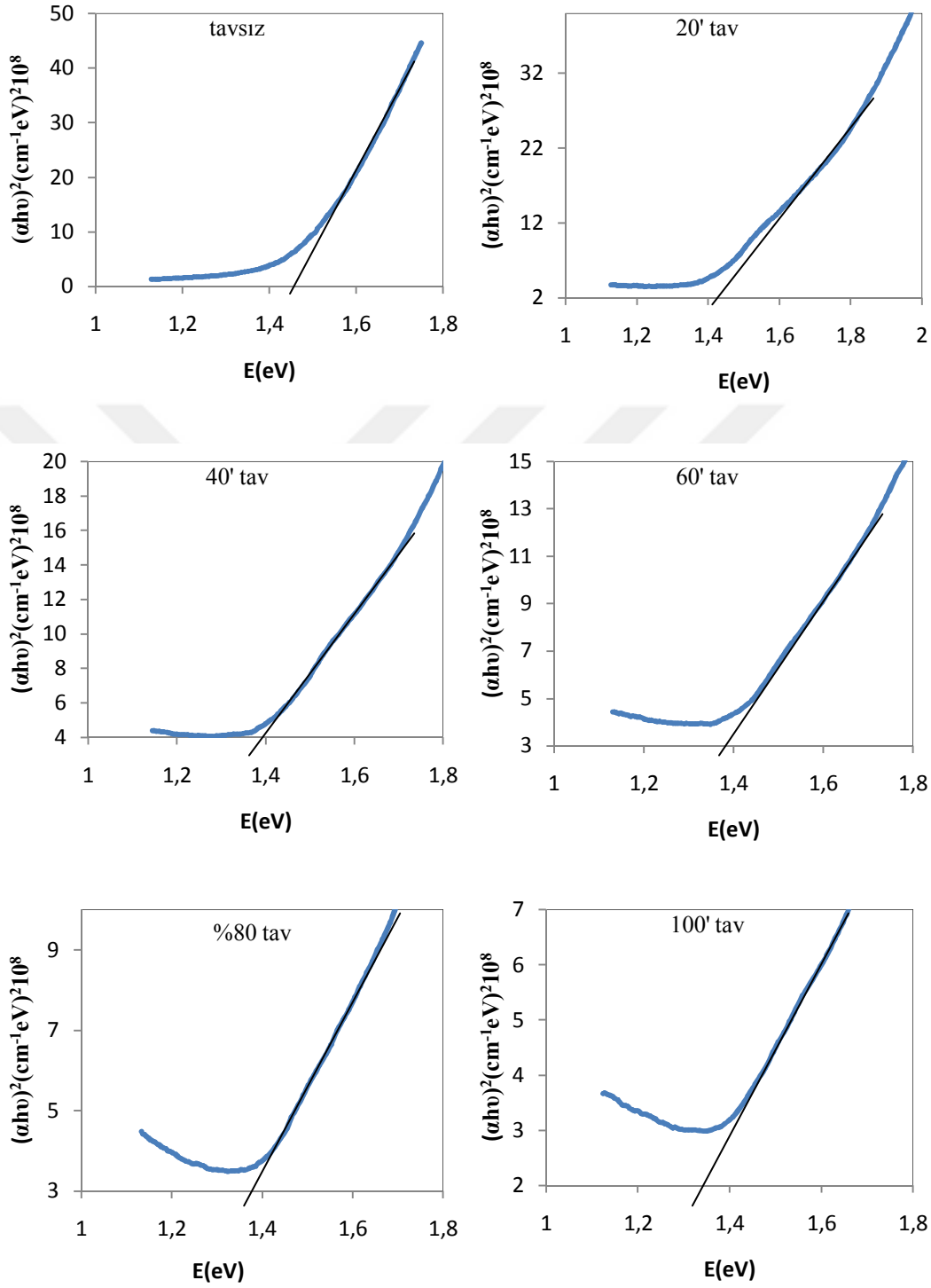
Deneyin ikinci aşamasında; 0.01M 60 mL çözelti kullanarak, aynı yöntemle, 350°C'de $CuInS_2$ filmleri elde edildi. 400C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlandıktan sonra optik özellikleri incelendi (Şekil 5.65).



Şekil 5.65 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0.01M ve 60 mL) $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

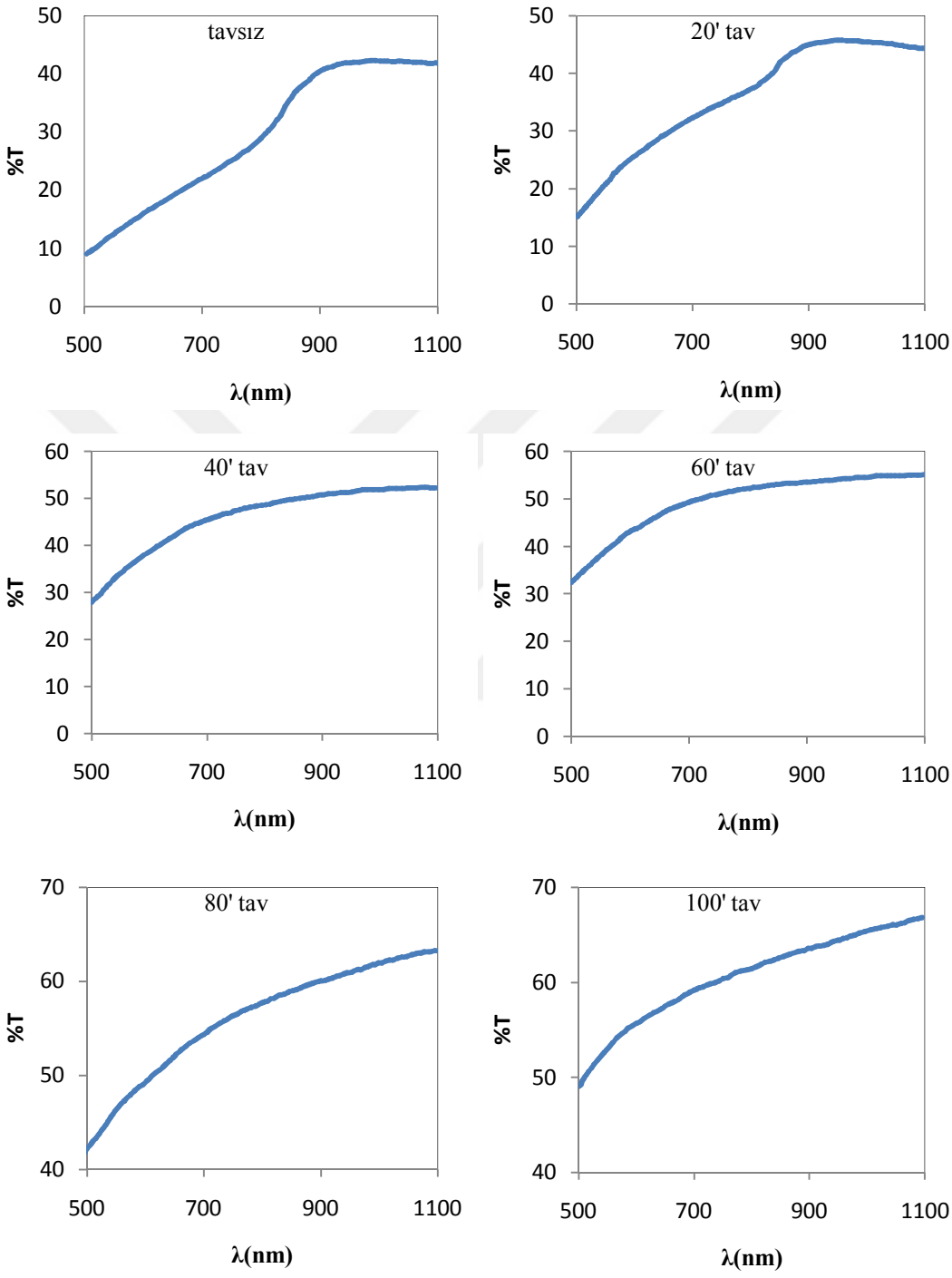
0.01 M $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant değerleri sırasıyla; tavsız, 20', 40', 60', 80' ve 100' tavlama sonucu 1.462 eV, 1.410 eV, 1.395 eV, 1.380 eV, 1.375 eV ve 1.355 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.66). Tavlama süresinin artması ile yine filmlerin bant aralığı

enerjilerinin azaldığı görülmüştür. Film kalınlığı ise yaklaşık olarak 347 nm hesaplanmıştır.



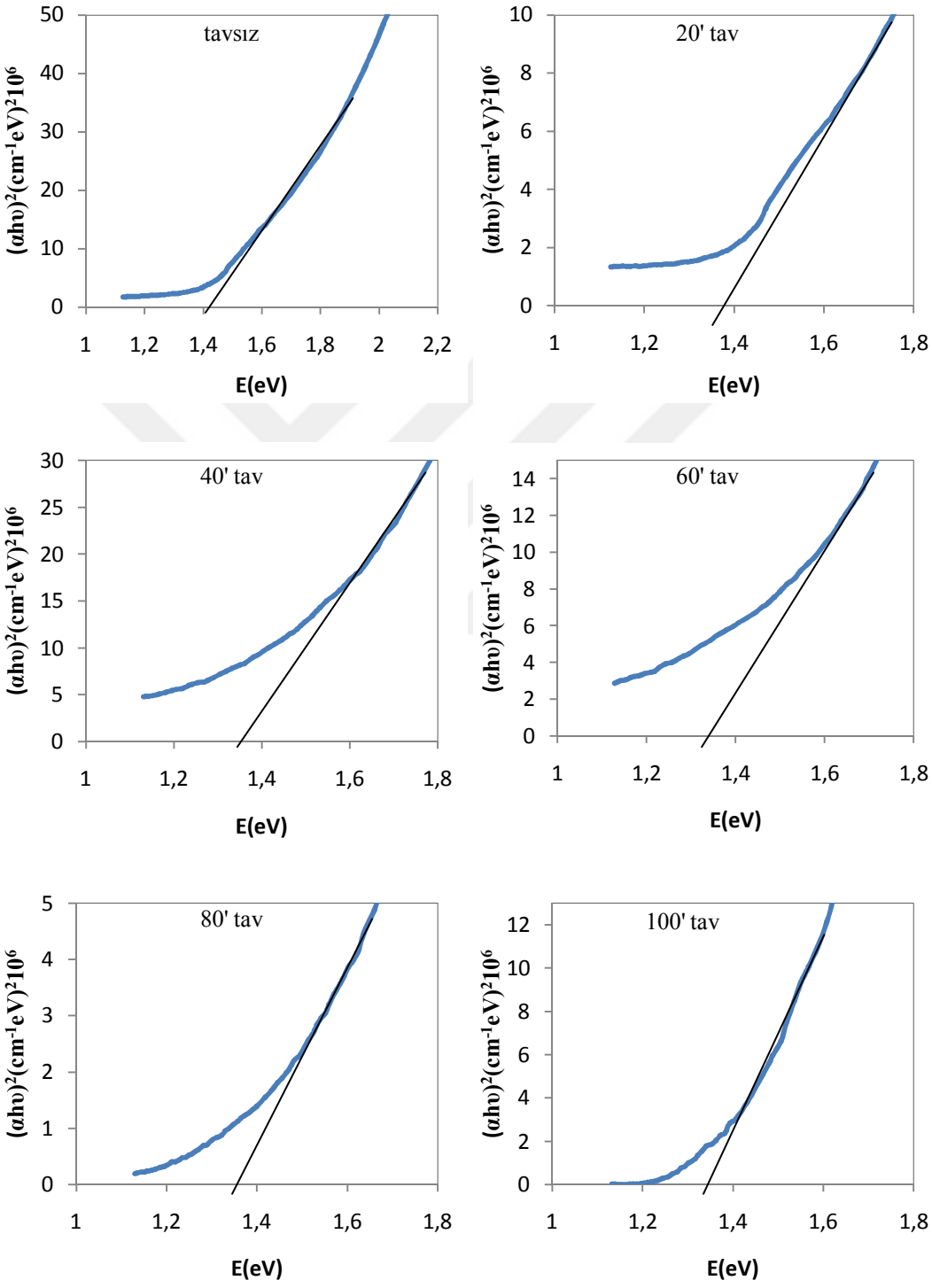
Şekil 5.66 400°C'de 20′, 40′, 60′, 80′ ve 100′ tavlanmış (0.01M ve 60mL) $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant aralıkları

Deneyin üçüncü aşamasında; 0.01M 40 mL çözelti kullanarak, yine aynı yöntemle, aynı altlık sıcaklığında $CuInS_2$ filmleri elde edildi. 400C'de 20´, 40´, 60´, 80' ve 100' tavlandıktan sonra optik özellikleri incelendi (Şekil 5.67).



Şekil 5.67 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0.01M ve 40 mL) $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

Film kalınlığı tartma yöntemi ile yaklaşık 126 nm olarak hesaplandı. Filmlerin iletim spektrumundan yararlanarak yasak bant aralıkları sırası ile tavsız, 20', 40', 60', 80' ve 100' tavlama sonucu 1,417 eV, 1,380 eV, 1,370 eV, 1,362 eV, 1,358 eV ve 1,340 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5. 68).

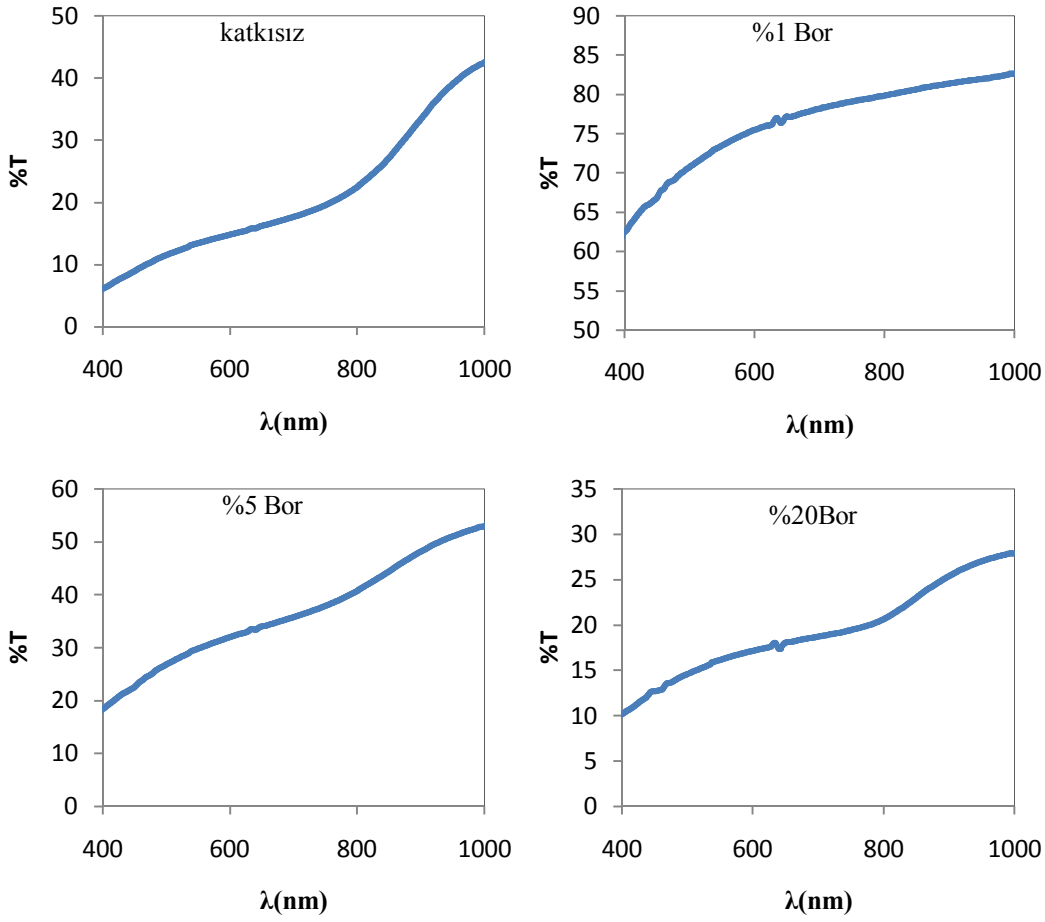


Şekil 5.68 400°C'de 20´, 40´, 60´, 80´ ve 100´ tavlanmış (0.01M ve 40mL) $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant aralıkları

Elde edilen $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant değerleri; 1. çalışmamızda 1.480 eV değerinden 1.375 eV değerine kadar % 7.1 oranında, 2. çalışmamızda 1.462 eV değerinden 1.355 eV değerine kadar % 7.3 oranında ve 3. çalışmamızda ise 1.417 eV değerinden 1.340 eV değerine kadar % 5.4 oranında azaldığı görüldü. Çalışmayı bütün olarak değerlendirdiğimizde ise yasak bant değerlerinin 1.480 eV değerinden 1.340 eV değerine kadar %9.5 oranında azaldığı görüldü.

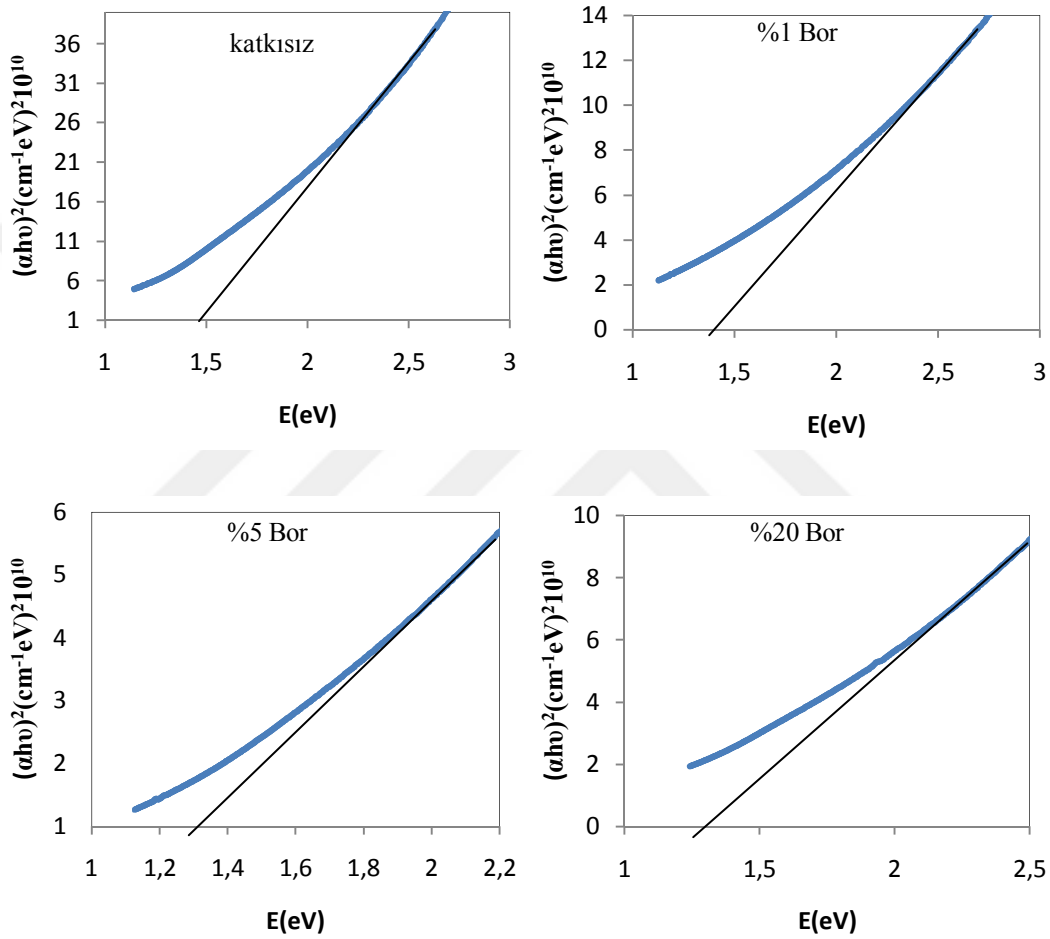
5.2.2 Bor Katkılı $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Üretimi ve Optik Karakterizasyonu

Bor katkılı $CuInS_2$ filmleri için 300 ml su içinde 2.016 g $CuCl_2$, 3.318 g $InCl_3$ ve 5.709 g SC $(NH_2)_2$ kullanarak, Cu:In:S molaritesi (1, 1, 5) olacak şekilde 0.05 M çözelti oda sıcaklığında hazırlandı. Çözeltiye bor katkısı için her 100 mL'ye sırasıyla %1, %5 ve %20 oranında borik asit eklendi. Filmlerin oluşturulacağı altlıklar 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında olup temizlik işlemi yapıldıktan sonra 350 dereceye kadar ısıtıldı.



Şekil 5.69 Bor katkısı yüzdesine göre $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlik spektrumları

Çözelti cam altlıklar üzerine 1/3 püskürtme/ saniye hızıyla püskürtülerek bor katkılı $CuInS_2$ filmleri oluşturuldu. Filmlerin optik geçirgenlik ölçümleri yapıldıktan sonra soğurma katsayıları bu veriler kullanılarak hesaplandı ve absorpsiyon eğrileri çizildi (Şekil 5.69). Bor katkılı $CuInS_2$ filmlerinin optik geçirgenlikleri değişkenlik gösterirken yasak bant aralığı değerleri ise sırası ile katkısız, %1, %5, % 20 oranında bor katkılı iken 1.49 eV, 1.37eV, 1.30eV ve 1.26 eV olarak hesaplandı (Şekil 5.70).



Şekil 5.70 Bor katkısı miktarına göre $CuInS_2$ filmlerinin optik soğurma spektrumları

5.2.3 $CuInS_2$ ince filmleri Üzerinde Sülfür Miktarı ve KCN Uygulamanın Etkisi

5.2.3.1 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Tavlama ve Sülfür Miktarı Değişimine göre XRF Sonuçları

Bu çalışmamızda $CuInS_2$ ince filmleri sprey piroliz yöntemi ile 350 ^oC altlık sıcaklığında oluşturuldu. Filmlerin iletim spektrumu ve bant aralığı enerjilerinden elde edilen

absorpsiyon spektrumları aracılığıyla filmlerin optik özellikleri analiz edildi Elektrik dirençleri iki ve dört prob teknikleri ile ölçüldü. XRF pik yoğunlukları S ve örnekler miktarına göre değerlendirildi ve örnekler üzerindeki KCN etkileri incelendi.

$CuInS_2$ filmleri için 100 ml su içinde $CuCl_2$, $lnCl_3$ ve SC $(NH_2)_2$ kullanarak Cu:In:S molaritesi (1: 1: 1), (1: 1: 3) ve (1: 1 : 5) olacak şekilde 0.05 M çözelti oda sıcaklığında hazırlandı.

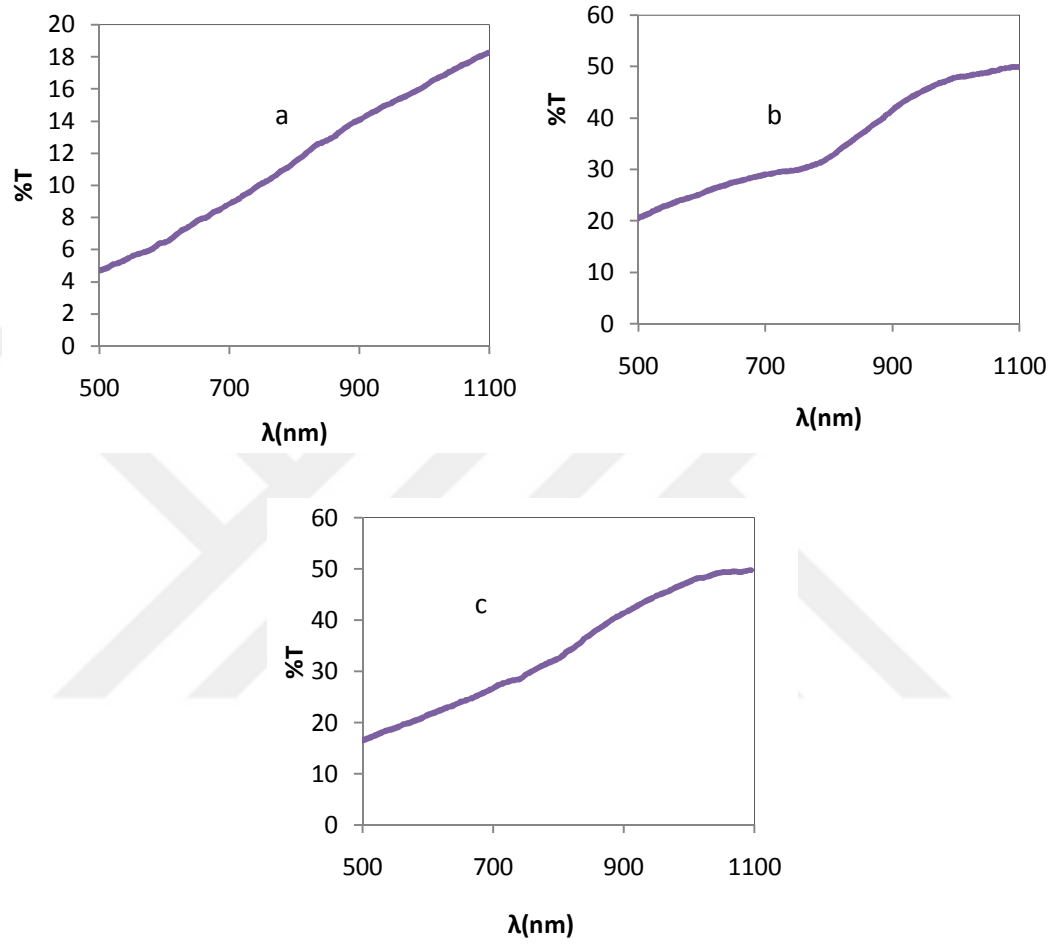
Filmlerin oluşturulacağı altlıklar 26 mm×15 mm×2 mm ebatlarında olup önce deterjanlı su, sonra distile su ile temizlendi. Son olarak alkol ile yıkanıp kurutuldu. Sprey oluşturmak üzere cam altlıklar 350 dereceye kadar ısıtıldı. $CuInS_2$ filmlerinin tranmission spektrumları uv-görünür spektrometre ile alındı. Soğurma katsayıları bu veriler kullanılarak hesaplandı ve soğurma spektrumları çizildi. 350 ° C'de tavlanmış numunelerin, tavlama sonrasında XRF pik şiddetleri çok değişmediği görülmüştür (Çizelge 5. 4).

Çizelge 5.4 $CuInS_2$ İnce Filmlerinde S konsantrasyonunun tavlama ile değişimi

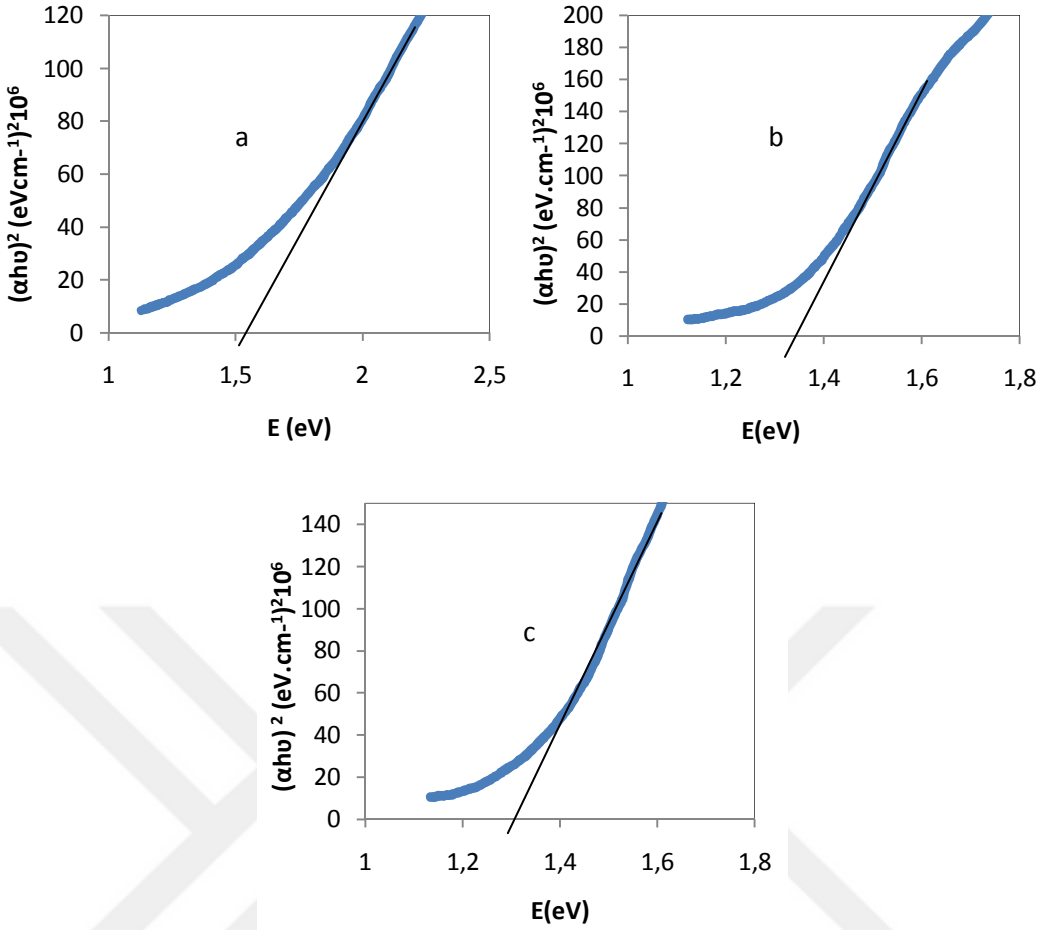
Cu/In:In/In:S/In	Tavlamadan önce	Tavlamadan sonra (450^0C'de 30 dakika)
Çözeltideki kütle oranları	1:1:1	1:1:1
XRF sonucu	1,1:1:2,2	1,6:1:1,9
Çözeltideki kütle oranları	1:1:3	1:1:3
XRF sonucu	1,6:1:4,5	1,8:1:2,5
Çözeltideki kütle oranları	1:1:5	1:1:5
XRF sonucu	0.6:1:7	0.6:1:5,5

5.2.3.2 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Sülfür Miktarı Değişimine Göre Optik Karakterizasyonu

Üretilen filmlerin optik geçirgenlikleri sülfür miktarı artışı ile artış göstermiş (Şekil 5.71), yasak bant aralığı enerjileri ise Cu:In:S oranı (1:1:1), (1:1:3) ve (1:1:5).olacak şekilde sırasıyla 1.51 eV , 1.35 eV , 1.30 eV olarak hesaplanmıştır (Şekil 5.72).



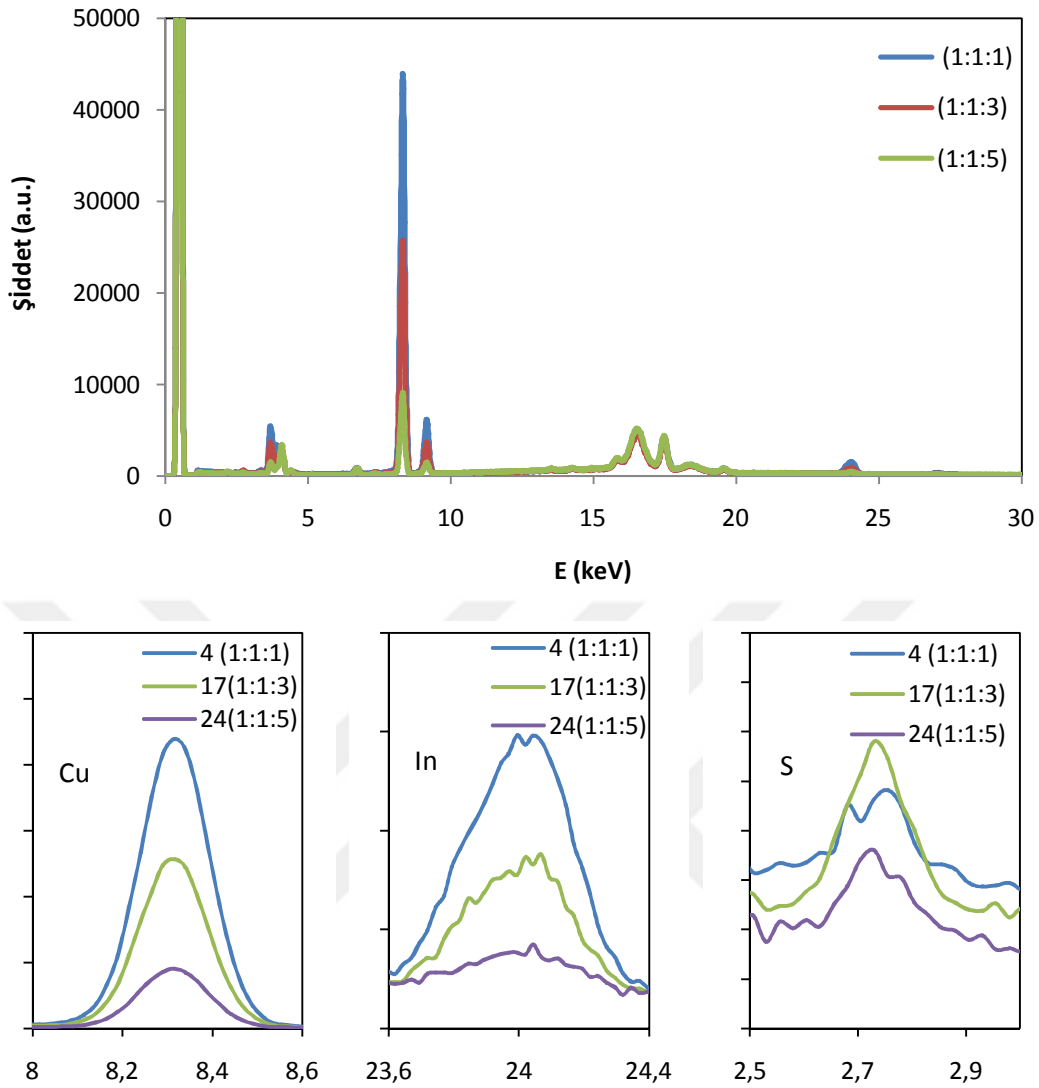
Şekil 5.71 Filmlerin optik geçirgenlikleri Cu:In:S : a)(1:1:1), b) (1:1:3) and c)(1:1:5)



Şekil 5.72 Filmlerin yasak bant aralıkları Cu:In:S a)(1:1:1), b) (1:1:3) and c)(1:1:5)

5.2.3.3 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Sülfür Miktarı Değişimine Göre Yapısal Karakterizasyonu

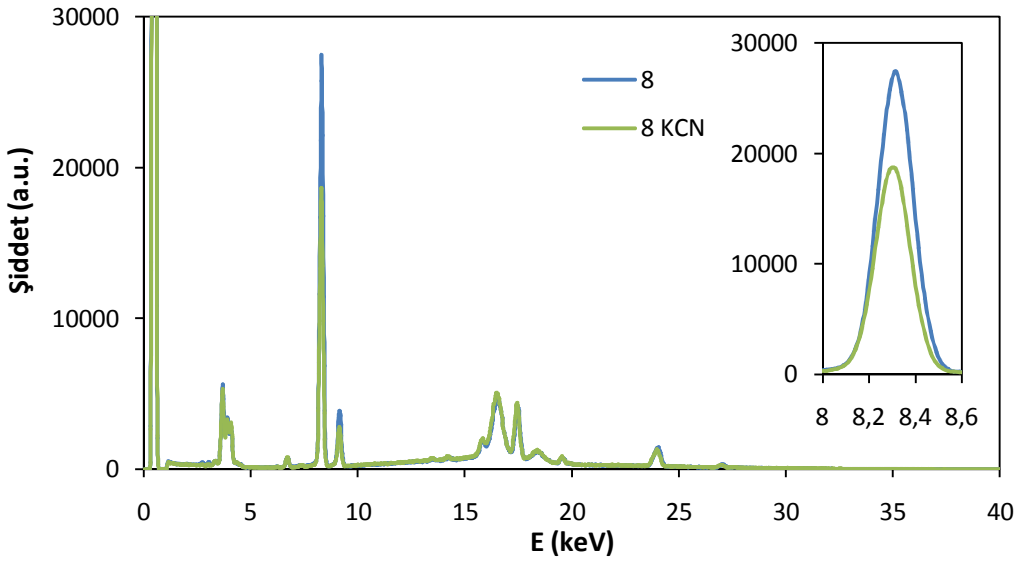
Çözeltide Cu: In: S kütle oranı S miktarının artmasıyla azaldığı gözlendi. KCN etkisini incelemek için % 1 lik sulu çözeltisi hazırlandı ve örnekler çözelti içinde 5 dakika bekletildikten sonra, distile su ile temizlendi.



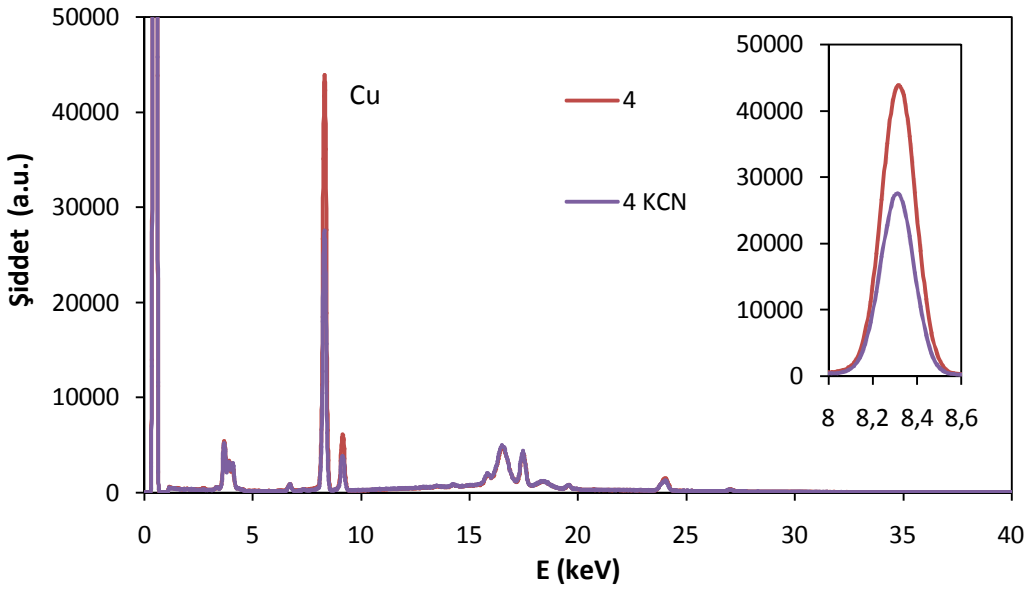
Şekil 5.73 Sülfür miktarına bağlı XRF pik şiddetleri

5.2.3.4 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Tavlama ve KCN Etkisine Göre Yapısal Karakterizasyonu

KCN, bakır pik yoğunluğunu tavlanmamış örneklerde % 30 oranında azaltmıştır. KCN, bakır pik yoğunluğu 30 dakika boyunca 450 ° C tavlı örneklerde % 35 oranında azalmış, KCN, bakır yüzeyinde filmi kaldırmış Cu_2S tortusudur. XRF sonuçları da bunu desteklemektedir (Şekil 5.74, 75).



Şekil 5.74 Tavlanmamış örnekler üzerinde KCN etkisi



Şekil 5.75 Tavlanmış örnekler üzerinde KCN etkisi

5.2.3.5 $CuInS_2$ İnce Filmlerinin Tavlama ve KCN Etkisine Göre Elektriksel Karakterizasyonu

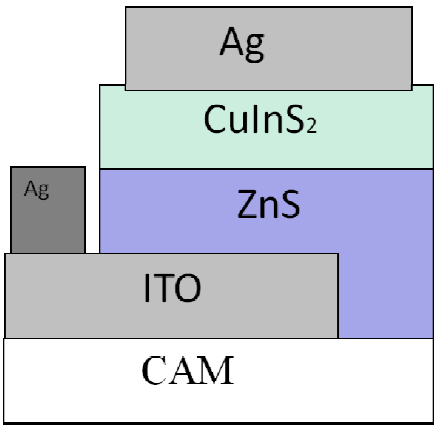
KCN uygulamaları ile direnç değer artışı yüzeyden C_2S kaldırılması sonucu olmuştur. XRF ölçümleri, örneklerin Cu piki yoğunluğunun KCN aşınması ile azaldığını göstermiştir. Bu olay KCN aşınmasının örneklerden bir miktar Cu alınmasına yol açmış yani Cu konsantrasyonunun düşmesi, film dirençlerinin artmasıyla sonuçlanmıştır (Çizelge 5. 5).

Çizelge 5.5 $CuInS_2$ İnce Filmlerinde KCN ve tavlamanın direnç üzerindeki etkisi

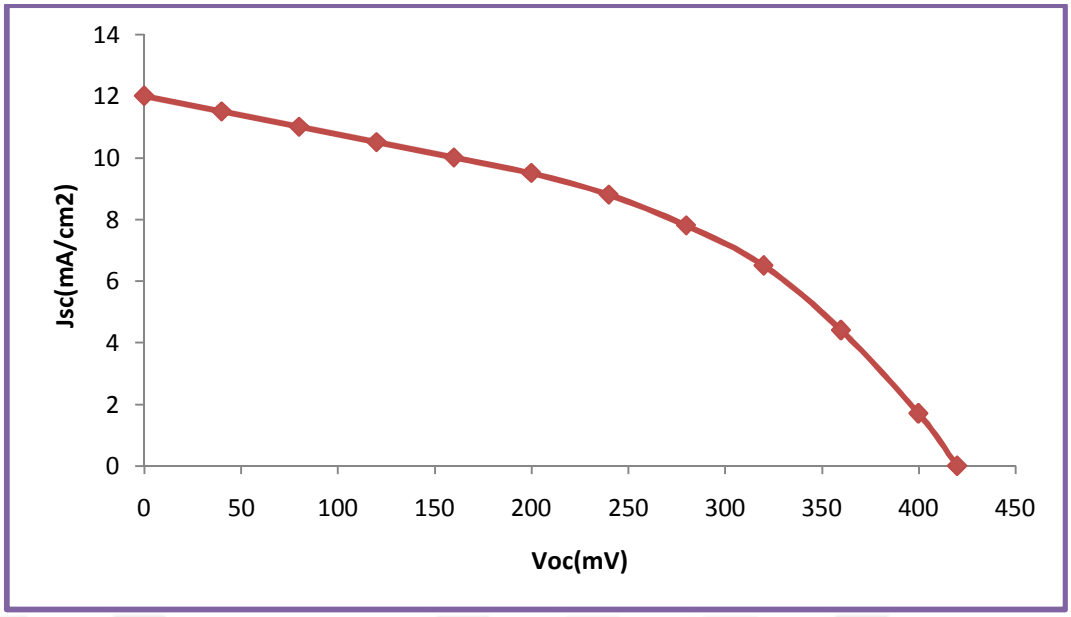
	Tavlanmamış örnekler		Tavlanmış örnekler (450^oC 30 min)	
		KCN etkili		KCN etkili
Cu:In:S: çözeltideki kütle oranı	Rs (ohm)	Rs (ohm)	Rs (ohm)	Rs (ohm)
1:1:1	$1.42x10^7$	$1.42\ x10^8$	$8.6\ x10^8$	$2.15x10^9$
1:1:3	$2.15x10^5$	$4.3\ x10^5$	$8.6\ x10^2$	$4.3\ x10^4$
1:1:5	$8.6x10^7$	$2.15\ x10^7$	$2.15x10^6$	-

5.3 ZnS/$CuInS_2$ Güneş Pilinin I-V Karakterizasyonu

Çalışmamızın bu aşamasında ilk olarak, güneş pilinin pencere melzemesi olan ZnS ince filmini elde etmek için 0.05M 500mL ZnS çözeltisi oda sıcaklığında oluşturulmuştur. ZnS ince filmleri 20 mm×15 mm×1 mm ebatlarında ito altlıklar üzerine, 400 ^oC de kimyasal püskürtme yöntemi ile kaplanmış, daha sonra ZnS ince filmleri 350 ^0C de yarım saat tavlanmıştır. Tavlanmış ZnS filmlerinin bir bölümü kapatıldıktan sonra üzeri elektron taşıyıcı tabaka olan $CuInS_2$ ile yine sprey piroliz yöntemi ile kaplanmış ve gümüş yardımı ile kontak alınarak ZnS - $CuInS_2$ güneş pili oluşturulmuştur (Şekil 5.76).



Şekil 5.76 ZnS/ $CuInS_2$ Güneş pili şeması



Şekil 5.77 Işık altında ZnS-$CuInS_2$ güneş pilinin J-V karakteristiği

Güneş pili parametreleri ölçüldükten sonra (Şekil 5.77) denklem 2.8 yardımı ile pilin verimi yaklaşık % 2.2 olarak hesaplanmıştır (Çizelge 5. 6).

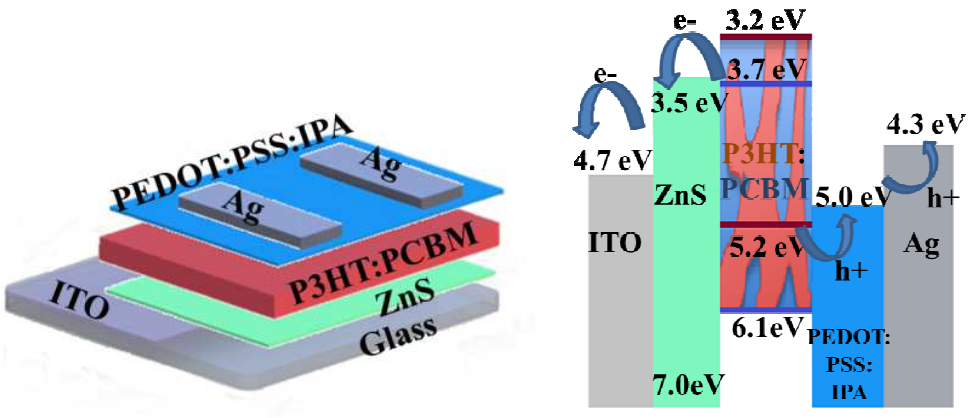
Çizelge 5. 6 ZnS/$CuInS_2$ Güneş Pili parametreleri

Voc	420 mV
Jsc	12 mA/cm2
FF	0.44
Verim %	2.2

5.4 Fotoaktif Tabaka olarak ZnS kullanılan Tersine Çevrilmiş Hibrit Güneş Piline Ait Sonuçlar

Bu çalışmada, İTO / ZnS / P3HT:PCBM / PEDOT:PSS:IPA / Ag yapısında, elektron taşıyıcı tabaka olarak, ZnS sprey piroliz yöntemi ile hazırlanıp üzerine aktif tabaka olarak P3HT.PCBM dönel kaplama yöntemi ile kaplanıp, hole (deşik) taşıyan tabaka olarak PEDOT:PSS:IPA kaplanıp, üst kontak olarak Ag kaplanarak tersine çevrilmiş organik güneş pilleri üretildi (Şekil 1). Farklı sıcaklıklarda tavlanmış ZnS filmlerinin optik ve yapısal özellikleri ayrıntılı olarak incelenmiş, tavlama sıcaklığı ve cihazların verimliliği üzerinde ZnS filmlerinin kalınlıklarının etkileri araştırılmıştır.

Altlık olarak 120 nm kalınlığında Indiyum tin oksit (İTO) kaplanmış ve direnci 12 ohm/square olan camlar kullanıldı. 1.5 x 1.5 cm^2 boyutlarındaki İTO'nun üçte biri (HNO_3: HCl H_2O) asit karışımı ile aşındırma yoluyla kaldırıldı ve daha sonra alt-tabakalar sırasıyla, 20 dakika boyunca bir Helmanex ultrasonik banyo damıtılmış su, aseton ve izopropanol içinde temizlendi. ZnS ince filmleri, çinko asetatın sulu çözeltisi karışımı kullanılarak püskürtme piroliz tekniği ile İTO ve cam yüzeylerde çökelmiş (0.05M Zn $(O_2CCH_3)_2$) ve tiyoüre (0.0125M CS $(NH_2)_2$) damıtılmış su içinde. ön-madde çözeltisi altlıklar üzerine püskürtüldü,



a b

Şekil 5. 78 (a) Pilin şematik görünümü ve cam / İTO / ZnS / P3HT PCBM / PEDOT: PSS: IPA / Ag yapısı. (b) enerji seviyesi diyagramı:

25 dakika süre ile 300 ^oC tutuldu ve çözelti akış hızı 2 ml / min sabitlendi. Daha sonra depolanan ZnS ince filmleri termal fırınlarda atmosferik şartlar altında 1 saat boyunca

farklı sıcaklıklarda tavlandı. Çinko asetat ve tiyoürenin mol konsantrasyonu, eşit molarite miktarı ile dört kez azaltıldı ve bu çözeltilerin miktarları ZnS filmlerin kalınlıkları azaltılması için iki kat azaltıldı. ZnS filmleri; aktif tabaka olarak kullanılan klorobenzen, 1 ml (CB) 1:0.55 ağırlık oranları ile P3HT: PCBM karışımı ile çevre koşullarında kaplandı. PEDOT:PSS, CleviosHeraeus Co, poli (3,4-etilendioksitiyofen) poli (stiren sülfonat), 800 rpm'de, 0.45 µm Whatman filtresi 01:20 hacim oranlarında izopropanol ile seyreltildi.

Aktif tabaka üzerine 800 rpm, 30 sn spin yoluyla kaplanmış ve atmosferik koşullar altında 3 dakika boyunca 120 °C sıcaklıkta fırında tavlanmıştır. Filmlerin üzerinde yer alan Gümüş (Ag), elektrot termal depozisyon kontrol cihazı tarafından kontrol edilen 100 nm kalınlığında 5.0 a / sn vakum odasında (10^{-5}mbar) buharlaştırıldı. Hibrid güneş pili; ITO/ZnS/P3HT:PCBM/PEDOT:PSS:IPA/Ag şeklinde tasarlandı ve ZnS pencere malzemesinin tavlama sıcaklığı ve kalınlığına bağlı olarak fotovoltaik özellikleri incelendi.

5.4.1 Farklı Sıcaklıklarda Tavlanmış ZnS Fotoaktif Tabakaya Sahip Tersine Çevrilmiş Pillerin Elektriksel Karakterizasyonu

IPA / Ag ve PCBM / PEDOT: PSS İTO / ZnS / P3HT şeklinde organik fotovoltaik ters yapı olarak tasarlanmıştır. Fotovoltaik parameter olan kısa devre akım yoğunluğu Jsc (mA/cm^2) olarak belirlenmiştir.

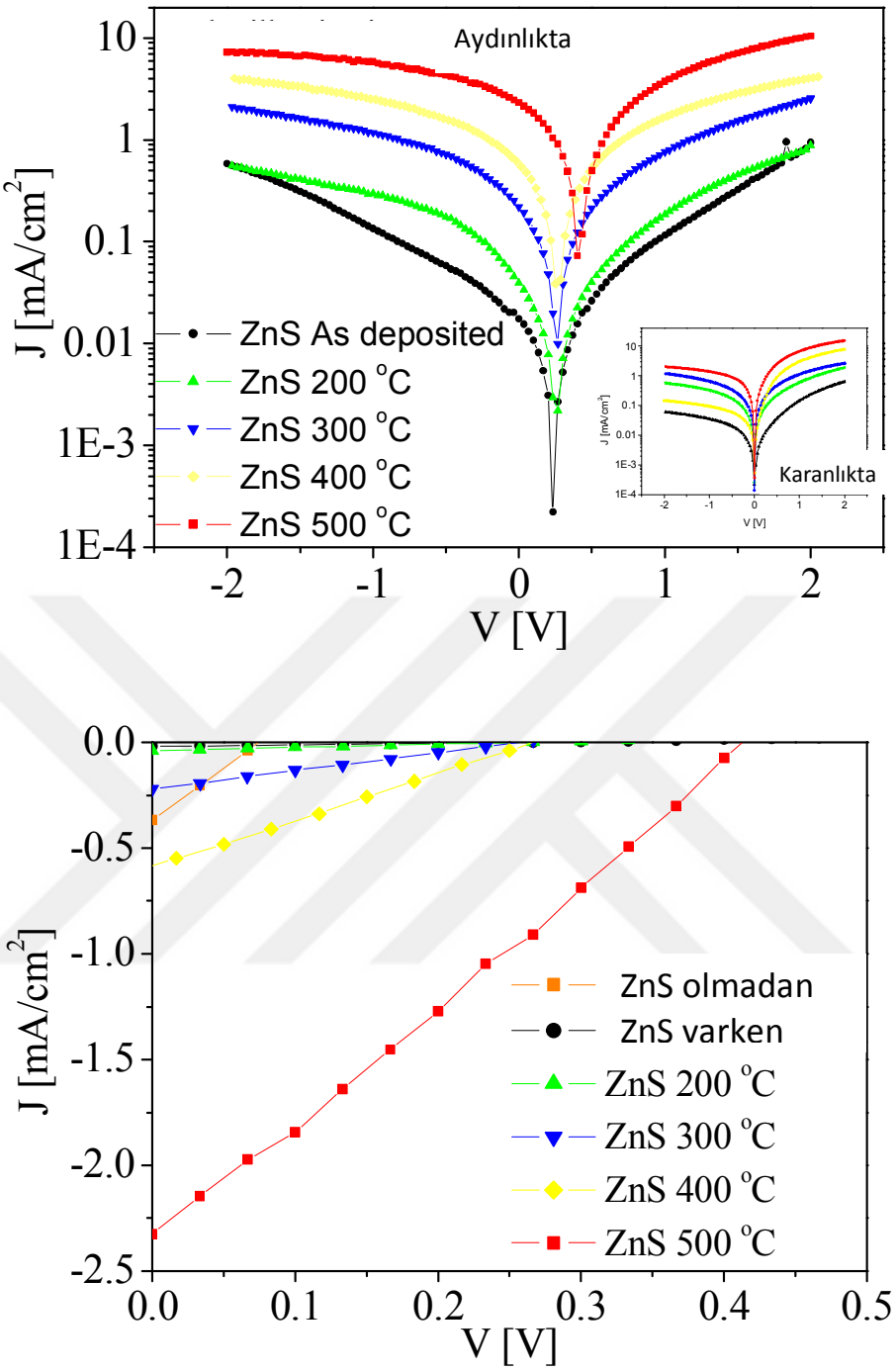
Ters yapılandırılmış hibrit güneş pillerinin foton-akım dönüşüm verimliliği (IPCE) spektrumları New Port Kuantum Verimliliği Sistemleri kullanılarak elde edilmiştir. Teorik kısa devre akımı yoğunluğu (Jipce) ile IPCE spektrumları kullanılarak hesaplanmıştır

Farklı sıcaklıklarda tavlanmış, bir elektron taşıma katmanı olarak ve ZnS olmadan ters üretilmiş pillerin fotovoltaik performansları incelenmiş, aydınlatma altında bu pillerin akım yoğunluğu, gerilim özellikleri (Şekil 5.78) gösterilmiştir. Bu pillerin fotovoltaik parametreleri; seri direnç (Rs) ve akım yoğunluğu-gerilim eğrileri, paralel direnci (Rsh) Voc, Jsc, FF, PCE ve parazit dirençler olarak Çizelge 5. 7 'de gösterilmiştir.

ZnS ince filmi, referans cihazına kıyasla delik engelleme özelliklerine sahip elektron taşıma katmanı, açık devre gerilimi ve fill faktörü gibi cihazın fotovoltaik performansları ve kısa devre akım yoğunluğu ile enerji dönüşüm verimliliği gerilemiştir. Yüksek dirençli tavlanmamış ZnS ince filmi (2.21 $10^{11}\Omega$ / metrekare), kısmen amorf yapı ve aynı zamanda pürüzlü yüzey morfolojisi ile tersine çevrilmiş pilde düşük foto akımlarına yol açtı. Ayrıca, ZnS ince filmlerin tavlama sıcaklıkları 200 °C den 500 °C ye artırılmış, pillerin verimleri ise Jsc' nin 0.018 den 2.33 mA / cm^2 'ye ve Voc'nin 0.23 V.dan 0.41 V'a artması ile önemli ölçüde % 0.254 kadar artmıştır. Seri dirençleri ve cihazların şönt dirençleri tavlama sıcaklığı arttıkça önemli ölçüde azalmıştır.

Çizelge 5. 7 ZnS ince filmler olmayan tersine çevrilmiş pillerin ve ZnS depolandıktan sonraki farklı tavlama sıcaklıklarına göre fotovoltaik parametreleri

	ZnS yok	**Tavsız**	**200 °C Tavlanmış**	**300 °C Tavlanmış**	**400 °C Tavlanmış**	**500 °C Tavlanmış**
Eg (eV)		3.35	3.35	3.5	3.55	3.30
a(cubic) (nm)		-	0.587	0.589	0.591	0.591
D (nm)		-	27	52	76	153
Voc (mV)	100	230	250	250	270	410
Jsc (mA/cm2)	0.35	0.018	0.04	0.22	0.58	2.33
FF	0.19	0.26	0.23	0.26	0.25	0.27
PCE (%)	0.007	0.001	0.002	0.014	0.039	0.254
Rs (kΩcm2)	0.204	11.35	6.552	1.153	0.444	0.168
Rsh (kΩcm2)	0.192	17.381	6.163	1.070	0.472	0.204



Şekil 5. 79 ZnS ara tabaka olmayan, karanlıkta ve (100 mW / cm^2 de simüle AM1.5G) aydınlatma altında farklı sıcaklıklarda tavlanmış tersine çevrilmiş pillerin akım yoğunluğu-gerilim grafikleri.

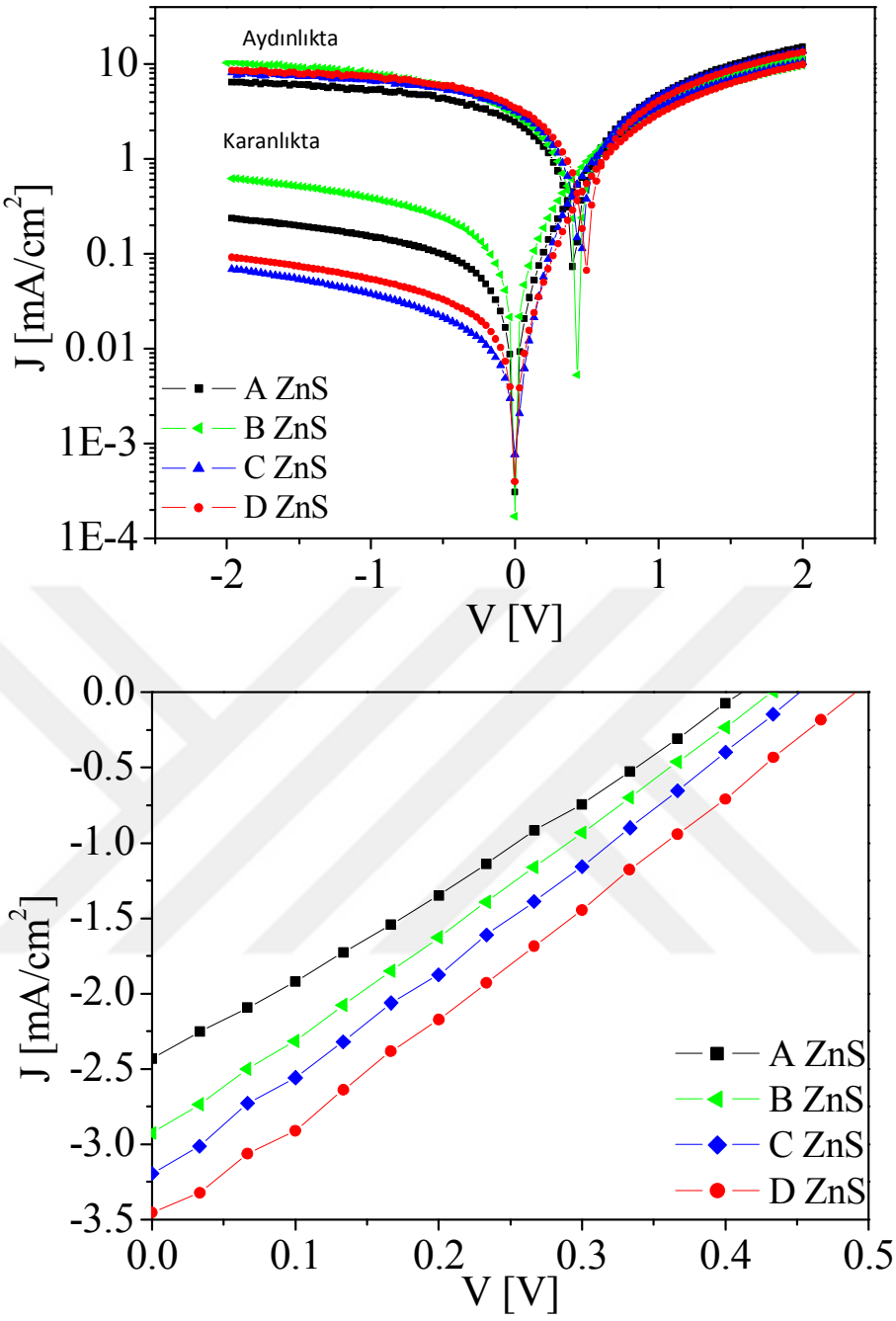
Tersine çevrilmiş pillerin fotovoltaik performansları geliştirme, artan ısıl işlemler için ZnS ara tabakanın geliştirilmiş elektron taşıma özelliğine sahip olmalıdır.

5.4.2 Farklı Kalınlıklarda Oluşturulmuş ZnS Fotoaktif Tabakaya Sahip Tersine Çevrilmiş Pillerin Elektriksel Karakterizasyonu

500 ^{o}C'de 1h tavlanmış ZnS elektron taşıma tabakalarının kalınlığının tersine çevrilmiş pillerin performansları üzerindeki etkileri incelenmiştir. 476, 322, 243 ve 135 nm kalınlığında ZnS ince filmler ile hazırlanan ters tip organik güneş pillerinin akım yoğunluğu-gerilim karakteristiklerini göstermektedir. Bu pillerin Fotovoltaik parametreleri tespit edilmiş ve Çizelge 5. 8 'de gösterilmiştir. Çizelge 5. 7 ve Şekil 5.8' de görüldüğü gibi, bu tersine çevrilmiş pillerin güç dönüşüm verimliliği, kısa devre akımı yoğunluğunun ve açık devre geriliminin artması ve ZnS ara tabakanın kalınlığı azalması ile artmaktadır.

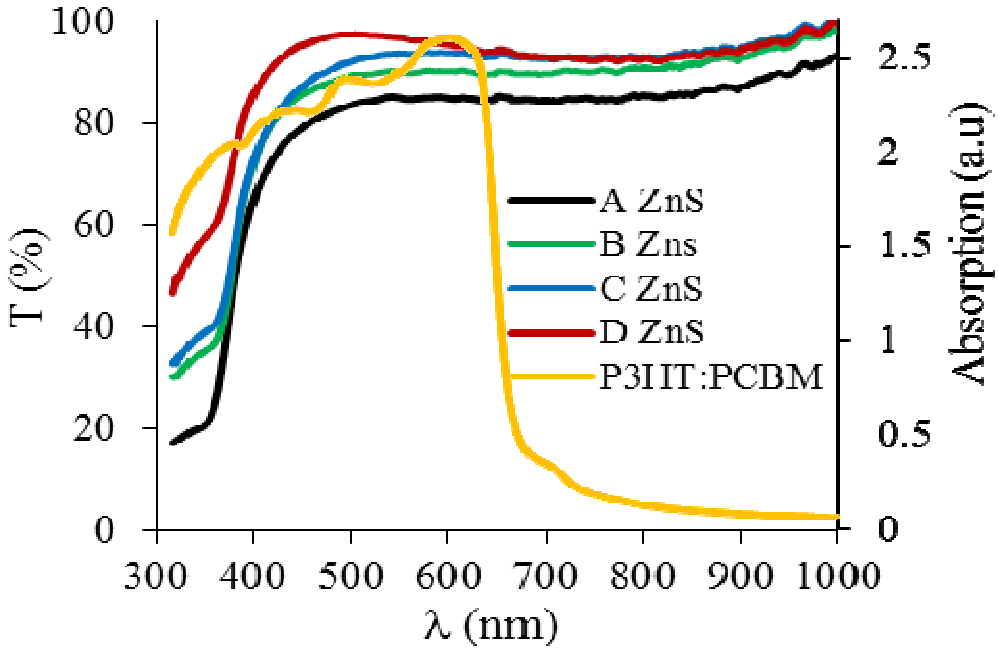
Çizelge 5. 8 Farklı kalınlıklarda ZnS katmanı kullanılarak oluşturulan tersine çevrilmiş pillerin fotovoltaik parametreleri.

	AZnS 476 nm	BZnS 322 nm	CZnS 243 nm	DZnS 135 nm
Voc (mV)	410	430	450	490
Jsc (mA/cm^2)	2.43	2.93	3.19	3.45
FF	0.27	0.26	0.26	0.27
PCE (%)	0.27	0.33	0.38	0.45
J_{IPCE} (mA/cm^2)	2.14	2.67	2.93	3.23
Rs (kΩcm^2)	0.149	0.142	0.131	0.130
Rsh (kΩcm^2)	0.204	0.163	0.160	0.158



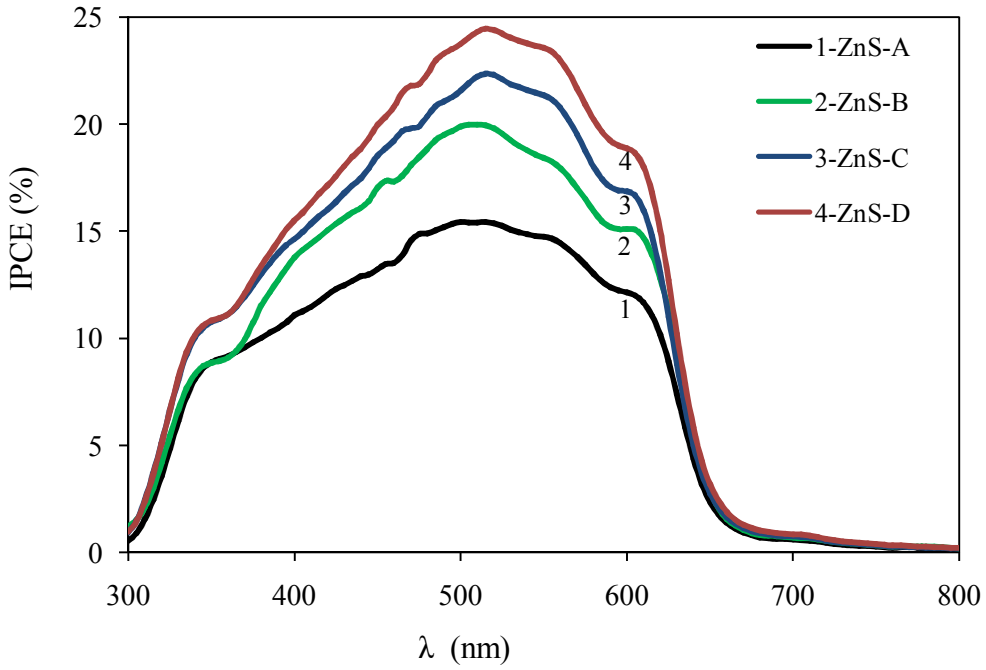
Şekil 5.80 Karanlıkta ve 100 mW / cm^2 simüle AM1.5G aydınlatma altında, farklı kalınlıklarda olan ZnS ara tabaka kullanılarak tersine çevrilmiş pillerin akım yoğunluğu-gerilim grafikleri.

Sonuçlar tersine çevrilmiş pillerin verimliliğinin ZnS ara tabakanın kalınlığına göre önemli ölçüde değişeceğini göstermektedir. Şekil 5.81' de gösterildiği gibi, ZnS'in optik geçirgenliği, ince katmanın 300-650 nm aralığında arttıkça, ZnS ara tabakanın kalınlığının azalması gibi ışık geçiren birinci tabaka olarak tersine çevrilmiş pillerin performansında önemli bir rol oynamıştır.



Şekil 5.81 farklı kalınlıklarda (A, B, C ve D) ZnS filmlerin absorpsiyon spektrumları ile (P3HT: PCBM) 'in optik iletim spektrumu

Olay foton-akım dönüşüm verimi (IPCE), belirli bir dalga boyunda bir monokromatik ışıkla oluşturulan harici devre fotoğrafı toplanan şarj sayısı oranı olarak tanımlanır. Farklı ZnS kalınlıklarda tersine çevrilmiş pillerin IPCE spektrumu ve IPCE değerleri kullanılarak hesaplanan, bu pillerin, aynı zamanda Jsc değerleri Çizelge 5. 7 de gösterilmiştir. Bu sonuçlar ZnS ara tabakasının yük biriktirdiğini ve aktif tabakada elektronları bloke ettiğini göstermektedir (Şekil 5.82).



Şekil 5.82 Farklı kalınlıklarda ZnS ara tabaka kullanılarak oluşturulan tersine çevrilmiş pillerin IPCE spektrumları

Tersine çevrilmiş pillerde elde edilen en iyi performans tavlı ve 135 nm kalınlığındaki ZnS ince filmi kullanıldığında yaklaşık % 0.45 idi. Sonuçlar tersine çevrilmiş pillerin fotovoltaik performanslarının tavlama sıcaklığına ve ZnS ara tabakanın kalınlığına önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir.

BÖLÜM 6

SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında; güneş pili tasarımında kullanılan malzemelerin pilin verimini doğrudan etkilediği için özellikle inorganik güneş pili yapısında bulunan pencere malzemesi olarak adlandırılan ZnS ince filmlerinin optik, elektriksel, yapısal ve morfolojik özellikleri üzerinde katkı, tavlama ve çözelti molaritesi değişiminin etkisi incelenmiştir. Cihaz performansını iyileştirecek olan en uygun parametreler belirlenmeye çalışılmıştır.

Deneysel çalışmalarda ilk olarak film kalınlığı ve tavlamanın ZnS filmleri üzerinde etkisi incelenmiş, örnekler üzerinde kalınlık artışı ile ZnS ince filmlerinin yasak band enerjilerinin arttıığı ve tavlama ile azaldığı görülmüştür (Çizelge 6.1).

Çizelge 6.1 ZnS ince filmlerinin kalınlık ve tavlamaya bağlı bant aralığı değerleri

Film kalınlığı (μm)	1	2	3	4
Eg (eV) Tavlanmamış	3.69	3.74	3.78	3.81
Eg (eV) Tavlanmış	3.65	3.58	3.22	3.20

ZnS filmlerinin kalınlığı arttıkça band aralıklarndaki artış H. REZAGHOLIPOUR DIZAJI ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalarla uyum içerisindedir [97].

Deneysel çalışmaların ikinci aşamasında yine 400 ^{0}C altlık sıcaklığında üretilen ZnS ince filmleri sırası ile 250 ^{0}C, 300 ^{0}C ve 350 ^{0}C de 20'şer dakika tavlandıktan sonra optik geçirgenlik ölçümleri yapılmış, absorpsiyon spektrumları çizilerek filmlerin bant aralığı enerjileri hesaplanmıştır. Tavlama sıcaklığı artışı ile bant aralığı değerlerinin 3.77eV ile 3.55 eV aralığında değiştiği görülmüştür. Aynı özellikte oluşturulan ve 350 ^{0}C de sırası 20, 40 ve 60 dakika süre ile ayrı ayrı tavlanan ZnS ince filmlerinin bant aralığı değerlerinin tavlama süresi artışı ile azaldığı görülmüştür (Çizelge 6. 2).

Çizelge 6. 2 ZnS ince filmlerinin yasak bant aralığına tavlama süresinin etkisi

Tavlama süresi	Tavlanmamış	20 dakika	40 dakika	60 dakika
Eg (eV)	3.57	3.52	3.45	3.40

Deneysel çalışmaların devamında 300 °C altlık sıcaklığında sırası ile 0,05M, 0,025M, 0,0125M ve 0,00625M ZnS ince filmleri üretildi. 400°C'de yarım saat tavlanan filmlerin molaritenin azalması ile yasak bant aralıkları ve film kalınlığı azalmıştır (Çizelge 6.3).

Çizelge 6. 3 Tavlanmış ZnS ince filmlerin çözelti molaritesine göre yasak bant değerleri ve film kalınlıkları

Çözelti molaritesi	0.05 M	0.025 M	0.0125 M	0.00625 M
Eg (eV)	3.39	3.30	3.25	3.24
Film kalınlıkları (nm)	352	244	86	45

ZnS ince filmleri 1 saat boyunca 200, 300, 400, 500 °C sıcaklıklarda tavlanmış, tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerin kristal boyutu 27'den 153 nmye kadar artmış, optik bant aralıkları ise değişkenlik göstermiştir (Çizelge 6. 4).

Çizelge 6. 4 ZnS ince filmlerinin Eg, kristal boyutu ve örgü sabitlerinin tavlama sıcaklığına göre değişimi

Tavlama sıcaklığı	Tavlanmamış	200 °C	300 °C	400 °C	500 °C
Eg (eV)	3.35	3.35	3.5	3.55	3.30
a(cubic) (nm)	-	0.587	0.589	0.591	0.591
Kristal boyutu(nm)	-	27	52	76	153

Çalışmamızın bu aşamasında farklı altlık sıcaklıklarında üretilmiş ZnS filmleri üretildikleri altlık sıcaklığında sırası ile 20', 40', 60', 80' ve 100' tavlanmş, yasak bant aralığı değerleri hesaplanmıştır. Tavlama süresi ve altlık sıcaklığı arttıkça yasak bant aralığı değerlerinin azaldığı görülmüştür (Çizelge 6.5).

Çizelge 6.5 ZnS İnce Filmlerinin Tavlama süresi ve altlık sıcaklığına göre yasak bant aralığı değerleri

Altlık Sıcaklığı	Tavlanmamış	20 ‘	40 ‘	60 ‘	80 ‘	100 ‘
200 °C	3.89 eV	3.88 eV	3.86 eV	3.85 eV	3.84 eV	3.84 eV
250 °C	3.72 eV	3.70 eV	3.67 eV	3.65 eV	3.62 eV	3.62 eV
320 °C	3.65 eV	3.60 eV	3.55 eV	3.51 eV	3.46 eV	3.45 eV

ZnS ince filmlerinin optik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin katkı ile değişimini incelemek amacıyla ilk olarak İndiyum katkılı ZnS ince filmleri elde edilmiştir. Artan indiyum katkısı ile film kalınlığı artmış, yasak bant değerleri azalmış (Çizelge 6.6), yüzey morfolojilerinde farklı tanecik boyutları ve farklı kristallenmeler görülmüştür. XRD analizi sonuçlarına göre sırası ile $29^{o,}$ 48^{o} and 57^{o} 2θ değerlerine karşılık gelen [111],

[220] ve [311] Zn pikleri görülmüş olup artan indiyum konsantrasyonu ile pik şiddetlerinde artış gözlenmiştir.

Çizelge 6.6 İndiyum katkılı ZnS filmlerinin yasak bant aralığı ve film kalınlığı değişimi

In katkısı	**Eg (eV)**	**Film kalınlığı (µm)**
%0	3.75	2.10
%5	3.70	2.78
%10	3.65	2.89
%15	3.52	4.12
%20	3.23	4.18

Tez çalışmasının bu aşamasında ise Potasyum katkılı ZnS ince filmleri elde edilmiş, katkı miktarının filmlerinin optik, yapısal ve morfolojik özellikleri üzerindeki etkileri incelenmiştir. Artan potasyum katkısı ile yasak bant değerleri artmış, film kalınlığı ise değişkenlik göstermiştir (Çizelge 6.7). XRD analizi sonuçlarına göre ise sırası ile $29^{o,}$ 48^{o} ve 57^{o} 2θ değerlerine karşılık gelen [111], [220] ve [311] Zn pikleri görülmüş ve artan potasyum konsantrasyonu ile pik şiddetlerinde artış görülmüştür.

Çizelge 6.7 Potasyum katkılı ZnS filmlerinin yasak bant aralığı ve film kalınlığı değişimi

Potasyum katkısı	**Eg (eV)**	**Film kalınlığı (µm)**
%0	3.72	2.10
%5	3.72	1.72
%10	3.76	1.10
%15	3.80	0.92
%20	3.82	2.17

Deneylerin bu aşamasında ise sırasıyla; katkısız, %1, %5, %10 ve %15 oranında bor katkılı ZnS ince filmleri oluşturuldu. Filmlerin yasak bant enerji değerleri bor katkısı ve tavlamaya göre (Çizelge 6.8)'de verilmiştir. ZnS ince filmlerin yasak bant enerji değerleri bor katkısı ile tavlanmamış örneklerde artmış, tavlanmış örneklerde ise azalmıştır.

Çizelge 6.8. Bor katkılı ZnS filmlerinin yasak band değerleri

ZnS(Eg)	Katkısız	%1Bor	%5Bor	%10Bor	%15Bor
Tavlanmamış	3.48eV	3.62eV	3.63eV	3.73eV	3.82eV
Tavlanmış	3.69eV	3.68eV	3.52eV	3.48eV	3.37eV

ZnS ince film deneylerinin bu aşamasında Na katkılı ZnS ince filmleri ilk kez oluşturulmuş ve filmin bant aralığının doping seviyesindeki artış ile azaldığı hesaplanmıştır. Na katkılı ZnS ince filmlerinin yüzey direnci değerleri ise Na konsantrasyonu artışı ile azalmıştır (Çizelge 6.9).

Çizelge 6.9. Na katkılı ZnS filmlerinin yasak band ve yüzey direnci değerleri

Katkı miktarları	katkısız	%1 Na	%5 Na	%10 Na	%15 Na
Tavlanmamış ZnS(Eg)	3.77eV	3.76eV	3.74eV	3.60eV	3.27eV
Tavlanmış ZnS(Eg)	3.70eV	3.74 eV	3.72 eV	3.63 eV	3.22 eV
TavlanmamışZnS(direnç)	5.17 MΩ	4.53 MΩ	3.81 MΩ	2.56 MΩ	2.00 MΩ

Deneylerimizin bu aşamasında güneş pillerinde elektron taşıyıcı tabaka olarak kullanılan $CuInS_2$ ince filmleri üretilmiş olup, filmlerin yasak bant aralığı değerlerinin tavlama süresi ve molariteye bağlı değişimi incelenmiştir. Çizelge 6.10' da görüldüğü gibi tavlama süresi artışı ve çözelti molaritesi azalması ile filmlerin yasak bant değerleri azalmıştır.

Çizelge 6.10 $CuInS_2$ filmlerinin yasak bant değerlerinin tavlama süresi ve molariteye bağlı değerleri

	TAVSIZ Eg(eV)	20'TAV Eg(eV)	40'TAV Eg(eV)	60'TAV Eg(eV)	80'TAV Eg(eV)	100'TAV Eg(eV)	FİLM KALINLIĞI
0.025M 100mL	1.480	1.420	1.400	1.382	1.378	1.375	1465nm
0.010M 60mL	1.462	1.410	1.395	1.380	1.375	1.355	347nm
0.010M 40mL	1.417	1.380	1.370	1.362	1.358	1.340	126nm

Ayrıca bor katkılı $CuInS_2$ filmleri üretilmiş ve filmlerin yasak bant aralığı değerleri sırası ile katkısız, %1, %5, % 20 oranında bor katkılı iken 1,49 eV, 1,37eV, 1,30eV ve 1,26 eV olarak hesaplanmıştır. Daha sonra sülfür miktarının etkisini incelemek için sırasıyla Cu:In:S : oranı (1:1:1), (1;1;3) ve (1;1;5).olacak şekilde $CuInS_2$ ince filmleri elde edilmiş ve filmlerin yasak bant aralığı değerleri sırasıyla 1.51 eV , 1.35 eV , 1.30 eV olarak hesaplanmıştır.

Çalışmanın bir diğer aşamasında ise ZnS - $CuInS_2$ güneş pili oluşturulmuş ve pilin verimi yaklaşık % 2,2 olarak hesaplanmıştır

Tez çalışmasının bu aşamasında ise farklı sıcaklıklarda tavlanmış ZnS filmlerinin hibrid güneş pili parametreleri üzerindeki etkisini incelemek amacıyla cam / İTO / ZnS / P3HT:PCBM / PEDOT:PSS:IPA / Ag yapısında tersine çevrilmiş hibrid güneş pili oluşturulmuştur. Tüm deney verilerinin incelenmesi sonucunda tersine çevrilmiş pillerde elde edilen en iyi performansın tavlanmış ve 135 nm kalınlığındaki ZnS ince filmi kullanıldığında görülmüş ve pilin verimi yaklaşık % 0.45 olarak hesaplanmıştır. Bu sonuç ise tersine çevrilmiş pillerin fotovoltaik performanslarının tavlama sıcaklığına ve ZnS ara tabakanın kalınlığına önemli ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir.

Sonuç olarak güneş pili cihazlarında pencere malzemesi olarak kullanılan ZnS ince filmlerinin optik, yapısal ve elektriksel özelliklerinin katkı, tavlama ve çözelti molaritesi ile değiştirilebileceği, dolaylı olarak güneş pili parametrelerinin de değiştirilebileceği gösterilmiştir. Katkı malzemeleri içinde sodyum, bor ve potasyum katkıları ZnS ince filmleri üzerinde literatürde olmayıp ilk defa bu tez çalışmasında uygulanmıştır. ZnS ince filmlerinin yasak bant aralığı değerleri 3,20 eV -3,89 eV aralığında değişmiştir. Bu geniş ürün yelpazesi, farklı çalışma gereksinimleri ve optoelektronik cihazların tasarımı için çok önemli olup üretimi planlanan optoelektronik aygıtlar için uygun parametrelere sahip film seçimi yapılabilir.

[1] Aberle, A.G., (2009). "Thin Film Solar Cell", Thin Solid Films, 517 4706.

[2] Lu, M.-Y., M.-P. Lu, Cung, Y.-A., Chen, M.-J., Wang, Z.L. ve Chen, L.-J., (2009). "Intercrossed Sheet-Like Ga-Doped ZnS Nanostructures with Superb Photocatalytic Actvitiy and Photoresponse", J. Phys. Chem., 113:12878–12882.

[3] Lott, K., Raukas, M., Volobujeva, O., Vishnjakov, A. ve Grebennik, A., (2001). **"**High temperature electrical conductivity in Ga and In solubility limit region in ZnS", Int. J. Inorg. Mater, 3:1345–1347.

[4] Jrad, A., Nasr, T. B. ve Turki-Kamoun, N., (2015). "Study of structural, optical and photoluminescence properties of indium-doped zinc sulfide thin films for optoelectronic applications", Tunisia, Optical Materials, 50:128–133.

[5] Mao C., Fang L., Zhang H., Li W., Wu F., Qin G., Ruan H., ve Kong C., (2016). "Effect of B doping on optical, electrical properties and defects of ZnO films", Journal of Alloys and Compounds, 676:135e141.

[6] Karakaya S. ve Ozbas O., (2015). "Boron doped nanostructure ZnO films deposited by ultrasonic spray pyrolysis", Applied Surface Science, 328:177–182.

[7] Bhargava, R. N., (1996). "Doped nanocrystalline materials — Physics and applications", J. Lumin., 70, 85-94.

[8] Waldrip, K.E., Lewis, J.S. III., Zhai, Q., Davidson, M.R., Holloway, P.H. ve Sun, S.S., (2000). "Improved brightness, efficiency, and stability of sputter deposited alternating current thin film electroluminescent ZnS:Mn by codoping with potassium chloride", Appl. Phys. Lett., 76:1276-1278.

[9] Lü, J., Huang K., Zhu, J., Chen, X., Song X., Sun, Z., (2010). "Preparation and characterization of Na-doped ZnO thin films by sol–gel method", Physica B Condensed Matter, 405:3167–3171.

[10] Kucukomeroglu, T., Bacaksiz, E., Terzioglu, C. ve Varilci, A., (2008). "Influence of fluorine doping on structural, electrical and optical properties of spray pyrolysis ZnS films", Thin Solid Films, 516:2913–2916.

[11] Nadeem, M.Y. ve Ahmed, W., (2000). “Optical Properties of ZnS Thin Films”, Turk. J. Phy., 651-659.

[12] Murali, K.R., Dhanemozhi, A. C. ve John, R., (2008). “Brush plated ZnS films and their properties”, Journal of Alloys and Compounds, 464:383–386.

[13] Shin, S. W., Kang, S. R., Yun, J. H., Moholkar, A.V., Moon, J.-H., Lee, J. Y. ve Kim, J. H., (2011). “Effect of different annealing conditions on the properties of chemically deposited ZnS thin films on ITO coated glass substrates”, Solar Energy Materials & Solar Cells, 95:856–863.

[14] Elidrissi, B., Addoua, M., Regragui, M., Bougrine, A., Kachouane, A. ve Bernède, J.C., (2001). “Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis”, Materials Chemistry and Physics, 68:175–179.

[15] Afifi, H.H., Mahmoud, S.A. ve Ashour, A., (1995). “Structural study of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis”, Thin Solid Films, 263:248-251.

[16] Zhou, L., Tang, N., Wu, S., Hu, X. and Xue, Y., (2011). “Influence of Deposition Time on ZnS Thin Films Performance with Chemical Bath Deposition”, Physics Procedia, 22:354–359.

[17] Liu, Q., Guobing, M. ve Jianping, A., (2008). “Chemical bath-deposited ZnS thin films Preparation and characterization”, Applied Surface Science, 254:5711–5714.

[18] Patel, S. P., Pivin, J.C., Kumar, V.V. S., Tripathi, A., Kanjilal, D. ve Kumar, L., (2010). “Grain growth and structural transformation in ZnS nanocrystalline thin films”, Vacuum, 85:307-311.

[19] Wu, X., Lai, F., Lin, L., Lv, J., Zhuang, B., Yan, Q. ve Huang, Z., (2008). “Optical in homogeneity of ZnS films deposited by thermal evaporation” Applied Surface Science, 254:6455–6460.

[20] Nagamani, K., Prathap, P., Lingappa, Y., Miles, R. W. and Reddy, K.T. R., (2012). “Properties of Al-doped ZnS Films Grown by Chemical Bath Deposition”, Physics Procedia, 25:137 – 142.

[21] AL-Diabata, A. M., Ahmeda, N. M., Hashima, M.R., Chahroura K. M. ve Bououdinac, M., (2016). “Effect of Deposition Temperature on Structural and Optical Properties of Chemically Sprayed ZnS Thin Films”, Procedia Chemistry, 19:485–491.

[22] Tell, B., Shay, J.L., Kasper ve H.M., (1971). “Electrical Properties, Optical Properties, and Band Structure of $CuGaS_2$ and $CuInS_2$”, Phys. Rev., B 4:2463.

[23] Britt, J. ve Ferekides, C., (1993). “Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency”, Appl. Phys. Lett., 62:2851.

[24] Kamoun, N., Bennaceur, R. ve Frigerio, J.M., (1994). “Etude des propriétés optiques des couches minces de $CuInS_2$ et d'In-S " Airless spray ", J. Phys. III France, 4:983.

[25] Bosio, A., Romeo, N., Mazzamuto, S. ve Canevari, V., (2006). "Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications" Prog. Crys. Growth Ch., 52:247-279.

[26] Yukawa, T., Kuwabara, K. ve Koumoto, K., (1996). "Electrodeposition of $CuInS_2$ from aqueous solution (II) electrodeposition of $CuInS_2$ film", Thin Solid Films 286:151-153

[27] Asenjo, B., Chaparro, A.M., Gutiérrez, M.T., Herrero, J., (2006). "Electrochemical growth and properties of $CuInS_2$ thin films for solar energy conversion", Thin Solid Films, 511–512: 117–120.

[28] (a) Watanabe, T., Matsui, M. ve Mori, K., (1994). "Thin film solar cells based on $CuInS_2$ films through a two-stage process of sputtering and H_2S annealing", Sol. Energy Mater, Sol. Cells, 35:239-245; (b) Yamamoto, Y., Tanaka, T., Tanahashi, N., Yoshida, A. ve Yamaguchi, T., (1997). "Characterization of $CuInS_2$ thin films prepared by sputtering from binary compounds", Sol. Energy Mater. Sol. Cells 49:399-405.

[29] Ping Liu, X. ve Shao, L., (2007). "Reactive sputtering preparation of $CuInS_2$ thin films and their optical and electrical characteristics", Surf. Coat. Technol., 201:5340–5343.

[30] Ortega-López, M. ve Morales-Acevedo, A., (1998). **"**Characterization of $CuInS_2$ thin films for solar cells prepared by spray pyrolysis", Thin Solid Films, 330:96-101.

[31] Katerski, A., Mere, A., Kazlauskiene, V., Miskinis, J., Saar, A., Matisen, L., Kikas, A. ve Krunks, M., (2008). "Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films", Thin Solid Films, 516:7110–7115.

[32] Sebastian, T., Jayakrishnan, R., Kartha, C. S. ve Vijayakumar, K.P., (2009). "Characterization of Spray Pyrolysed $CuInS_2$ Thin Films", The Open Surface Science Journal, 1:1-6.

[33] Meshram, R. S., Thombre, R. M. and Suryavanshi, B. M., (2012). "Optical Properties of $CuInS_2$ Films Produced by Spray Pyrolysis Method", Advances in Applied Science Research, 3 (3):1271-1278.

[34] Katerski, A., Danilson, M., Mere, A. ve Krunks, M., (2010). "Effect of the growth temperature on chemical composition of spray deposited $CuInS_2$ thin films", Energy Procedia, 2:103–107.

[35] Majeed Khan, M. A., Kumar, S. ve AlSalhi, M. S., (2013). "Synthesis and characteristics of spray deposited $CuInS_2$ nanocrystals thin films for photovoltaic applications", Materials Research Bulletin, 48:4277–4282.

[36] Ongül, F., Ulutaş, U., Aydın Yüksel, S., Yeşilkaya, S.S. ve Güneş, S., (2016). "Influences of Annealing Temperature and Thickness on ZnS Buffer Layers for Inverted Hybrid Solar Cells", Synt. Met., 220:1-7.

[37] Yu, I. ve Senna, M., (1995). Appl. Phys. Lett., 66: 424-426.

[38] Yang, P., Lu, M.K., Yuan, D.R., Song, C.F., Liu, S.W. ve Cheng, X.F., (2003). "Preparation and tunable photoluminescence characteristics of Ni2+:SrAl2O4", J. Opt. Mater., 24: 575-580.

[39] Kaelin, M., Rudmann, D. ve Tiwari, A. N., (2004). "Low cost processing of CIGS thin film solar cells", Solar Energy, 77:749-756,

[40] Chaar, L. E., Lamont, L. A. ve Zein, N. E., (2011). "Review of photovoltaic technologies", Renewable and Sustainable Energy Reviews, 15:2165-2175.

[41] Parida, B., Iniyan, S., Goic, R., (2011). "A review of solar photovoltaic technologies", 15:1625-1636.

[42] Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D. ve Tiwari, A. N., (2010). "Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, S)$_2$ thin film photovoltaic absorbers", Prog. Photovolt., Res. Appl., 18:434-452.

[43] Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., Dehart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., To, B. ve Noufi, R., (2008). "19·9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe$_2$ solar cell with 81·2% fill factor", 16: 235-239,.

[44] Sze, M. S. ve Kwog K. N., (2007). Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

[45] Schock H.W., (1996). "Thin film photovoltaics Applied Surface Science", 92:606-616

[46] Allison, J., (1989). Elektronic Engineering Semiconductors and Devices, McGraw-Hill Book Cmpany (UK) Limited, London, England

[47] Kittel, C., (1996). "Katıhal Fiziğine Giriş", Güven Kitap Yayın Dağıtım Ltd. Şti, ,434

[48] Caferov, T., (1998), Yarıiletken Fiziği-1, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.

[49] Caferov, T., (2000), Yarıiletken Elektroniği, Yıldız Teknik Üniversitesi, Basım-Yayın Merkezi, İstanbul.

[50] M.A. Green, "Third Generation Photovoltaics: Ultra-High Conversion Efficiency at Low Cost", Progress in Photovoltaics 9: (2001) 123.

[51] GavinConibeer, "Third-generation photovoltaics" 10:11, November 2007, 42-50

[52] W.H. Bloss, F. Ptisterer, M. Schubert and T. Walter, "Thin-film solar cells" Photovoltaics, to be published(1995) 3-24.

[53] R. Mickelsen and W.S. Chen, Conf. Rec. 15th IEEE Photovoltaic Specialists Conf., Orlando, USA, 1981 (1981) 800.

[54] J. Piekoszewski, J. Loferski, R. Beaulieu, J. Beall, B. Roessler and J. Shewchun, Sol. Energy Mater. " RF-sputtered CuInSe$_2$ thin films" 2 (1980) 363.372

[55] T. Lommasson, S. Wiedeman, L. Russell, J. Kessler and R. Arya, AlP Conf. Proc. 306 (1993) 382.

[56] J. Guillemoles, S. Massaccesi, P. Cowache, L. Thouin, S. Sanchez, D. Lineot and J. Vedel, Proc. 12th EC Photovoltaic Solar Energy Conf., Amsterdam, NL, 1994 (H.S. Stephens, Bedford, 1994) 1550.

[57] Schroder, Dieter K., (2006). Semiconductor "Material and Device Characterization", John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey.

[58] Bube, Richard H.,(1998), Properties of Semiconductor Materials-Vol.1, Photovoltaic Materials, Imperial College Press, London.

[59] Kessler F. and Rudmann D., (2004). "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules", Solar Energy, 77:6, 685–695.

[60] Satoh, T., Hashimoto, Y., Shimakawa, S., Hayashi, S., ve Negami, T., (2000). "Cigs solar cells onflexible stainless steel substrates", in Proceedings of the Conference Record of the 28th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 567.

[61] Başol B. M., Kapur, V. K., Leidholm, C. R., Halani A., ve Gledhill K., (1996). "Flexible and light weight copper indium diselenide solar cells on polyimide substrates", Solar Energy Materials and Solar Cells, 43: 1, 93–98.

[62] Tiwari A. N., Krejci M., Haug F.-J., ve Zogg H., (1999). "12.8 % efficiency Cu(In,Ga)Se_2 solar cell on a flexible polymer sheet", Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 7:5, 393–397.

[63] Hanket G. M., Singh U. P., Eser, E., Shafarman, W. N. ve Birkmire, R. W., (2002) "Pilot-scale manufacture of Cu(InGa)Se_2 films on a flexible polymer substrate" in Proceedings of the 29th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 567–569.

[64] Birkmire R., Eser, E., Fields, S. ve Shafarman, W., (2005). "Cu(InGa)Se_2 solar cells on a flexible polymer web," Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 13 : 2, 141–148.

[65] Ishizuka S., Hommoto, H., Kido, N., Hashimoto, K., Yamada A., ve Niki, S., (2008). "Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells fabricated on flexible polyimide substrates using alkali-silicate glass thin layers", Applied Physics Express, 1:. 9, Article ID 092303, 1–3.

[66] Gecys P., Raciukaitis, G., Gedvilas, M., ve Selskis, A., (2009). "Laser structuring of thin-film solar cells on polymers", EPJ Applied Physics, 46: 1, Article ID 12508.

[67] Li, C., Chen, W., Wu, D., Quan, D., Zhou, Z., Hao, J., Qin, J., Li, Y., He, Z. ve Wang, K., (2015). "Large Stokes Shift and High Efficiency Luminescent Solar Concentrator Incorporated with $CuInS_2$/ZnS Quantum Dots", Scientific Reports 5, Article number: 17777

[68] Guillemoles J. F., (2002). "The puzzle of Cu(In,Ga)Se2 (CIGS) solar cells stability," Thin Solid Films,. 403-404, 405–409,

[69] Ishizuka S., Hommoto, H., Kido, N., Hashimoto, K., Yamada, A., ve Niki, S., (2008). "Efficiency enhancement of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells fabricated on flexible polyimide substrates using alkali-silicate glass thin layers," Applied Physics Express, 1: 9, Article ID 092303, 1–3.

[70] Waldau, A. J., (2011). Solar Energy Materials and Solar Cells, 95:1509-1517.

[71] Hollingsworth, J. A., Banger, K. K., Jin, M. H. C., Harris, J. D., Cowen, J. E., Bohannan, E. W., Switzer, J. A., Buhro, W. E. ve Hepp, A. F., (2003). "Ternary precursors for depositing I-III-VI2 thin films for solar cells via spray CVD", Thin Solid Films, 63: 431-431.

[72] Singh, U. P. ve Patra, S. P., (2010). International Journal of Photoenergy, 19 :468147.

[73] Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D. ve Tiwari, A. N., (2010). "Non-vacuum methods for formation of Cu(In, Ga)(Se, $S)_2$ thin film photovoltaic absorbers" Prog. Photovolt, Res. Appl, 18:434-452,.

[74] Günes S., Sariciftci N. S., (2008). "Hybrid solar cells" 361: 3, 15 February, 581-588.

[75] Antoniadus H., Abkowitz MA. and Hsieh BR, (1994). Appl.Phys. Lett. 65:2030.

[76] Shaheen, S.E., Brabec, C.J., Sarcifitci, N.S., Padinger, F., Fromherz, T. ve Hummelen, J.C., (2001). "2.5% efficient organic plastic solar cells", Appl.Phys.Lett. 78 841.

[77] Alivisatos A.P., (1996). Science, 271, 5251933-937.

[78] Huynh WU, Dittmer JJ ve Alivisatos AP, (2002). "Hybrid nanorod-polymer solar cells" Science, 295(5564):2425-7.

[79] Arici, E., Meissner, D., Scha¨ffler, F. ve Sariciftci, N.S., (2003). "Core/shell nanomaterials in photovoltaics" Int. J. Photoenergy, 5,: 4, 199-208.

[80] Arici, E., Sariciftci, N.S. ve Meissner D., (2003). "Hybrid Solar Cells Based on Nanoparticles of CuInS2 in Organic Matrices", Adv. Funct. Mater., 2, 13:165-171.

[81] Arici, E., Meissner D. ve Sariciftci, N.S., in: H.S. Nalwa (Ed.), (2004). "Hybrid Solar Cells", Encyc. Nanosci. Nanotech., 3:929–944.

[82] Zhang, S., Cyr, P.W., McDonald, S.A., Konstantatos, G.ve Sargent, E.H., (2005). "Enhanced infrared photovoltaic efficiency in PbS nanocrystal/semiconducting polymer composites: 600-fold increase in maximum power output via control of the ligand barrier", Appl. Phys. Lett., 87 233101.

[83] Olson, D., Piris, J., Tcollins, R., Shaheen, S.E. ve Ginley, D.S., (2006). "Hybrid Photovoltaic Devices of Polymer and ZnO Nanofiber Composites" Thin Solid Films, 496:26-29

[84] Sheats, A.J.R., Antoniadis, H., Hueschen, M., Leonard, W., Miller, J., Moon, R., Roitman, D. ve Stocking, A., (1996). 'Organic electroluminescent devices', Science, 273: 884-888.

[85] Scott, J.C., Kaufman, J.H., Brock, P.J., Di Pietro, R., Salem, J ve Goitia, J.A., (1996), "Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes", Journal of Applied Physics, 79(5):2745–2751.

[86] Martienssen, W. ve Warlimont, H., (2005), Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer, Germany.

[87] Kıttel, C., (1986). “Introduction to Solid State Physics”, John Wiley& Sons, Inc.,USA.

[88] LIDE, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics,78th Edition, CRC Press, New York, USA (1998).

[89] Di Iorio, Y., Berruet, M., Schreiner, W., Vázquez, M., (2014). “Characterization of CuInS2 thin films prepared by one-step electrodeposition”, J. Appl. Electrochem., 44 (12): 1270-1287

[90] Grell, M., PHY 411 “Organic semiconductors and devices” Ders Notları, Sheffield Üniversitesi, Fizik ve Astronomi Bölümü, 7, 1.3.1, 1.3.2, 9, 1.3.3.

[91] Kaelin, M., Rudmann D. ve Tiwari, A. N., (2004). “Low cost processing of CIGS thin film solar cells”, Solar Energy, 77:749-756.

[92] Ramakrishna Reddy, K. T., , (2003). “Surface characterization of sprayed $CuGa_xIn_{1-x}Se_2$ layers”, Journal of Material Science, 14:529-532.

[93] Tauc, J., (1974). (Ed.), “Amorphous & Liquid Semiconductors”, Plenum Press, New York, 159.

[94] Cullıty, B.D., (1966). “X-Işınlarının Difraksiyonu” (Çev. A. SÜMER), İstanbul Teknik Üniversitesi Yayınları, İstanbul, Türkiye.

[95] http://www.istanbul.edu.tr/eng/metalurji/sem.htm

[96] Shanmuganathan, G., Shameem Banu, I.B., Krishnan, S. ve Ranganathan, B., (2013). “Influence of K-doping on the optical properties of ZnO thin films grown by chemical bath deposition method”, Journal of Alloys and Compounds, 562:187-193.

[97] Dızajı, H. R., Zavarakı, A. J. ve Ehsanı, M. H., (2011). “Effect of thickness on the structural and optical properties of ZnS thin films prepared by flash evaporation technique equipped with modified feeder”, 8: 4, 231–237

[98] Li, G., Zhu, R. ve Yang, Y., (2012). “Polymer solar cells”, Nature Photon, 6:153–161.

ÖZGEÇMİŞ

KİŞİSEL BİLGİLER

Adı Soyadı :Ünzile ULUTAŞ.

Doğum Tarihi ve Yeri :23/10/1967-KONYA/EREĞLİ

Yabancı Dili :İngilizce

E-posta :unzileulutas@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU

Derece	**Alan**	**Okul/Üniversite**	**Mezuniyet Yılı**
Y. Lisans	Fizik	Mustafa Kemal Üniversitesi	2009
Lisans	Fizik Öğretmenliği	Marmara Üniversitesi	1988
Lise	Fen Bilimleri	Şişli Lisesi	1984

İŞ TECRÜBESİ

Yıl	**Firma/Kurum**	**Görevi**
1989-	Milli Eğitim Bakanlığı	Uzman Öğretmen

YAYINLARI

Makale

1. Ongül, F., Ulutaş, U., Aydın Yüksel, S., Yeşilkaya, S.S. ve Güneş, S., (2016). "Influences of Annealing Temperature and Thickness on ZnS Buffer Layers for Inverted Hybrid Solar Cells", Synt. Met., 220:1-7.

Bildiri

1. TFD 26 "Effect of Cr Addition on the stuctural and corrosive properties of electrodeposited Zn Alloys" (2009) İSTANBUL.
2. TFD 26 "Effect of Co Addition on the stuctural and corrosive properties of electrodeposited Zn Alloys" (2009) İSTANBUL.
3. TFD 26 "Effect of Cr and Co Addition on the stuctural and corrosive properties of electrodeposited Zn Alloys" (2009) İSTANBUL.
4. TFD 27 "Elektrokimyasal Depolama Yöntemi İle Elde Edilen ZnCrCo Filmleri Üzerine Kobalt Miktarının Etkisi ve Korozyon Özelliklerinin İncelenmesi " (2010) İSTANBUL.
5. TFD 30 "Thickness Dependent Optical Properties of ZnS Films" (2013) İSTANBUL.
6. TFD 31 "Optical And Electrical Properties of Spray Pyrolised $CuInS_2$ Thin Films" (2014) BODRUM.
7. OEMT "Effect of ZnS Band Gap on the Photovoltaic Properties of ZnS/P3HT Hybrid Solar Cells" (2015) ELAZIĞ.
8. TFD 32 "Characteristics Of Spray Pyrolised $ZnS/CuInS_2$ Solar Cells" (2016) BODRUM.
9. TFD 33 "Effect of Impurity Doping on The Optical Properties of ZnS Thin Films" (2017) BODRUM.
10. IMSMATEC "Optimization of ZnS Film Parameters for Optoelectronic Applications" (2018) ÇEŞME/İZMİR.
11. UKMK "Kimyasal Püskürtme ile Büyütülmüş ZnS Filmlerin Yasak Enerji Aralığının Katkı ve Tavlamayla Değiştirilmesi" (2018) VAN.

Proje

1. Bilimsel Araştırma Projesi (BAP), "$ZnS/CuInS_2$ Güneş Pillerinin Özellikleri" 2015 01-1-DOP01, Araştırmacı