



**Düşük Maliyetli Ve Yüksek Verimlilikli Transfer  
Edilebilir  $Cu_2ZnSnS_4$  Tabanlı 3. Nesil Güneş  
Hücrelerin Üretimi**

**Program Kodu: 1003**

**Proje No: 315M401**

Proje Yürütücüsü:  
**Doç. Dr. Hakan KARAAĞAÇ**

Araştırmacı:  
Prof. Dr. Mehmet Parlak

Bursiyer:  
Elif Peksu  
Makbule Terlemezoğlu  
Özge Güller  
Eray Humalı

MAYIS 2019  
İSTANBUL

## Önsöz

*Bu proje kapsamında birinci nesil güneş hücrelerin sunduğu avantajları, esneklik, hafiflik, ve ucuz-üretilebilirlik gibi avantajlar sunan, üçüncü nesil güneş hücrelerin sağladığı avantajlarla birleştiren yeni nesil güneş hücrelerin üretilmesi amaçlanmıştır. Önerilen çalışmada soğurma katmanı olarak görev alan CZTS ince filmleri, daha önce denenmemiş olan bir yaklaşımla (tek kristal CZTS kaynak tozun elektron-demeti tekniği ile buharlaştırılması yoluyla) pratik bir şekilde istenilen kalınlık ve içerikte tek-faz olarak kontrollü bir şekilde kaplanması başarılmıştır. Önerilen aygıt yapısında çekirdek bileşen olarak görev alacak olan silisyum (Si) nano/makro-yapılar elektrotsuz-oyma/nanoküre-litografi birleşimi bir yöntemle hem rasgele dağılımlı (düzensiz) hem de belirli bir düzende sıralanmış olarak üretilmesi tekrarlanabilir bir şekilde üretilmesi başarılmıştır. Farklı uzunluk, çap ve yoğunlukta sentezlenen bu nano/makro-yapılar bir transfer polimer (PMMA) aracılığıyla ana-altaş (Si) üzerinden alınıp farklı taşıyıcı altaşlar (esnek, amorf, geçirgen-iletken-oksitler gibi) üzerine düzeni korunarak başarılı bir şekilde aktarılması gerçekleştirilmiştir. Farklı altaşlar üzerine aktarılan düzenli ve düzensiz Si nano/mikro-yapıların e-demeti yöntemiyle kaplanan belirli bir kalınlıktaki CZTS katmanıyla dekore edilerek n-Si/p-CZTS yapısında 3. nesil güneş hücrelerin inşa edilmiştir. Farklı çaptaki ve uzunluktaki düzenli ve düzensiz yapıdaki 1D Si-yapılarla ve çeşitli kalınlıktaki CZTS katmanıyla bir araya getirilerek üretilen bu aygıtlarda fotovoltaik etki gözlemlenmiştir. Düzensiz rasgele dağılımlı Si-nanotellerle inşa edilen n-Si/p-CZTS güneş hücresi için şu ana kadar rapor edilen en yüksek verim değeri (%1.31) kaydedilmiştir. Belirtilen güneş hücrelerin Si nanoyapıların herhangi bir yüzey üzerine aktarımına olanak sağlaması nedeniyle farklı altaşlar üzerine inşa edilebilme olanağı sunmaktadır. Bu da, gerçekleştirilen Tubitak 1003 projesinin başarısını ortaya koymaktadır. Dolayısıyla, bu çalışmanın gerçekleşmesini sağlayan ve destekleyen TUBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız.*

## İçindekiler

Önsöz .....	ii
Şekiller Tablosu .....	iv
Tablolar Listesi .....	xiii
Özet .....	xiv
Abstract .....	xv
1. GİRİŞ .....	1
2. LİTERATÖR ÖZETİ .....	3
3. GEREÇ ve YÖNTEM.....	8
3.1 Si nano/makro-yapıların Sentezi ve Farklı Altaşlar Üzerine Transferi.....	8
3.2 CZTS Tek Kristallerin Bridgman Yöntemiyle Büyütülmesi.....	15
3.3 CZTS İnce Filmlerin Elektron-Demetiyle Üretilmesi.....	16
3.4 Çekirdek-Kabuk Mimarisindeki n-Si/p-CZTS 3.Nesil Güneş Hücrelerin üretimi.....	17
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	19
4.1 Si nano/makro-yapıların Üretimi ve Farklı Altaşlar Üzerine Transferi.....	19
4.2 CZTS Tek Kristallerin Karakterizasyonu.....	58
4.2.1 Stokometrik CZTS Kristali.....	58
4.2.2 Cu-Fakiri CZTS Kristali.....	64
4.2.3 Cu-Zengini CZTS Kristali.....	74
4.3 CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	84
4.3.1 Farklı Stokometrilere CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	85
4.3.2 Cu-Fakiri Zn-Zengini CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu.....	99
4.4 Çekirdek-Kabuk Mimarisinde Üretilen n-Si/p-CZTS Güneş Hücrelerin Karakterizasyonu.....	118
5. SONUÇ.....	135
KAYNAKLAR.....	139

## Şekiller Listesi

- Şekil 3.1.1** Si nanotellerin taşıyıcı alttaş üzerine transfer edilmesinde uygulanan adımların şematik gösterimi.....13
- Şekil 3.1.2.** Cam/Ag/n-Si-NT/p-CZTS/Al çekirdek-kabuk güneş hücresinin üretilme aşamaları.....14
- Şekil 3.4.1** İkinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'lerin CZTS kristali ile kaplama işlemi şeması  
.....18
- Şekil 4.1.1** AgNO<sub>3</sub>/HF solüsyonunda gerçekleşen elektrodsuz oyma işlemi mekanizması.....19
- Şekil 4.1.2** AgNO<sub>3</sub> çözeltisinde 30, 60, 90 ve 120 saniye bekletildikten sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O çözeltisinde bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin farklı ölçeklerdeki (500 nm, 4 µm ve 20 µm) SEM görüntüleri.....20
- Şekil 4.1.3** (a)10 dakika, (b) 15dakika ve (c) 20 dakika gibi farklı aşındırma sürelerinde sentezlenmiş Si nanotellerin kesitten SEM görüntüleri. (Solüsyon sıcaklığı 50 °C'de sabit). (d) Solüsyon sıcaklığı 50 °C'de sabit tutulduğunda oluşan Si nanotellerin süreye göre uzunluk grafiği.....22
- Şekil 4.1.4** Solüsyon sıcaklığı 55 °C olarak sabit tutulduğunda AgNO<sub>3</sub>/HF içerisinde (a)5, (b) 10, (c)15 ve (d) 45 dakika bekletilerek sentezlenmiş Si nanotellerin kesitten SEM görüntüleri.....23
- Şekil 4.1.5:** (a,d) Oda sıcaklığında, (b,e) 35 °C ve (c,f) 55 °C gibi farklı solüsyon sıcaklıklarında sentezlenmiş Si nanotellerin tepeden ve 30° eğimli SEM görüntüleri.....24
- Şekil 4.1.6:** 60 °C'lik AgNO<sub>3</sub>/HF çözeltisinde 10 dakika bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin (a) açılı ve (b) kesitten SEM görüntüleri.....25
- Şekil 4.1.7:** (a) 0.0005M, (b) 0.001M ve (c) 0.002M gibi farklı AgNO<sub>3</sub> konsantrasyonlarında sentezlenmiş Si nanotellerin SEM görüntüleri.....25
- Şekil 4.1.8:** Düzenli yapıda Si nano/makro-yapıların üretilmesi için takip edilmesi gereken aşamalar.....26
- Şekil 4.1.9:** Si üzerine 2000 rpm, 30 sn kaplama parametreleriyle kaplanmış nanokürelerin SEM görüntüsü.....28
- Şekil 4.1.10:** Si üzerine 3000 rpm, 30sn kaplama parametreleriyle kaplanmış nanokürelerin (a) 30 µm<sup>2</sup>, (b) 3 µm<sup>2</sup>lik bölgelerinin SEM görüntüleri.....28
- Şekil 4.1.11:** Nanoküre solüsyonuna yüzey aktif madde eklenerek ve aynı parametreler kullanılarak kaplanan örneğin SEM görüntüsü.....29
- Şekil 4.1.12:** Nanoküre-etanol oranı 1:2 olarak ayarlandıktan sonra hazırlanan solüsyon kullanılarak, 3000 rpm hız, 30 saniye süre parametreleriyle kaplanmış ve yüzeye tek katman halinde yayılmış 460 nm çaplı nanokürelerin SEM görüntüsü.....30

- Şekil 4.1.13:** Tek katman halinde yüzeye yayılmış 460 nm çaplı nanokürelerin 2 boyutlu AFM görüntüsü ve tek nanokürenin profili.....31
- Şekil 4.1.14:** (a) Ag kaplı nanokürelerin, (b) ve (c) tolüen içinde bekletilerek nanoküreleri kaldırılan örneğin 2 boyutlu AFM görüntüleri.....32
- Şekil 4.1.15:** 70W güç (a) 60, (b) 80, (c) 100 ve (d) 240 saniye süreyle oksijen plazma ile çapları küçültülmüş nanokürelerin SEM görüntüleri.....33
- Şekil 4.1.16:** 70W güç ve 240 s süreyle işlem görmüş topların (b), (a) bu örneği  $AgNO_3/HF$  solüsyonunda 15 dk bekleterek sentezlenen Si nanotellerin kuşbakışı ve kesitten SEM görüntüleri.....34
- Şekil 4.1.17:** 70W, 60s oksijen plazma uygulanıp, Ag kaplandıktan sonra nanoküreleri kaldırılmış yüzeyin SEM görüntüsü. Beyaz alanlar Ag'nin kaplandığı siyah alanlar ise metal-kaplı olmayan Si alttaş yüzeyini göstermektedir.....35
- Şekil 4.1.18:** 70W, 80s oksijen plazma uygulanıp, Ag kaplandıktan sonra nanoküreleri kaldırılmış yüzeyin iki boyutlu AFM görüntüsü. Beyaz bölgeler, henüz yüzeyden kaldırılmamış polysytrene nanoküreleri göstermektedir.....36
- Şekil 4.1.19:** (a) Si yüzeyine tek katman halinde kaplanmış 460 nm çaplı , (b) 70W güç ve 100 sn süre boyunca Oksijen plazma ile küçültülmüş nanokürelerin,  $HF/H_2O_2$ /de-iyonize su karışımında bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin (c) kuşbakışı ve (d) eğimli SEM görüntüleri.....37
- Şekil 4.1.20:** (a) 460 nm çaplı nanokürelerin, (b) 70 W, 100s oksijen plazma ile işlem gördükten sonraki SEM görüntüleri ve (c) üzerleri 50 nm Ag kaplanıp kaldırıldıktan sonra elde edilen delikli desenin AFM görüntüsü.....38
- Şekil 4.1.21:**  $HF/H_2O_2$ /de-iyonize su karışımında 4 dk bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin (a) kuşbakışı ve (b)  $30^\circ$  eğimli SEM görüntüleri.....38
- Şekil 4.1.22:**  $HF/H_2O_2$ /De-iyonize su solüsyonunda 20 dakika bekletilmiş örneğin SEM görüntüleri.....39
- Şekil 4.1.23:** (a) nanoküre kaldırma işleminden sonra yüzeyin AFM görüntüsü, (b) ve (c) sentezlenen nanotellerin farklı büyütmelerdeki SEM görüntüsü (30 dk için).....39
- Şekil 4.1.24:** (a) Döner kaplama yöntemi ile Si alttaşlar üzerine kaplanmış ve (b) Oksijen plazma (70W, 60s) ile 460nm olan çapları küçültülmüş nanokürelerin SEM görüntüleri.....40
- Şekil 4.1.25:** Üzerine metal kaplanmış nanokürelerin 2 boyutlu (2D) AFM görüntüsü.....41
- Şekil 4.1.26:** Metal katmanla kaplandıktan sonraki nanokürelerin SEM görüntüsü.....41
- Şekil 4.1.27:** Tolüende bekletilerek nanoküreleri kaldırılmış metal kaplı Si yüzeyine ait SEM görüntüsü.....42
- Şekil 4.1.28:** Nanoküreleri kaldırdıktan sonra  $HF/H_2O_2$ /De-iyonize su karışımında 10 dk bekletilerek elde edilen Si nanotellere ait belirli bir açıda kaydedilmiş SEM görüntüsü.....43

**Şekil 4.1.29:** HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize suda bekletilerek sentezlenmeleri sağlanmış ve ortalama 230 nm'lik çapa sahip Si nanotellerin metal katmanı kaldırıldıktan sonraki SEM görüntüsü.....43

**Şekil 4.1.30:** Çapları küçültülmüş olan PS nanokürelerle sentezlenen Si nanotellerin solüsyon reaksiyon süresine göre (30-90 s aralığı için) uzunluklarının değişimi gösteren SEM görüntüleri.....44

**Şekil 4.1.31:** 300 nm'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak 3 dk'lık bir süre için solüsyonda tutulduğunda sentezlenen Si nanotellerin üstten farklı büyütme oranlarında kaydedilen SEM görüntüleri. Sol üst küçük çerçevede kalkmamış PS nanokürelerin SEM görüntüsü sunulmuştur.....44

**Şekil 4.1.32:** Si yüzey üzerine aktarılmış 3 µm çaplı nanokürelerin SEM görüntüsü.....45

**Şekil 4.1.33: (a) ve (b)** 3 µm'lik çapları oksijen plazma ile 70W güç ve 40 sn süreyle işlem görerek çapları küçültülmüş nanokürelerin farklı büyütme oranlarındaki SEM görüntüleri.....45

**Şekil 4.1.34:** (a) ve (b) Oksijen plazma ile 70W güç ve 40 sn süreyle işlem görerek çapları 3 µm iken küçültülmüş nanokürelerin üzerlerine Ag kaplayıp, küreler kaldırıldıktan sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O solüsyonuna atılarak (6 dk için) sentezlenmiş Si nanotellerin kuş bakışı ve (c) kesitten SEM görüntüleri.....46

**Şekil 4.1.35:** (a) ve (b) Oksijen plazma ile 70W güç ve 60 sn süreyle işlem görerek çapları 3 µm iken küçültülmüş nanokürelerin üzerlerine Ag kaplayıp, küreler kaldırıldıktan sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O solüsyonuna atılarak sentezlenmiş (6 dk) Si nanotellerin kuş bakışı ve (c) kesitten SEM görüntüleri.....46

**Şekil 4.1.36:** 3-8 dk aralığında KOH çözeltisinde bekletildiğinde mikro-sütunların çaplarında meydana gelen değişimi gösteren SEM görüntüleri.....47

**Şekil 4.1.37:** (a) 1 mm kalınlığında cam alttaşa, (b) 2 mm kalınlığında cam alttaşa büyük alanda transferlerin SEM görüntüleri.....49

**Şekil 4.1.38:** (a) Transfer öncesi ana alttaş (Si-plaka), (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaş ve (c) transfer sonrası ana alttaş üzerindeki Si-NT'lerin farklı büyütme oranındaki SEM görüntüleri.....50

**Şekil 4.1.39:** (a) Transfer öncesi ana alttaşın (Si-plaka), (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaşın, (c) transfer sonrası ana alttaşın sırasıyla üstten, yakınlaştırılmış ve kesitten SEM görüntüleri.....51

**Şekil 4.1.40:** (a) Transfer öncesi ana alttaşın, (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaşın SEM görüntüleri.....52

**Şekil 4.1.41:** (a) Transfer öncesi ana alttaş (Si-wafer), (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaş (carrier substrate, bakır folyo) ve (c) transfer sonrası ana alttaş (mother substrate-after) üzerindeki Si-NT'lerin farklı büyütme oranındaki SEM görüntüleri.....53

**Şekil 4.1.42:** Çapları 2 µm ve uzunlukları 7 µm olan Si mikro-sütunların PMMA polimeri aracılığıyla cam alttaş üzerine transferini gösteren SEM görüntüleri. En

sağdaki görüntü üretilen Si mikro-sütunların çaplarının KOH çözeltisiyle yaklaşık  $1\mu\text{m}$ 'ye küçültülmüş ve akabinde cam alttaşı üzerine transfer edilmiş durumunu göstermektedir.....54

**Şekil 4.1.43:**  $\text{O}_2$  plazmayla çapları  $3\mu\text{m}$ 'den  $1.5\mu\text{m}$ 'ye küçültülmüş PS kürelerle oluşturulan maskeyle sentezlenen Si mikro-sütunların PMMA yardımıyla cam alttaşı üzerine transferini ortaya koyan SEM görüntüsü.....55

**Şekil 4.1.44:** Üsteki görüntüler:  $300\text{ nm}$ 'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak  $3\text{ dk}$ 'lık bir süre için solüsyonda tutulduğunda sentezlenen Si nanotellerin ( $\sim 8\mu\text{m}$  uzunlukta) transfer edilmeden önceki üstten farklı büyütmelede kaydedilen SEM görüntüleri. Alttaşı görüntüler: Ana alttaşı üzerinden PMMA ( $\sim 6.5\mu\text{m}$  kalınlığında) yardımıyla cam (SLG) taşıyıcı alttaşı üzerine aktarıldıktan sonra kaydedilen SEM görüntüleri.....55

**Şekil 4.1.45:** Üsteki görüntüler (1):  $300\text{ nm}$ 'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak  $\sim 10\mu\text{m}$  uzunlukta sentezlenen Si nanotellerin transfer edilmeden önceki üstten ve kesitten kaydedilen SEM görüntüleri. Alttaşı görüntüler (2): Ana alttaşı üzerinden PMMA ( $\sim 3\mu\text{m}$  kalınlığında) yardımıyla cam (SLG) taşıyıcı alttaşı üzerine aktarıldıktan sonra kaydedilen SEM görüntüleri.....56

**Şekil 4.1.46:** Üsteki görüntüler:  $300\text{ nm}$ 'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak  $\sim 4\mu\text{m}$  uzunlukta sentezlenen Si nanotellerin transfer edilmeden önceki üstten ve kesitten kaydedilen SEM görüntüleri. Alttaşı görüntüler: Ana alttaşı üzerinden PMMA ( $\sim 3\mu\text{m}$  kalınlığında) yardımıyla cam (SLG) taşıyıcı alttaşı üzerine aktarıldıktan sonra kaydedilen SEM görüntüleri.....57

**Şekil 4.2.1.** Stokometrik içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan SEM görüntüsü ve içerik element spektrumu - atomik yüzde oranları.....58

**Şekil 4.2.2:** Bridgman sistemiyle elde edilen stokometrik CZTS külçesi (ingot).....59

**Şekil 4.2.3:** Stokometrik olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan (a) XRD ve (b) Raman saçılımı spektrumları.....60

**Şekil 4.2.4:** Stokometrik olarak büyütülen CZTS kristali için elde edilen Photoiletkenlik ve Hall ölçümleri: (a) Işık ( $80\text{ mW/cm}^2$ , halojen lamba) ve karanlıkta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenlik ( $\sigma$ ), (b) mobilite (devingenlik,  $\mu$ ) ve (c) serbest yük taşıyıcı yoğunluğu ( $p$ ).....61

**Şekil 4.2.5:** Cu-fakiri içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan SEM görüntüsü ve içerik element spektrumu. Ayrıca büyütülen CZTS külçesi ve ondan kesilen bir parçanın çekilen fotoğrafı.....64

**Şekil 4.2.6:** Cu-fakiri olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan XRD deseni.....66

**Şekil 4.2.7:** Cu-fakiri olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan Raman spektrumu.....67

**Şekil 4.2.8:** Cu-fakiri kristalin karanlıkta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenlik.....68

- Şekil 4.2.9:** Cu-fakiri kristalin çeşitli ışık şiddetlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenliği.....69
- Şekil 4.2.10:** Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte üretilen CZTS kristali için içerik elementlerine ait foto-elektron piklerini farklı aşındırma süreleri için kaydedilen XPS spektrumları.....72
- Şekil 4.2.11:** Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte üretilen CZTS kristali için yüzey içerik element yüzde oranların (atomic concentration) nasıl değiştiğini anlamak adına elementlerin aşındırma süresine (sputter time) (0-12 dakika aralığında) bağlı kaydedilen bulunma yüzde oranların değişimi.....73
- Şekil 4.2.12:** Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan (a) SEM görüntüsü ve (b) içerik element spektrumu. (c) Elektriksel ölçümler için 8mm x10 mmx0.5 mm boyutlarında hazırlanan CZTS kristali.....74
- Şekil 4.2.13:** Cu-zengini olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan XRD deseni.....76
- Şekil 4.2.14:** Cu-zengini olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan Raman spektrumu.....76
- Şekil 4.2.15:** Cu-zengini kristalin karanlıkta (dark) sıcaklığın (T) bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenliği ( $\sigma$ ).....77
- Şekil 4.2.16:** Cu-zengini kristalin çeşitli ışık şiddetlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenliği.....79
- Şekil 4.2.17:** Cu-zengini ve Zn-fakiri içerikte üretilen CZTS kristali için içerik elementlerine ait foto-elektron piklerini farklı aşındırma süreleri için kaydedilen XPS spektrumları.....81
- Şekil 4.2.18:** Cu-zengini ve Zn-fakiri içerikte üretilen CZTS kristali için yüzey içerik element yüzde oranların (atomic concentration) nasıl değiştiğini anlamak adına elementlerin aşındırma süresine (sputter time) (0-12 dakika aralığında) bağlı kaydedilen bulunma yüzde oranların değişimi.....82
- Şekil 4.3.1:** 1P üretimine ait CZTS filmlerin tavlama sıcaklığına göre (a) XRD ve (b) Raman Spektrumu.....85
- Şekil 4.3.2:** 1P üretimine ait (a)tavlama işlemi görmemiş (as-grown), (b) 200°C de tavllanmış, (c) 300°C de tavllanmış ve (d) 400°C de tavllanmış örneklerin SEM görüntüleri.....87
- Şekil 4.3.3:** 1P üretimine ait (a) CZTS filmlerinin dalgaboyuna göre geçirgenlik grafiği,(b) 300°C de ısıl işlem görmüş filmin yasak enerji aralığı.....87
- Şekil 4.3.4:** 1P üretimine ait 300 °C'de tavlanan CZTS filminin (a) fotoiletkenliğin sıcaklık ve ışık şiddetine göre değişimi ve (b) karanlıkta (dark) ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimi.....88
- Şekil 4.3.5:** 2P üretimine ait farklı sıcaklıklarda tavlanan CZTS filmlerin (a) XRD deseni ve (b) kaydedilen Raman spektrumu.....89



- Şekil 4.3.6:** 2P üretimine ait (a) tavlama işlemi görmemiş, (b) 200 °C de tavllanmış, (c) 300 °C de tavllanmış ve (d) 400 °C de tavllanmış örneklerin SEM görüntüleri.....90
- Şekil 4.3.7:** 2P üretimine ait (a) CZTS filmlerinin dalgaboyuna göre geçirgenlik grafiği, (b) 300°C de ısıtılmış filmin yasak enerji aralığı.....90
- Şekil 4.3.8:** 2P üretimine ait 300 °C'de tavlanan CZTS filminin (a) fotoiletkenliğin sıcaklık ve ışık şiddetine göre değişimi ve (b) karanlıkta ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimi.....91
- Şekil 4.3.9:** 3P üretimine ait farklı sıcaklıklarda tavlanan CZTS ince filmlerin (a) XRD desenleri ve (b) Raman spektrumları.....92
- Şekil 4.3.10:** 3P üretimine ait (a) tavlama işlemi görmemiş (as-grown), (b)200 °C'de tavllanmış, (c) 300 °C'de tavllanmış ve (d) 400 °C'de tavllanmış CZTS ince filmleri için kaydedilen SEM görüntüleri.....93
- Şekil 4.3.11:** 3P üretimine ait (a) CZTS filmlerin dalgaboyuna göre geçirgenlik spektrumu ve (b) 300 °C'de ısıtılmış filmin yasak bant aralığının tespiti..94
- Şekil 4.3.12:** 3P üretimine ait 300 °C'de tavlanan CZTS ince filmin (a) fotoiletkenliğin sıcaklık ve ışık şiddetine göre değişimi, (b) karanlıkta ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimi.....94
- Şekil 4.3.13:** 1P, 2P ve 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlere ait kaydedilen XRD desenleri.....95
- Şekil 4.3.14:** (a) 1P, (b) 2P ve (c) 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlere ait Raman spektrumları.....96
- Şekil 4.3.15:** (a) 1P, (b) 2P ve (c) 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlere ait kaydedilen SEM görüntüleri.....96
- Şekil 4.3.16:** Farklı kalınlıklardaki CZTS/Si filmlerin dalga boyuna göre yansıma spektrumları.....97
- Şekil 4.3.17:** (a) 1P, (b) 2P ve (c) 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlerin fotoiletkenliklerinin sıcaklığa ve ışık şiddetine bağımlı değişimi.....98
- Şekil 4.3.18:** Elektron-demeti yöntemiyle cam alttaşlar üzerine kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin EDS spektrumu ve atomik kompozisyon analizi.....99
- Şekil 4.3.19:(a)**Elektron demeti yöntemiyle kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin XRD spektrumları ve (b) kaydedilen Raman spektrumları.100
- Şekil 4.3.20:** (a) ısıtılmamış (as-grown), (b) 250 °C'de, (c) 350 °C'de ve (d) 500 °C' de ısıtılmış 600 nm kalınlığındaki CZTS filmlerin SEM görüntüleri.....102
- Şekil 4.3.21:** (a) ısıtılmamış, (b) 250 °C'de, (c) 350 °C'de ve (d) 500 °C' de ısıtılmış 600 nm kalınlığındaki CZTS filmlerin AFM görüntüleri.....102
- Şekil 4.3.22:** 600 nm kalınlığında ve 500 °C'de ısıtılmış CZTS filmlerin tanecik boyut analizi.....103

- Şekil 4.3.23:** Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış, cam üzerine kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin yansıtma spektrumu.....104
- Şekil 4.3.24:** Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış, cam üzerine kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin geçirgenlik spektrumu.....104
- Şekil 4.3.25:** 500 °C de tavlanan CZTS filmlerin enerji band aralığını gösteren  $(\alpha hv)^2/hv$  foton enerjisi grafiği.....105
- Şekil 4.3.26:** Karanlıkta (dark) ve bir halojen lambanın sağladığı yaklaşık 50 mW/cm<sup>2</sup>lik bir aydınlatma şiddeti (light) altında 100-400 K sıcaklık aralığında elde edilen *iletkenlik* ( $\sigma$ )-*sıcaklık* ( $1000/T$ ) değişimi.....106
- Şekil 4.3.27:**100-400 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen Hall ölçümleri sonucunda elde edilen ( $b_1$ - $b_2$ ) sıcaklık bağımlı mobilite ( $\mu$ ) ve ( $b_3$ ) sıcaklık bağımlı deşik (hole) konsantrasyonu değişimleri.....108
- Şekil 4.3.28:** Cu yönünden fakir, Zn yönünden zengin CZTS kristali kaynak malzeme olarak kullanarak, cam yüzeyler üzerine elektron demeti yöntemi ile kaplanmış 1  $\mu$ m kalınlığındaki (a) ısıtılmamış ve (b) N<sub>2</sub> altında 500 °C'de yarım saat ısıtılmış CZTS filmlerin EDS spektrumu ve atomik elementel analizi.....110
- Şekil 4.3.29:** 1 $\mu$ m kalınlığındaki CZTS filmlerin farklı tavlama sıcaklık değerlerindeki XRD spektrumu.....111
- Şekil 4.3.30:** N<sub>2</sub> altında, 500 °C'de yarım saat tavllanmış 1 $\mu$ m kalınlığındaki CZTS ince filmlerin Raman spektrumu.....113
- Şekil 4.3.31:** (a) Hiç ısıl işlem görmemiş ve (b) 500 °C'de ısıl işlem görmüş 1 $\mu$ m kalınlığındaki CZTS ince filmlerin SEM görüntüleri.....113
- Şekil 4.3.32:** Hiç ısıl işlem uygulanmamış, (b) 250 °C, (c) 350 °C, (d) 500 °C'de tavllanmış 1  $\mu$ m kalınlığındaki CZTS ince filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri..114
- Şekil 4.3.33:** Isıl işlem uygulanmamış ve farklı sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanmış CZTS filmler için elde edilen (a) geçirgenlik ve (b) yansıtma spektrumu.....115
- Şekil 4.3.34:** 1 $\mu$ m kalınlığındaki CZTS filmlerin enerji band aralığını gösteren  $(\alpha hv)^2/hv$  foton enerjisi grafiği.....116
- Şekil 4.4.1:** Si-nanotellerin CZTS ile dekore edildikten sonraki durumunu gösteren çeşitli büyüklük mertebelerinde üstten ( $a_1$ - $a_3$ ) ve kesitten ( $b_1$ - $b_3$ ) çekilmiş SEM görüntüleri.....119
- Şekil 4.4.2:** Si-alttaş/n-Si-nanotel/p-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücresi için karanlıkta (dark) ve güneş simülatörünün sunduğu ışık (light) altında kaydedilen akım-voltaj (I-V) karakteristiği. İç grafikte ışık altında kaydedilen I-V eğrisi gösterilmektedir.....120
- Şekil 4.4.3:** Cam/Ag/N-Si-NT/P-CZTS/ITO/Al güneş hücresi yapısının oluşturulması aşamaları.....121
- Şekil 4.4.4:** (a) Si-NT'lerin ana taşıyıcı alttaş (Si-wafer) üzerindeki , (b) Ag-pasta kaplı 2.alttaş üzerine transferi ve (c) Ag pasta kaplı ikinci cam taşıyıcı alttaş

üzerindeyken 900 nm kalınlığındaki CZTS ile kaplanması sonrası kaydedilen SEM görüntüleri.....122

**Şekil 4.4.5:** Si-NT'lerin (a) ana taşıyıcı alttaş üzerindeki (transfer edilmeden önceki) , (b) Ag-pasta kaplı 2. taşıyıcı cam alttaş üzerine transfer edildikten sonra (CZTS kaplanmadan önceki) ve (c) CZTS (~500 nm) kaplandıktan sonraki kaydedilen SEM görüntüleri.....123

**Şekil 4.4.6:** Si-NT'lerin (~10,5 µm uzunluğa sahip) (a) ana taşıyıcı alttaş üzerindeki (transfer edilmeden önceki) , (b) Ag-pasta kaplı 2. taşıyıcı cam alttaş üzerine transfer edildikten sonra (CZTS kaplanmadan önceki) ve (c) CZTS (~900 nm) kaplandıktan sonraki kaydedilen SEM görüntüleri.....124

**Şekil 4.4.7:** Si-NT'lerin (~13,4 µm uzunluğa sahip) (a) ana taşıyıcı alttaş üzerindeki (transfer edilmeden önceki) , (b) Ag-pasta kaplı 2. taşıyıcı cam alttaş üzerine transfer edildikten sonra (CZTS kaplanmadan önceki) ve (c) CZTS ~500 nm) kaplandıktan sonraki kaydedilen SEM görüntüleri.....125

**Şekil 4.4.8:** 8 µm uzunluğundaki Si nanotellerin (a) transfer edilmeden önce ana alttaş üzerindeki ve (b) Ag-pasta kaplı 2.taşıyıcı cam alttaş üzerine transferi akabinde CZTS ile dekore edildikten sonraki durumunu gösteren üstten ve kesitten çekilmiş SEM görüntüleri.....126

**Şekil 4.4.9:** (a) SLG/Ag-pasta/n-Si-nanotel/P-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücresinin karanlıkta (dark) ve AM 1.5G ışık (light) altında kaydedilen akım-voltaj (I-V) karakteristikleri. (b) Aynı verilerle çizilen (AM 1.5G altında ölçülen) ve fotovoltaik etkiyi çok daha net bir şekilde ortaya çıkaran yarı-logaritmik I-V karakteristiği. Geçirgen-iletken cam üzerine transfer edilen Si-nanotellerin (c) CZTS katmanıyla dekore edilmeden (d) edildikten sonraki geçirgenlik (transmittance) ve yansımaya (Reflectance) spektrumları. İç resim Si nanotellerin geçirgen-iletken-cam üzerine transfer edildikten sonraki görüntüsünü vermektedir.....128

**Şekil 4.4.10:** Yaklaşık 300 nm çapındaki Si nanotellerin Ag-pasta kaplı cam alttaşlar üzerine transferini gösteren SEM görüntüleri. Üst-sol görüntü ana-alttaş üzerinde sentezlenen Si nanotelleri göstermektedir. Sol alt ve sağdaki görüntüler ise Ag-pasta kaplı cam alttaş üzerine transfer edildikten sonraki durumu göstermektedir. ....129

**Şekil 4.4.11:** Yaklaşık 2000 nm çapındaki Si nanotellerin Ag-pasta kaplı cam alttaşlar üzerine transferini gösteren SEM görüntüleri. Üstteki görüntüler transfer edilmeden önceki durumu altakiler ise Ag-pasta kaplı cam-alttaşlar üzerine transfer edildikten sonraki durumu göstermektedirler.....129

**Şekil 4.4.12:** (1) Transfer edilmeden önceki, (2) çapları KOH ile küçültüldükten sonra Ag-pasta kaplı cam alttaşlar üzerine transfer edildikten sonraki ve (3) Ag-pasta kaplı cam alttaş üzerindeyken CZTS ile dekore edilmiş Si mikrosütunların üstten, eğimli ve kesitten çekilen SEM görüntüleri.....131

**Şekil 4.4.13:** (1-2) Ag-pasta kaplı cam alttaş üzerine aktarılan ve 600 nm kalınlığındaki bir CZTS katmanıyla dekore edilen Si-mikro sütunlar için kesitten ve belirli bir açıyla çekilmiş SEM görüntüleri. İnşa edilen *SLG/Ag-pasta/Si-MikroSütun/CZTS/ITO/Al* güneş hücresi için (3) karanlıkta ve (4-5) AM 1.5G ışık altında kaydedilen I-V karakteristikleri. Oluşturulan aygıtın diyot karakterinin (rectification) ve fotovoltaik etkinin açık bir şekilde ortaya çıkarılması adına hem karanlıkta (3) hem de ışık altında (4) elde edilen I-V verilerin yarı-logaritmik grafikleri çizilmiştir.....131

**Şekil 4.4.14:** (a) Ana alttaş üzerinde sentezlenen, (b) Cu-folyo/PMMA alttaş üzerine transfer edilen ve (c) Ag-pasta kaplı Cu-folyo üzerine aktarıldıktan sonra 600 nm kalınlığındaki CZTS katmanıyla dekore edildikten sonraki Si nanotellerin (~8,0  $\mu\text{m}$  uzunluğundaki )kaydedilmiş SEM görüntüleri.....133

**Şekil 4.4.15:** Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS/ITO/Al yapıdaki güneş hücresinin karanlıkta (Dark) ve ışık (Light, AM 1.5G) altında kaydedilen I-V karakteristikleri ve hesaplanan performans parametreleri.....134

## Tablolar Listesi

- Tablo 4.2.1** Cu-fakiri içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için elde edilen element yüzde oranları.....65
- Tablo 4.2.2** Cu-fakiri içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için yapılan Hall ölçümü sonucu hesaplanan iletkenlik parametreleri.....70
- Tablo 4.2.3** Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için elde edilen element yüzde oranları.....75
- Tablo 4.2.4** Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için yapılan Hall ölçümü sonucu hesaplanan iletkenlik parametreleri.....80
- Tablo 4.3.1** 1P üretimine ait CZTS filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki (200-400 °C) EDS ölçüm sonuçları.....86
- Tablo 4.3.2** 2P üretimine ait filmlerin farklı tavlama sıcaklıkları için kaydedilen EDS ölçüm sonuçları.....89
- Tablo 4.3.3** 3P üretimine ait filmlerin tavlama (Annl.) sıcaklığına bağlı olarak EDS ölçüm sonuçları.....92
- Tablo 4.3.4:** Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CZTS filmleri için kaydedilen EDS sonuçları.....100
- Tablo 4.3.5** CZTS ince filmlerin XRD analizi sonucu elde edilen kırınım pikleriyle, veri tabanında bulunan 026-0575 numaralı kartta belirtilen kırınım piklerinin 2 $\theta$  değerlerinin karşılaştırılması.....101
- Tablo 4.3.6** Farklı sıcaklıklarda tavlanan CZTS filmler için hesaplanan yasak bant enerji aralıkları (Band Gaps).....106
- Tablo 4.3.7** 026-0575 numaralı referans kartın ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış CZTS filmlerin kırınım pikleri ve 2 $\theta$  değerleri.....112
- Tablo 4.3.8** 260-340 K arasında 500 °C'de tavlanan CZTS filmi için gerçekleştirilen Hall ölçüm sonuçları.....117

## ÖZET

Silisyum nanoteller maliyet-etkin olmayan sentezleme yöntemleriyle genellikle mekanik-esneklik ve optiksel-geçirgenlik gibi bazı kritik önemdeki özelliklerden yoksun belirli altaşlar üzerinde üretilir. Üzerinde sentezlendikleri altaşların belirtilen bu özelliklerden yoksun olmaları Si nanotellerin potansiyel araştırma alanlarına kısıtlama getirmektedir. Bu proje kapsamında, düzensiz bir dağılımda ve düzenli bir yapıda Si nanotellerin Si altaş üzerinde üretilebileceği ve bir polimer aracılığıyla düzenleri korunacak şekilde bir çok taşıyıcı altaş üzerine başarılı bir şekilde transfer edilebileceği gösterildi. Si-wafer üzerinde farklı uzunluktaki ve yoğunluktaki dik yönelimli Si nanoteller Ag-pasta kaplı soda-kıraç-cam (SLG), geçirgen-iletken-oksit ve metal-folyo (Cu) altaşlar üzerine başarılı bir şekilde transfer edildi. Belirtilen bu altaşlar Si nanoteller için ohmik alt-kontak gibi bir fonksiyona sahip olup elektronik ve opto-elektronik aygıtların üretimi için temel bir gereksinimdir. Bu yöntem yüksek kristal derecesindeki yarıiletken materyallerle maliyet etkin aygıtların oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Bu aynı zamanda yeni nesil yüksek verimlilikli çekirdek-kabuk mimarisindeki güneş hücrelerin inşa edilmelerinde kritik bir adım olarak görülmektedir. Sentezlenen ve farklı altaşlara transfer edilen düzenli ve düzensiz yapıdaki nanotellerin uygulaması olarak bir CZTS ince film katmanıyla dekore edilerek üçüncü nesil güneş hücreleri üretildi. Aynı malzeme kombinasyonu ile üretilen aygıtlar içerisinde en yüksek verim (% 1.31) düzensiz bir dağılımda sentezlenen Si nanotellerle başarılı. Önerilen güneş hücresi yapısında kabuki katman olarak görev alan CZTS ince filmlerin üretimi için yeni bir üretim rotası test edildi. Bu rota Bridgman yöntemiyle CZTS tek Kristal üretimi ve electron-demetiyle ince film kaplama kombinasyonuna dayanmakta olup şu ana kadar literatürde arzu edilen stokometrilere CZTS filmlerin eldesinde rapor edilen karşılaşılan bütün sorunlara çözüm getirebilmektedir. Arzu edilen stokometrilere CZTS kristalleri Bridgman yöntemiyle başarılı bir şekilde büyütüldü. Büyütülen CZTS tek Kristal küllüçelerden alınan bir miktar toz daha sonra electron-demeti yöntemi için kaynak olarak kullanılarak farklı stokometrilere yüksek kalitede tek-faz CZTS ince filmlere dönüştürülmesi başarılı.

**Anahtar Kelimeler:** Güneş hücresi, CZTS, nanotel, tek kristal, ince film



## ABSTRACT

Si Nanowires (NWs) have been commonly fabricated via expensive synthesis processes on particular substrates without some critical features such as mechanical flexibility and optical transparency. Lack of these features limit the applications in their potential research area. In this project, we demonstrated that ordered and disordered single crystalline silicon nanowires can be successfully fabricated and can be transferred from Si wafer onto a wide range of alien substrates while preserving their original order and alignment on the mother substrate. Vertically well-aligned Si NWs with different lengths and densities were successfully transferred on Ag-pre-coated glasses, transparent-conductive-oxides and metal foils (Cu), which enable ohmic contact formation between Si NWs and the employed substrates, which is essential for the fabrication of electronics and opto-electronics devices. This approach offers promise to construct low-cost device fabrication with highly crystalline semiconductor materials, which is a crucial step for the realization of next generation highly efficient core-shell solar cells. As an illustrative application, the transferred disordered and ordered Si NWs were then decorated with thin layers of CZTS for the fabrication of third generation solar cells. The device constructed with transferred disordered Si NWs has been exhibited the best power conversion efficiency (1.31 %) so far in a device constructed with the same material combination. For the fabrication of CZTS thin films functioning as a shell-component in this device structure, a new production route was tested. This route is based on a combination of CZTS single crystal growth by Bridgman technique and thin film deposition by e-beam technique, which address all the issues associated with difficulties reported so far in obtaining CZTS thin films with desired stoichiometries. CZTS single crystals with desired stoichiometries were successfully grown by Bridgman technique, a specific amount of which was then transferred to high quality mono-phase CZTS thin films via e-beam technique.

**Keywords:** Solar cell, CZTS, nanowire, single crystal, thin film



## 1. GİRİŞ

Bugün silisyum (Si) sağladığı fiyat avantajı, kararlılığı, yüksek güvenilirliği, uygun elektriksel ve optik özellikleri, ayrıca bilinen üretim tekniklerinden ötürü fotovoltaik güneş pilli uygulaması için öncelikli malzeme konumundadır. Tüm bunlara rağmen, mevcut %20 enerji verimin üzerindeki değerlere çıkartılmasında gerekli olan yüksek saflıktaki tek kristal silisyum, fiyatları çarpıcı bir şekilde yükseltmektedir. Si ve GaAs tek hücreleriyle laboratuvar şartlarında >%24 enerji verimleri elde edilebilmesine rağmen, son dönemlerde bildirilen % 25.6 verim hariç genelde ticari üretimlerde verim % 12-18 değerleri arasındadır. Yüksek verimliliğe sahip Si-wafer tabanlı güneş hücrelerinde, aygıtın aktif alanını oluşturmak için wafer malzemesinin çok küçük bir miktarı (genellikle %2-10 ) kullanılmaktadır. Geriye kalan kısım ise sadece mekanik bir destek sağlar. Yüksek verimlilikteki güneş hücrelerin maliyetinin önemli bir kısmını kullanılan Si, Ge, GaAs ve diğer birçok III-V yarıiletken tek kristal materyalin yüksek maliyeti oluşturmaktadır. Arka yansıtıcılarla beraber bir alttaşın (200-300 µm kalınlığında) üzerindeki optik soğurma sadece bir kaç mikron kalınlık içerisinde gerçekleşiyor olmasına rağmen, wafer materyalin maliyeti toplam hücrenin maliyetinin %20-80'sini oluşturabilmektedir. Alttaştaki materyalin geri kalan kısmı ise üretim ve kurulum aşamasında sadece mekanik destek için kullanılır. Eğer alttaşın aktif-olmayan kısmı ciddi manada inceltilbilse yada bir çok sayıda aygıtın üretiminde tekrar kullanılabilmesi sağlanabilirse üretim maliyeti radikal bir şekilde düşürülebilir. Ayrıca, aktif-olmayan destek kısmı güneş hücresinin esnek olabilmesini ciddi manada kısıtladığı da çok iyi bilinen bir gerçektir. Eğer her bir hücre soğurma katmanı olması gereken soğurma sırasına göre küçük kesikli kısımlardan oluşturup esnek bir alttaş üzerine aktarılabilirse, bükülebilir yüksek verimli tek kristal güneş hücreleri üretmek mümkün olabilecektir.

Geçen son yirmi yılda, tek kristal tabanlı güneş hücrelerine alternatif olabilecek yüksek verimli düşük maliyetli inorganik güneş hücreleri araştırılmaktadır. Yapılan araştırmalar, amorf-Si, organik, II-VI ve I-III-VI<sub>2</sub> gibi çeşitli materyaller üzerinde yoğunlaşmış durumdadır. Günümüz ince film güneş hücrelerin çoğu nadir, pahalı ve toksin elementler (In, Ga, Te ve toksin Cd) içeren CIS (CuInSe<sub>2</sub>), CIGS (CuIn<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>Se<sub>2</sub>) ve CdTe gibi yarıiletken materyaller kullanılarak üretilmektedir. Bu güneş hücreleri yüksek verimlilik değerlerinde ticarileşmeye başlamış olmasına rağmen, nadir ve pahalı elementlerin kullanım zorunluğu, seri üretim ve yaygınlaşmalarını önemli ölçüde kısıtlamaktadır. Dolayısıyla, son





zamanlarda ilgi düşük maliyette yüksek verimli güneş pillerin üretiminin gerçekleştirilmesi için yer kabuğunda çokça bulunan, düşük maliyetli ve çevreyle uyumlu elementleri içeren yeni fotovoltaik soğurucu materyale yoğunlaşmış durumdadır. Bahsi geçen bütün hususları bünyesinde barındıran ve karşılaşılan materyal sorunların çözen  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) bileşiği, sahip olduğu fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı ince film güneş hücreleri için gelecek vaad eden, potansiyel bir foto-soğurucu materyal olarak ortaya çıkmıştır.

Gerçekleştirilen bu projede, ucuz, hafif ve amorf yüzeyler üzerine kırma-transfer-yazdırma yöntemiyle düşük- maliyetli çekirdek-kabuk Si-nanotel/CZTS yapıda güneş hücrelerin oluşturulması için, arzu edilen stokometrilere tek-faz CZTS ince filmlerin üretilmesi amaçlanmıştır. Uygun içeriğe sahip filmlerin üretilmesi için yeni bir yol takip edilmiştir. Bu yol, kristal büyütme (Dikey Bridgman Yöntemiyle) ve ince film kaplama (elektron-demeti yöntemiyle) işlemlerinin birleşimine bağlı olup, şu ana kadar arzu edilen stokometrilere CZTS ince filmlerin elde edilmesi sürecinde ortaya çıkan ve bildirilen zorluklara çözüm getirmektedir. Proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar, esneklik, düşük maliyet ve hafiflik gibi benzersiz özellikleri kapsayan güneş hücrelerinin üretilebilmesi imkanını sunmaktadır. Başka bir deyişle, 1.nesil güneş hücrelerin verimini 3.nesil güneş hücrelerin esneklik ve hafiflik gibi avantajlarıyla birleştirmektedir. İlk prototiplerle elde edilen %1.31'lik verim , gelecekteki çalışmalarla maliyet etkin ve yüksek verimli güneş hücrelerin üretiminin başarılması noktasında bizleri cesaretlendirmiştir. Ayrıca, bu proje kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar hafif ve esnek alttaşlar üzerine yeni nesil heterojen birleşimli yüksek-performanslı güneş hücrelerinin üretimini mümkün olduğunu ortaya koymuştur.



## 2. LİTERATÖR ÖZETİ

Bugünkü fotovoltaik endüstrisinin %80'inden fazlası kristal-silisyum (c-Si) ve poli-kristal (pc-Si) wafer teknolojisine dayanmaktadır (NREL, 2010). Endüstride bu kadar baskın olmasına rağmen silisyumun daha da yayılmasının ve gelişmesinin önünde bazı engeller vardır. Si tabanlı güneş hücrelerin temel problemlerinden biri sahip olduğu doğrusal olmayan yasak-enerji bant aralığıdır. Sahip olduğu bu bant aralığından ötürü üzerine düşen ışığın önemli bir bölümünü soğurması için yaklaşık 180-300  $\mu\text{m}$  kalınlığa sahip bir katman gerektirmektedir. Ayrıca, silisyumun yasak bant enerji aralığı 1.1 eV civarında olduğu için güneşten yeryüzüne ulaşan güneş spektrumun görünür bölgesinin %50'den fazlasını soğuramamaktadır. Si tabanlı güneş hücrelerinde karşılaşılan diğer bir sorun ise yüksek verimli güneş modüllerin üretimi için Si-wafer'ların yüksek kristal kalitesinde üretilme gereksiniminden kaynaklanmaktadır. Bu da beraberinde yüksek üretim maliyeti getirmektedir. Belirtilen bu faktörler den dolayı Si-tabanlı güneş hücreleri maliyet açısından uygun bir değere indirilememektedir. Düşük maliyetli, yüksek performanslı gelecek vaadeden güneş hücrelerin geliştirilmesi için uygun enerji bant aralığına sahip yeni soğurucu materyallerin bulunması temel bir gerekliliktir.

Yukarda belirtilen kristal silisyum ile ilintili sorunlar nedeniyle, son dönemlerde ilgi ince film güneş hücrelerine yoğunlaşmış durumdadır. Ince film güneş hücresi yapısında yer alan soğurucu katmanın kalınlığı silisyumun aksine son derece düşüktür (0.5 - 5  $\mu\text{m}$ ). Dolayısıyla, soğurma mesafesinin (absorption length) bir ince film soğurucusu için 0.1-2  $\mu\text{m}$  mertebesinde olmasını gerektirir. Ince film soğurucu katmanları cam, metal folyo ya da esnek polyamid folyolar gibi alltaşlar üzerine direk kaplanabilirler. Direk bant yapısına sahip CIGS, CIS ve CdTe gibi bileşik tabanlı ince film fotovoltaik teknolojileri pazarda yerini almış durumda ve son derece önemli verim değerlerine şimdiden ulaşmış durumdadırlar. Ancak Cd ve Se gibi elementlerin toksin olmaları ve In ile Te'nin yer kabuğunda sınırlı miktarda bulunması, soğurma katmanı olarak kullanılacak bu bileşiklerin ince film fotovoltaik teknolojilerinde kullanımını sınırlamaktadır (Mitzi et al., 2008). Dolayısıyla, son zamanlarda bu bileşiklere alternatif oluşturabilecek toksin olmayan, ucuz, kolay ve çokça temin edilebilir elementler içeren bileşikler, güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak kullanılmalarına yönelik arayış büyük bir ivme kazanmış durumdadır. Bu noktada CZTS bileşiği ideal bir soğurucu malzeme olarak ön plana çıkmaktadır. CZTS'nin bünyesinde yer alan bütün içerik elementleri ucuz, az toksin ve kaynakça yer kabuğunda çokça bulunmaktadır. Zn ve Sn'nin yer kabuğunda bulunma oranları sırasıyla 79 ppm ve 2.2 ppm olup

*indiyumun* bulunma oranından, sırasıyla yaklaşık olarak 1500 ve 45 kat fazladır(Suryawanshi et al., 2013).Dolayısıyla, araştırmacılar düşük maliyetli ince-film tabanlı güneş pillerin üretimi için son zamanlarda dikkatlerini yer kabuğunda doğal ham madde kaynakların çokça bulunan elementleri içeren CZTS bileşiğine vermiş durumundadırlar. Başka bir deyişle sahip olduğu  $10^{41}$ ü aşan soğurma katsayısı ve 1.5 eV olan band aralığının yanı sıra, içerdği elementlerin doğal ham madde kaynaklarının bol miktarda ve ekonomik olması, çevreye zararlı malzeme içermemesi gibi nedenlerden ötürü CZTS bileşiği güneş hücresi yapısında kullanılabilir ideal bir soğurucu katman konumuna getirmiştir. İlerleyen bölümlerde, CZTS bileşiğinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri kısaca anlatılacaktır. Bunlara ilaveten, CZTS ince filmlerin üretilmesinde sıklıkla başvurulan kaplama teknikleri ve takibinde CZTS tabanlı güneş hücrelerinin üretiminde karşılaşılan sorunlar ve o sorunların çözümüne yönelik önerilen çözümler detaylı olarak sunulacaktır.

CZTS ince film sentezi için farklı birçok teknik kullanmak mümkündür. *Genelde iki kategoriye ayrılır: (i) vakum gerektiren ve (ii) gerektirmeyen yöntemler.* Sağladıkları yüksek düzenlilik (uniformity) nedeniyle vakum'lu yöntemler yüksek kalitede ince film aygıtların üretilmesine olanak sağlamaktadırlar. Bu teknikler, CZTS bileşiğin içerik atomlarının bir alttaş üzerine optimize edilmiş bir sıcaklık ve basınçta hedef kaynakların saçtırma veya buharlaştırma/eş-buharlaştırma (evaporation/co-evaporation) ile kaplanmasından ibarettir (Wang, 2011). Vakum tabanlı tekniklerin tekrarlanabilirliğinin (reproducibility) yanı sıra ince filmlerin kimyasal içeriğinin kolayca kontrol edilebilme gibi sağladığı önemli bazı avantajları mevcuttur. *Saçtırmalı (sputtering), buharlaştırma ve atımlı lazer kaplama,* CZTS ince film üretimi için en çok tercih edilen vakum tabanlı tekniklerin başında gelirler. Bunlar arasında en çok tercih edilen yöntem, *buharlaştırma* tekniğidir. Bu teknikle daha önce önemli bazı soğurucu katmanların başarılı bir şekilde üretilmesi birçok araştırmacı için kesterit CZTS üretimi içinde doğal bir seçenek olarak görülmesine neden olmuştur (Kemell et al., 2005). CZTS ince filmlerin üretimi için elektron-demeti (e-beam), eş-buharlaştırma, hızlı buharlaştırma ve ısıl buharlaştırma gibi farklı birçok teknik kullanılmaktadır (Araki et al., 2008, Katagiri et al., 1997, Kobayashi et al., 2005, Wang et al., 2010a). CZTS üretimi için genellikle farklı iki yaklaşım (yol) tercih edilmektedir: (i) Tek aşamalı (single step): Bütün prekürsörlerin (precursors) anlık kaplanması ve akabinde sülfürizasyon işlemine tabi tutulması; ve (ii) iki aşamalı (two step): Cu-Zn-Sn/Cu-Zn-Sn-Cu veya Cu-ZnS-SnS gibi metalik veya bilesik kaynaklardan ilk önce sıralı bir düzende ard arda kaplanması ve sonrasında

sülfür atmosferinde tavlama işlemine (sülfürizasyona) maruz bırakılmasıdır. *İlk Kesterit CZTS tabanlı güneş hücresi 1997'de rapor edilmiştir* (Katagiri et al., 1997). Bu aygıt yapısında yer alan CZTS soğurucu katmanı, e-demeti yöntemi kullanılarak cam alttaş (substrate) üzerine *Cu/Sn/Zn* sıralı metalik katmanlar kaplanarak ve akabinde 500 °C'de  $N_2+H_2S$  (%5) ortamında tavlansarak üretilmiştir. Yapısı, *Cam/Mo/CZTS/CdS/ZnO/Al* şeklinde olan güneş hücresinin enerji verim değeri sadece **% 0.66 idi**. Çok kısa bir süre sonra, benzer bir yaklaşımla 6 prekürsor farklı dizilimlerde molibdenyum (Mo) kaplı borosilika cam alttaşlar üzerine kaplandı (Araki et al., 2008). Bu işlemin ardından bu kez 560 °C'de  $N_2+S_2$  ortamında iki saatlik bir sülfürizasyona maruz bırakıldı. Yapılan XRD ölçümleri, CZTS'in kesterit yapısında olduğunu ortaya koydu. Üretilen bu CZTS ince film tabanlı güneş hücresi **%1.79** gibi bir enerji verim değerine sahipti.

Son dönemlerde yayınlanan bir çalışmada ise ısısal buharlaştırma yöntemiyle kaplanan CZTS tabanlı bir güneş hücresiyle **%8.4** gibi bir enerji verimi elde edilmesi başarılıdır (Shin et al., 2013). Bu güneş hücresi yapısında yer alan CZTS ince filmi, Mo kaplı cam alttaş üzerine elementel Cu, Zn ve Sn kaynakların ısısal buharlaştırılması ve ortama bağlı sülfürün kullanımıyla üretilmiştir. Elde edilen CZTS ince filmleri daha sonra hava ortamında 570 °C'de 5 dakikalık bir tavlama işlemine bırakılmıştır. Oluşturulan güneş hücresi *Cam/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/Al:ZnO/Ni/Al/MgF<sub>2</sub>* yapısına sahipti.

Sağladıkları düzenlilik (uniformity) ve tekrarlanabilirlik gibi önemli bazı avantajlara rağmen, yüksek maliyetli işlemler içermelerinden dolayı, vakum-tabanlı CZTS kaplama teknikleri son dönemlerde az da olsa cazibesini yitirmiştir. Günümüzde rapor edilen rekor-verime sahip güneş hücrelerinde yer alan CZTS ince film soğurucu tabakası çoğunlukla vakum gerektirmeyen üretim teknikleriyle başarılı olduğu görülmektedir. Dolayısıyla, vakum-tabanlı tekniklerin aksine, vakum gerektirmeyen yöntemler düşük-maliyetli, az malzeme ve enerji kullanımı gibi avantajlar sunması sebebiyle son dönemlerde büyük ilgi görmeye başlamıştır. CZTS ince film üretimi için en çok tercih edilen vakum-gerektirmeyen tekniklere örnek olarak *sprey piroliz* (Spray Pyrolysis), *elektro-kaplama*, *sol-gel* ve *baski screen printing* yöntemleri verilebilir (Nakayama and Ito, 1996, Scragg et al., 2008, Tanaka et al., 2007, Zhou et al., 2010).

*Kesterit yapıdaki CZTS güneş hücreleri ilk kez 1996'da rapor edilmiştir* (H. Katagiri, 1996). Vakum kaplama tekniğiyle üretilen CZTSSe tabanlı bu güneş hücresinin enerji dönüşüm verimi **% 0.66** gibi oldukça düşük bir değere sahipti. Daha sonra, vakum-kaplama yaklaşımlarına (hem buharlaştırma hem saçtırma)

getirilen yeni iyileştirme aşamaları 2008'de % 6.7 gibi bir verime sahip olan CZTS tabanlı güneş hücrelerin üretimine olanak sağlamıştır. 2010'da ise solüsyon tabanlı bir yaklaşım olan hidrizan (hydризane)-içerikli bir kaplama işlemi ile %9,7'lik bir verime sahip kesterit CZTS güneş hücresi üretilmiştir. Aynı yapıdaki güneş hücresinin verimi 2011'de %10,1'e çıkarılmıştır. Bu, CZTS tabanlı güneş hücreleri için son derece önemli bir gelişmedir. Çünkü çok ucuz olan solüsyon tabanlı bir işlemle üretilen güneş hücresinin verimi vakum-tabanlı üretim teknikleriyle üretilen güneş hücrelerinden elde edilen enerji verimiyle yarış edebilir bir seviyeye geldiğini göstermektedir. Üstelik bunu çok daha düşük bir maliyetle başarma imkânını beraberinde sunmaktadır (Barkhouse et al., 2012, Todorov et al., 2010). Bu ve benzeri nedenlerden ötürü son dönemlerde CZTS güneş hücreleri üzerine son derece yoğun bir ilgi yönelmiş durumdadır. Ayrıca, artan bu enerji verim iyileştirmelerinin hangi değerlere ulaşabileceği ve bunun CIGS güneş hücreleriyle yarışır bir hale gelip gelmeyeceği büyük bir merak konusudur. Merak edilen diğer önemli bir konu da CZTS tabanlı güneş hücrelerin gelişmesinin önündeki potansiyel engellerin var olup olmadığının belirlenmesidir. Örneğin, şimdiden *materyal yönünden bazı sorunların* olduğu belirlenmiş durumdadır. Bunlardan bir kaç şu şekilde özetlenebilir (Dudchak and Piskach, 2003, Nagoya et al., 2010): (i) *Çok dar istikrarlı (stabil) bir faz bölgesine sahip olmaları*, (ii) *İstenilen stokometride ve faz saflığında elde edilmelerinde karşılaşılan zorluklar (Sn'nin kolayca yapıdan ayrılması gibi)*, ve (iii) *istenmeyen bozuklukların ve kusurların yapıda oluşmaları (Zn<sub>Cu</sub>, ve Cu<sub>Zn</sub> gibi)*. Belirtilen CZTS materyali ile ilgili bu temel problemler, *üretilecek CZTS güneş hücresi aygıtların, düşük devre voltajlı (V<sub>oc</sub>), yüksek seri dirençli (R<sub>s</sub>) ve düşük doldurma çarpanlı (FF) olmalarına; dolayısıyla enerji dönüşüm veriminin CIGS tabanlı güneş hücrelerine göre çok daha düşük bir değerde kalmasına neden olmaktadır (Gunawan et al., 2010, Mitzi et al., 2011).*

2013 yılında, CZTSSe tabanlı güneş hücresiyle %11'in üzerin bir verime ulaşılmıştır (Todorov et al., 2013). Daha önce rapor edilen verimlere göre daha yüksek bir değerde elde edilme nedeni olarak iyileştirilen FF (doldurma çarpanı) ve kısa-devre akımı (I<sub>sc</sub>) parametreleri gösterilmiştir. *Maalesef, V<sub>oc</sub> ise daha önce elde edilen seviyelerde kalmış olup herhangi bir iyileşme gözlemlenmemiştir. Dolayısıyla, V<sub>oc</sub>'nin iyileştirilmesi CIGS ile elde edilen yüksek verimlere ulaşma çabasında son derece önemli bir rol oynayacağı yadsınamaz bir gerçektir.* Rapor edilen bazı çalışmalarda elde edilen düşük V<sub>oc</sub>'nin nedeni olarak arayüz-rekombinasyonları (interface-recombinations) gösterilse de (Gunawan et al., 2010), son dönemlerde yayınlanan bir çalışmada buna neden olarak güçlü kompensasyonla (compensation) tetiklenen elektrostatik potansiyel

salınımlara neden olan kuyruk seviyelerin (tail states) varlığı gösterilmiştir (Gokmen et al., 2013). CZTS güneş hücrelerin verimin halen CIGS güneş hücrelerinkinden daha düşük olmasının altında yatan diğer önemli bir etken de yüksek seri direnç ( $R_s$ ) değerleridir. Bir güneş hücresinin seri direnci iletken-geçirgen-oksit (TCO) katmanına, üst elektrorodun kalitesine ve alt Mo/CZTS kantağın elektronik doğasına bağlıdır (Wang et al., 2010b). Ayrıca, CZTS ve Mo arka kontak arasındaki ara yüzde  $MoS_2$  tabakasının varlığı CZTS aygıtlarında yüksek  $R_s$  değerlerin oluşmasından sorumlu olabileceği daha önceki çalışmalarda ifade edilmiştir (Mitzi et al., 2011).

Günümüzde, güneş hücrelerin maliyetini azaltmaya ve enerji dönüşüm verimini artırmaya yönelik farklı alanlardaki çalışmaların sayısının fazla olmasına rağmen, bunların hibrit yapılar oluşturmak üzere bir araya getirilmesine yönelik çalışmaların sayısı yok denecek kadar azdır. Bu anlamda, bu projenin birinci amacını ucuz-basit üretim teknikleriyle (metal yardımcı kimyasal oyma) Si makro-/nanoyapıların üretilmesi oluşturmuştur. İkinci amacını, CZTS ince filmlerin Bridgman yöntemi ile büyütülmüş tek kristallerinden elde edilen stokometrik kristal tozun, kaynak olarak kullanılmasıyla elektron-demeti (e-beam) yöntemi ile basit ve pratik bir şekilde üretilmesidir. İçerik elementlerin istenilen stokometrilere yapıda yer almasını sağlamak adına, doğru oranlarda içerik element yüzdelere sahip CZTS tek kristallerin Bridgman tekniği ile büyütülmesi ve elde edilen kristal tozun kaynak olarak kullanılarak elektron-demeti yöntemi ile buharlaştırılması daha önce detaylı olarak tanıtılan stokometri ve ikincil faz oluşum sorunlarını ortadan kaldıracığı proje önerisinde öngörülmüştü.

Yürütülenbu proje kapsamında, çekirdek-kabuk mimarisindeki n-Si/p-CZTS güneş gözelerin herhangi bir alttaş üzerinde üretilebilmesi ilk kez bu proje kapsamında gerçekleştirilmiştir. Oluşturulan çekirdek-kabuk mimarisi için silisyum bilinçli olarak tercih edilmiştir. Çünkü hedeflenen hetero-eklem (hetero-junction) tabanlı güneş hücresinde düşünülmesi gereken en önemli noktalarından biri eklem oluşturulacak olan ara yüzeyin kalitesidir. Yüksek kalitedeki bir ara yüzey için örgü-eşleşmesi (lattice-matching) olması şarttır. Bunun sağlanması için hetero-eklemi oluşturan her bir bileşen katmanın sahip olduğu örgü sabitinin birbirine yakın olması gerekmektedir. Silisyum ve CZTS'in birim hücrelerine (unit cells) bakıldığında sırasıyla kübik ve tetragonal kristal sistemlerine sahip olduğu görülür. Sahip oldukları örgü sabitleri tetragonal kristal sistemi için  $a=0.5427$  nm,  $c=1.0848$  nm (JCPDS No. 026-0575) ve Si kübik için ise  $0.5430$  nm (JCPDS No. 00-001-0787) olduğu bilinmektedir. Sahip olunan yakın örgü sabitleri nedeniyle bu iki materyalin oluşturacağı bir ara yüzeyde çok az bir örgü-eşleşmemesi (lattice-mismatching) olacağından dolayı yüksek



kalitede n-Si/p-CZTS hetero-eklemi oluşturulabilir. Dolaysıyla, CZTS'in soğurma katmanı olarak sunmuş olduğu üstün özellikler, yüksek bir teknolojiye erişmiş olan ve düşük bir maliyette elde edilebilir Si materyali ile bir araya getirildiğinde, düşük maliyetli yüksek verimlilikteki güneş gözelerin üretilmesi mümkün olabilecektir. Ayrıca, transfer tekniğiyle güneş hücrelerin herhangi bir yüzey üzerine (plastik, metal, cam vs.) inşa edilebilme olanağı söz konusu olduğu için günümüzde Si-tabanlı güneş hücrelerin gelişimi önünde büyük bir engel olarak duran esnek yüzeyler üzerine kaplanamama engeli de ortadan kalkmış olacaktır.

### 3. GEREÇ VE YÖNTEM

#### 3.1 Si Nano/makro-Yapıların Sentezi ve Farklı Altaşlar Üzerine Transferi

Bu proje kapsamında Si nanotelleri (NT) sentezlemek için elektropsuz oyma ya da diğer ismiyle metal yardımcı kimyasal oyma (electroless etching, metal-assisted chemical etching-MACE) tekniği tercih edilmiştir. Bu teknikte, anotta ve katotta simultane gerçekleşen redoks tepkimeleri sonucunda Si nanoteller oluşmaktadır. Bu işlem, katalizör olarak Au, Ag, Fe gibi metal nano-parçacıklar kullanılarak silikonun oksitlendirilmesi ve HF (Hidroflorik asit) solüsyonu ile selektif oksitlenen kısmın kaldırılmasına (oyulmasına) dayanan bir işlemdir. Oyma mekanizması, anot ve katotta gerçekleşen redoks tepkimelerinden oluşmaktadır. Si nanotellerin EO yöntemiyle sentezi için iki farklı çözelti (solüsyon) kullanılabilir: (i)  $AgNO_3/HF$  ve (ii)  $H_2O_2/HF$ .  $AgNO_3/HF$  kullanılarak nanotel sentezi için kullanılacak olan temizlenmiş silikon altaş,  $AgNO_3$ (gümüş nitrat), HF ve deiyonize su (DI water) ile hazırlanan solüsyona batırılır. Silikon yüzeyinin bu solüsyona batırılmasıyla beraber bir dizi kimyasal reaksiyon başlar. İlk reaksiyon katot metal yüzeyi ile solüsyon ara yüzeyinde gerçekleşirken ikinci reaksiyon metal yüzey ile silikon ara yüzeyinde gerçekleşmektedir. Katodik reaksiyon  $Ag^+$  iyonlarının indirgenmesine neden olurken, anodik reaksiyonlar silikonun oksitlenmesine yol açar (Chartier et al., 2008).  $Ag^+$  iyonları, silikonun valans bandından elektron kopartabilmek için Si yüzeyine yaklaşır. Ag gibi metal nano-parçacıkların elektronegatifliği silikondan daha büyüktür ve negatif yüklü hale gelmek için silikondan elektron çekmek isterler.  $Ag^+$  iyonları silikondan elektron çekerken, silikona da deşik (hole) enjekte etmiş olur. Silikondan elektron koparan  $Ag^+$  iyonları Ag atomlarına dönüşür.  $Ag^+$  iyonlarının indirgenmesinde sayısız elektronun Si tarafından serbest bırakılmasından sonra Ag metal parçacıkların altında simultane olarak  $SiO_2$  oluşur. Ag parçacıklarının çevresinde



oluşan  $\text{SiO}_2$ , solüsyon içerisindeki HF tarafından oyulur. Sonuç olarak bir çukur formu oluşur ve bu süreç devam ettikçe silikon nanotel oluşumu sağlanmış olur. Elektrodsuz oyma tekniği ile Si nanotel üretmek için ilk önce kullanılacak silikonlar temizlik aşamasından geçirilmiştir. Aseton (Merck), IPA (Merck) ve deiyonize su içerisinde 10'ar dakika sonike edilen n ve p tipi, 1-5  $\Omega\text{cm}$  dirence sahip (100) Si alttaşlar (Techinstro) daha sonra 3:1  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (95-97%): $\text{H}_2\text{O}_2$ (35%) oranında hazırlanan piranha solüsyonunda yarım saat bekletildi. Piranha solüsyonunda çıkarılan silikonlar, yüzeyden oksit tabakasının kaldırılması için son olarak 1:10 oranında hazırlanan HF: $\text{H}_2\text{O}$  solüsyonunda 2 dakika bekletildi. Saf su ile durulanan silikonlar  $\text{N}_2$  ile kurutulurken Si nanotel sentezi için hazır hale getirildi. Temizlenen silikonlar içerisinde, belirli oranlarda HF (38-40 %, Merck),  $\text{AgNO}_3$  (Sigma Aldrich) ve deiyonize sudan (DI) oluşan karışım barındıran teflon kap içine batırıldı. Solüsyon sıcaklığı farklı değerler için ayarlanarak silikon nanotellerin oluşması için belirli sürelerde bekletildi. Bu süreler sonunda, solüsyondan çıkarılan Si örnekleri 9:1 oranında hazırlanan  $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$  solüsyonuna koyularak yan ürünlerin (precursors) ve Ag parçacıkların yapıdan uzaklaştırılması sağlandı. En son deiyonize sudan geçirilen örnekler yine  $\text{N}_2$  altında kurutuldu.

Si nanoteller  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  karışımı içerisinde sentezlenebildiği gibi  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  karışımı içerisinde de sentezlenebilir. Burada tek fark, deşik donörü (hole donor), oksitleyici madde olarak  $\text{AgNO}_3$  yerine  $\text{H}_2\text{O}_2$ 'nin görev yapmasıdır.

Standart temizleme prosedüründen geçirilen p-tipi Si külçeler üzerine belirli bir süre  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  çözeltisinde bekletilerek Ag nanoparçacıkların kaplanması sonrasında, oranları sırasıyla 4:1:8 olarak hazırlanan  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  karışımı içerisinde atılarak oda sıcaklığında farklı süreler için bekletildi. Bu karışımdan çıkarılan, oyma işlemi görmüş silikonlar, 9:1 oranında hazırlanan  $\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3$  solüsyonunda yaklaşık yarım saat bekletilip deiyonize su ile durulanıp  $\text{N}_2$  altında kurutuldu.

Belirli çaplarda ve düzende Si nano/makro-yapıların sentezi için metal katmanın bu doğrultuda Si wafer'ler üzerine aktarılması gerekmektedir. Bunun başarılması adına bu proje kapsamında polystyrene (PS) nanokürelerden oluşan tek katmanlar maske olarak kullanılmıştır. PS nanokürelerin Si yüzeyine kaplanması için döner-kaplama (spin-coating) metodu kullanılmıştır. Döner-kaplama ile yapılan kaplamalardaki en büyük sorun optimize edilmesi gereken birçok parametrenin bulunmasıdır. Döner-kaplama yöntemi ile kaplama esnasında yerçekimi, eylemsizlik, yüzey gerilimi ve sürtünme gibi ana kuvvetler etkilidir. Bunlardan en önemlisi kaplama hızı parametresidir. Çünkü kaplama hızı hem nanokürelerin yüzeydeki dağılımını hem de solüsyonun buharlaşmasını doğrudan etkileyen bir parametredir. Kaplama hızının artırılması çift katmanlı bir





kaplamanın oluşumunu minimuma indirir, düzenli ve sıkı istifli altıgen yapının oluşumuna yardımcı olur. Daha yüksek kaplama hızlarında çift katmanlı kaplama oluşumu kaybolur ve nanokürelerin yüzeyi kaplama oranı artar ancak bu hız daha da arttırılırsa nanokürelerin yüzeyi kaplama oranı artmaz aksine merkezde küçük miktarda da olsa nanoküre yığınları görülebilir. Sigma Aldrich firmasından temin edilen farklı çaplardaki (0.46 ve 3.0  $\mu\text{m}$ ) polystyrene nanoküreler döner-kaplama yardımıyla N-tipi silikon (<100>,  $\text{çap: } 100 \pm 0.5\text{mm}$ , direnç: 1-5  $\Omega\text{cm}$ , kalınlık: 500-550  $\mu\text{m}$ , Techinstro) yüzeyler üzerine kaplanmaya çalışıldı. Nanoküreler silikon yüzeyler üzerine kaplanmadan önce iyice temizlendi ve hidrofilik hale getirildi. Temizlik işlemi için, 1cm x 1cm boyutunda kesilmiş Si parçalar 10 dakika aseton (Merck), 10 dakika IPA (Merck) ve 10 dakika de-iyonize su içerisinde sonike edildi ve  $\text{N}_2$  altında kurutuldu. Bu temizlik işleminin ardından Si yüzeylerin hidrofilik hale getirilmeleri için piranha solüsyonu hazırlandı. Solüsyonun yüzey tarafından çekilmesi ve nanokürelerin yüzeye yığın halinde değil de homojen ve tek katman olarak yayılabilmeleri için yüzeyin hidrofilik olması gerekmektedir. Piranha solüsyonu için,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Carlo Erba, %95-97) ve  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Merck, %35)'nin hacimsel olarak 3:1 oranında karıştırılmasıyla hazırlanan solüsyon kullanıldı. Si yüzeyler bu piranha solüsyonu içerisinde 30 dakika bekletilip de-iyonize su ile durulandıktan sonra azot tabancasıyla kurutularak kaplamaya hazır hale getirildi. 460 nm çaplı nanoküreleri içeren solüsyondan alınan bir miktar solüsyon hacimsel olarak 1:1 olacak şekilde etanol ile karıştırıldı. Bu etanol-nanoküre karışımı 3 saat boyunca ultrasonik banyoda bırakılarak iyice karışmaları sağlandı. Solüsyonun karışımı tamamlandıktan sonra, hidrofilik hale getirilen silikonlar döner-kaplama sistemine yerleştirildi. Hazırlanan nanoküre-etanol karışımından mikropipetle alınan 20  $\mu\text{L}$ 'lik solüsyon Si yüzeyi üzerine damlatıldı. Başlangıçta Si üzerine 2000 rpm ve 30 sn kaplama parametreleriyle kaplanana nanokürelerin SEM görüntüsü incelendi. SEM görüntüleri incelendiğinde nanokürelerin yüzeye gelişigüzel ve çok katmanlı bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir. Başlangıçta 1:1 hacimsel oranında hazırlanan nanoküre-etanol karışımı, etanol oranı 2 kat arttırılarak 1:2 olacak şekilde tekrar hazırlandı ve döner-kaplama ile kaplama parametreleri aynı kalacak şekilde kaplandı. Kaplama hızı, konsantrasyon, yüzey aktif madde gibi etmenlerin etkisi araştırılırken diğer bütün parametreler sabit kalacak şekilde sadece bir parametre değiştirilerek sonuçlar karşılaştırıldı. Bu yüzden de konsantrasyon oranı değiştirildiğinde de yine aynı kaplama hızı ve süreleri kullanılmıştır. Nanoküre-etanol oranı 1:2 olarak ayarlandıktan sonra hazırlanan solüsyon kullanılarak, 3000 rpm hız, 30 saniye süre parametreleriyle kaplanmış ve yüzeye tek katman halinde yayılmış 460 nm çaplı nanokürelerin SEM görüntüsü



kaydedilmiştir. Görüntüler incelendiğinde *nanoküreler döner-kaplama metodu ile hidrofilik hale getirilmiş Si alttaşlar üzerine tek katman halinde kaplandığı çok net bir şekilde görülmüştür.*

Belirli bir düzende silikon nanotellerin sentezlenebilmesi ve ardından da farklı yüzeylere transfer edilebilmesi için nanokürelerden oluşan maskeler kullanıldı. Bunun için nanokürelerin yüzeye tek katman halinde yayılabilmeleri, plazma ile çaplarının küçültülerek metal kaplanması, ardından da nanokürelerin kaldırılıp (lift-off) oluşan desenle Nanotel sentezlenmesi gerekmektedir.

Yüzeye tek katman halinde kaplanan nanokürelerin çapları oksijen plazma ile küçültüldü. Küçültme miktarı belirli bir güç için işlem süresi ile orantılı olduğu için işlem süresini ayarlayarak istenilen çaplarda nanoküreler elde edilmiştir. PS nanokürelerin çaplarının küçültülmesi için Torr international, inc sistemi kullanıldı. Küçültme işlemi oksijen atmosferinde (50 sccm O<sub>2</sub>) ve 50 mTorr ortam basıncında gerçekleştirildi. Farklı güçler ve süreler kullanılarak çaplarını küçültebildiğimiz nanokürelerin analizi 1.gelişme raporunda sunulmuş ve bu denemelerde 50W- 60s, 50W- 100s ve 70W- 60s gibi farklı güçlerde ve sürelerde plazma işlemi uygulanmıştı. Bir önceki gelişme raporunda optimize ettiğimiz parametrelere göre, kullanılacak olan güç 70W olarak sabit tutuldu. İşlem süresi olarak min 60 saniye olacak şekilde 80, 100 ve 240 s gibi giderek artan farklı değerler seçildi. 70W- 60s parametreleri ile yapılan işlemler en iyi sonuçları sunmuştur. Kaydedilen SEM görüntülerine bakıldığında, işlem süresinin artmasıyla plazmaya maruz kalmış nanokürelerin çapları da o doğrultuda azaldığı gözlemlenmiştir. 70W güç ve 60s süreyle işlem görmüş 460 nm çapına sahip nanokürelerin çapları neredeyse % 46 oranında azalmıştır. Güç 70W olarak ayarlandığında, işlem süresi 60s iken çapların ortalama 250nm, 80s iken çapların ortalama 150nm, 100s iken çapların ortalama 140nm ve 240s iken çapların ortalama 100nm olduğu gözlemlenmiştir. Termal buharlaştırıcı ile üzerlerine metal (Ag, Au gibi) kaplanan nanokürelerin, Si nanotel sentezi için bir maske oluşturabilmesi için nanokürelerin kaldırılması gerekmektedir. Metal kaplanan nanokürelili yüzey, bu aşamadan sonra küreleri kaldırma işlemine (lift-off) tabii tutulmuştur. Küreleri kaldırmak için farklı kimyasallar denenebilir. Metal ile kaplanan küreler toluen, IPA (izopropil alkol), etanol, kloroform, aseton ya da de-iyonize su (DI-Water) içerisinde belirli bir süre için bekletilerek yüzeyden kaldırılabilir. Nanokürelerin daha etkin bir şekilde kaldırılması için bu işlemi ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilir. Eğer bu işlem de-iyonize su içerisinde değil de alkol ya da aseton gibi kimyasallar içerisinde gerçekleştirilirse ayrıca de-iyonize su içerisinde de bekletilmelidir. Özellikle toluen ve kloroform gibi kimyasallar yüzeyde kalıntılara neden olabilmektedir. Bu çalışmada üzerleri metal

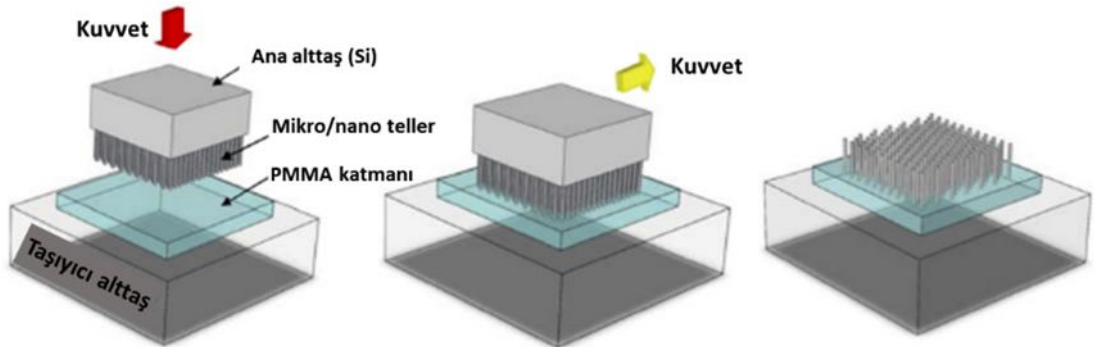


kaplanan nanoküreleri kaldırmak için tolüen kullanıldı. Metal kaplı nanoküreler tolüen içerisinde 3 dakika, de-iyonize su içerisinde de 5 dakika sonike edildikten sonra azot tabancasıyla kurutuldu.

Nanoküreler çapları küçültülüp, üzerleri metalle kaplanıp, tolüende sonike edilip küreleri kaldırıldıktan sonra Si Nanotel sentezi için hazır hale getirildi. Başka bir deyişle düzenli bir yapıda nanoyapıların sentezi için uygun bir metal deseni hazırlanmış oldu. Si nanoteller  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  karışımı içerisinde sentezlenebildiği gibi  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  karışımı içerisinde de sentezlenebilir. Burada tek fark, deşik donörü (hole donor), oksitleyici madde olarak  $\text{AgNO}_3$  yerine  $\text{H}_2\text{O}_2$  'nin görev yapmasıdır. Eğer bu elde ettiğimiz maske  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  solüsyonuna atılsaydı metal kısımlar aynen duracak, deliklerin olduğu silikon kısımlar ise aşınmış (etching) olacaktır. Elde ettiğimiz maske  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{De-iyonize su}$  dan oluşan solüsyona atılırsa bu defa işlem tam tersi gerçekleşecektir. Metal kısımlar çöktürülecek, silikon delikler ise aynen kalacaktır. Metal kısımlar çöktürüldüğü için silikon delikler Nanotel olarak karşımıza çıkacaktır. Oluşacak olan nanotellerin çapları, silikon deliklerin çapları kadar olacaktır. Metal kaplanan farklı çaplardaki nanoküreler tolüende bekletilerek lift off işlemi uygulanmış ve ardından HF (38-40 %, Merck)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (35%, Merck)/De-iyonize su karışımında farklı süreler için bekletilmiştir. Hazırlanan bu karışımda HF: $\text{H}_2\text{O}_2$ :De-iyonize su oranı hacimsel olarak 4:1:5 olarak belirlenmiştir. Karışımda farklı süreler için tutulan örnekler ilk önce saf su ile durulanıp azot tabancasıyla kurutulmuş ardından da hazırlanan kral suyunda bekletilerek yüzeydeki metallerin kaldırılması sağlanmıştır. Kral suyu için, 3:1 oranında HCl (Merck):  $\text{HNO}_3$  (Merck) karıştırılmış, örnek içerisinde 30 dakika tutulduktan sonra saf su ile durularak, azot tabancasıyla kurutulmuştur. Sonuç olarak farklı çaplarda ve uzunluklarda Si nano/makroyapılar başarılı bir şekilde sentezlenmiştir.

Proje kapsamında farklı boy, yoğunluk ve dizilim özelliklerine sahip tek kristal silikon nanotellerin PMMA polimer aracılığıyla cam, iletken cam ve esnek yüzeylere transfer edilmesi hedeflenmişti. Transfer aşamasında kullanılacak alttaşlar (normal cam (soda-kireç), indiyum kalay oksit (ITO) kaplı cam, ve esnek bakır folyo) sırasıyla aseton, izopropanol ve deiyonize su (DIW) içinde 10'ar dakika süreyle ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Ardından hava yardımıyla kurutularak PMMA solüsyonu ile kaplanmaya hazır hale getirilmiştir. PMMA solüsyonu hazırlanmasında aseton, benzen, toluen ve kloroform gibi çeşitli çözücüler kullanılmaktadır. Literatür taraması sonucu aseton ve kloroform ile hazırlanan PMMA solüsyonunun yaygın bir şekilde kullanıldığı saptanmıştır. Bu nedenle, PMMA solüsyonu hazırlamak için aseton ve kloroform olmak üzere iki farklı çözücü test edilmiştir. Bir miktar çözücü malzeme içine eşit miktarda PMMA

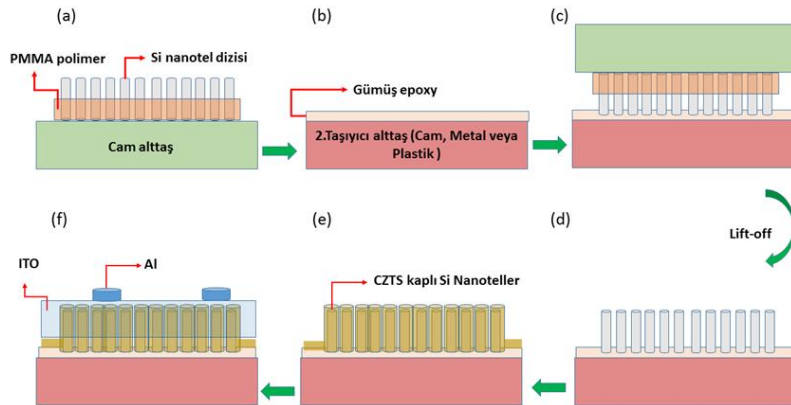
konularak 50° sıcaklıkta manyetik karıştırıcı yardımıyla karıştırılarak PMMA solüsyonları hazırlanmıştır. Si nano/makro-yapıların üzerine transfer edileceği taşıyıcı alttaşlar (carrier substrates) üzerine kaplanacak PMMA solüsyonunun kalınlığını belirlemede solüsyon yoğunluğu ve spin kaplayıcının dakika başına dönme miktarı (rpm) olmak üzere iki parametre incelenmiştir. Transfer işlemi sırasında nanoteller için en uygun kalınlığın belirlenmesi için farklı parametrelerle yapılan denemeler gerçekleştirilerek bir tablo oluşturuldu. Uzun boya sahip nanoteller için daha kalın, kısa boyda olan nanoteller için ise daha ince PMMA kaplamanın gerekebileceği göz önünde bulundurulmuştur. Denemeler sonucunda, PMMA kalınlığının kaplanan yüzeye bağlı olarak çok fazla değişmediği görülmüştür. Katı ve esnek yüzeylerde aynı kalınlık için aynı kaplama parametreleri kullanılmıştır. Transfer işleminin adımlarını içeren şematik gösterim Şekil 1’de gösterilmiştir (hilmi ünlünün kitabında yer alıyor). Uygulamada çoğu durumda 0,35 g PMMA içeren PMMA/kloroform solüsyonu tercih edilmiştir. ~2 µm kalınlığında PMMA kaplı taşıyıcı alttaş üzerine, Si nanoteller büyütülmüş Si plaka **Şekil 3.1.1**’deki gibi kapatılarak katılar için 275°C’de, bakır ve molibdenyum folyo gibi esnek alttaşlar için 220°’de 5 dakika ısıtılmıştır. Ardından Si plaka üzerine çeşitli şekillerde basınç uygulanarak nanotellerin PMMA içine batması amaçlanmıştır. Farklı büyüklükte basınçlar uygulanarak farklı yoğunluğa ve dizilime sahip Si nanoteller için farklı basınç değerlerine ihtiyaç duyulduğu saptanmıştır. Son adımda soğutulan alttaş ile birleşik yapıdaki Si plakaya paralel ve ani olacak şekilde kuvvet uygulanarak Si nanotellerin taşıyıcı alttaşa geçmesi sağlanmıştır.



**Şekil 3.1.1** Si nanotellerin taşıyıcı alttaş üzerine transfer edilmesinde uygulanan adımların şematik gösterimi (Ünlü, 2016).

Si bir boyuttaki (1D) yapılar birinci taşıyıcı cam alttaşlar üzerine PMMA aracılığıyla aktarıldıktan sonra proje kapsamında hedeflenen Ag-pasta/n-Si/p-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücrelerin inşası için Ag-pasta kaplı cam alttaşlar (ikinci taşıyıcı alttaş) üzerine tekrar transfer edilmesi gerekmektedir. Bu iş için takip edilmesi gereken aşamalar **Şekil 3.1.2**’de gösterilmiştir. Ag epoxy

(pasta) olarak kullanılan Sigma-Aldrich marka iletken kaplama malzemesi, iki farklı metot ile ikinci taşıyıcı alttaş üzerine kaplandı. İlk olarak iki cam alttaş arasına konulan Ag pasta camların birbiri üzerinde baskı ile kaydırılması sonucu her iki cam da Ag epoxy ile kaplandı. Bu yöntemde bastırma kuvvetinin büyüklüğüne bağlı olarak 4 ile 15  $\mu\text{m}$  kalınlığında bir kaplama elde edildi. Ancak daha sonra DEKTAK yüzey profilometre ile incelendiğinde Ag epoxyinin yeterince homojen olarak kaplanmadığı ve camların birbiri üzerinde kayma hareketine bağlı kalınlık farklılıkları olduğu tespit edildi. Alternatif yöntem olarak Ag pasta 3-boyutta kontrollü olarak hareket etme yetisi olan bir mekanik kolun ucuna entegre edilen bir jilet yardımı ile cam üzerine sürülerek kaplama işlemi yapıldı. Bu yöntem sonucunda 5 ile 10  $\mu\text{m}$  kaplama kalınlığına ulaşıldı. Birinci yöntemin tersine, bu yöntem ile daha homojen bir kaplama yapılmış oldu ve kaplama üzerindeki kalınlık farklılıklarının da daha az olduğu DEKTAK ile gözlemlendi. Si nanotellerin Ag epoxy üzerine transferi için öncelikle birinci alttaş üzerine transfer edilen Si-NT'ler, Ag epoxy kaplı ikinci taşıyıcı alttaş üzerine kaydırılmadan bırakıldı ve dik kuvvet uygulanarak bastırıldı. Dik kuvvet 5 ve 10 kg'luk silindir şeklindeki ağırlıkların taşıyıcı alttaşlar üzerine koyulması ile uygulandı. Uygulanan dik kuvvetin yardımıyla Si-NT'ler Ag epoxy içerisine batması sağlandı. Böylece birinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'lerin yönelimlerini koruyarak Ag epoxy kaplı ikinci taşıyıcı alttaşa aktarımı amaçlandı. Örnekler, ısıtıcı yardımıyla PMMA'nın camsı geçiş sıcaklığı olan 165 °C'yi geçmemek şartıyla belirli bir sıcaklıkta bir süre bekletilerek Ag epoxyinin kurutulması amaçlandı. Bu bağlamda örnekler 120 ve 150 °C'ye ayarlanmış ısıtıcıda 60, 90 ve 120 dakika bekletilerek Ag epoxy kurutuldu. 90 ve 120 dakikalık bekleme sürelerinde Ag epoxyinin üzerinde küçük ve bölgesel ince çatlaklar olduğu gözlemlendi. Denemeler sonucunda Ag epoxyinin kuruması, örneklerin 150 °C'de 60 dakika bekletilmesinin yeterli olduğu anlaşıldı.



**Şekil 3.1.2.** Cam/Ag/n-Si-NT/p-CZTS/Al çekirdek-kabuk güneş hücresinin üretilme aşamaları.

Ag epoxyinin kurummasının ardından birinci taşıyıcı alttaş üzerindeki PMMA'nın bir kimyasal yardımı ile çözülerek alttaşların birbirinden ayrılması amaçlandı. Asetonun PMMA için iyi bir çözücü olduğu bilindiği için bu işlem için kullanıldı. Bu işlemde PMMA kaplamasının asetona kullanılarak taşıyıcı alttaşların ayrılmasında bekleme süresi son derece önemlidir. Çünkü asetona PMMA'ın yanı sıra Ag epoxy kaplamayı da çözebilen bir kimyasaldır. Bu bağlamda bekleme süresi ve metodu denemeler yapılarak optimize edildi. Öncelikle asetona ile çözme yöntemi olarak serbest bekletme ve ultrasonik banyoda bekletme ele alındı. Denemeler sonucunda ultrasonik banyoda bekletmenin çözünme hızını arttırdığı ancak Ag epoxy kaplamasına zarar verdiği gözlemlendi. Ayrıca ultrasonik banyoda bekletmenin Si-NT'ler için de zarar verici olabileceği kanısına varıldı. Diğer seçenek olan serbest bekletmede ise en uygun sürenin belirlenmesi için bazı denemeler yapıldı. Yapılan denemeler neticesinde ~3-3,5 µm kalınlığındaki PMMA kaplamasının asetona ile çözülerek iki taşıyıcı alttaşın birbirinden ayrılması için en uygun bekletme süresinin 90 saniye olduğu tespit edildi. Buna göre örnekler 90 saniye boyunca asetona içerisinde serbest şekilde bekletilerek taşıyıcı alttaşlar birbirinden ayrılması sağlandı. Genellikle bu bekleme süresi sonucunda taşıyıcı alttaşlar kendiliğinden ayrıldı. Kendiliğinden ayrılmayan örnekler için 90 saniyenin sonunda cımbız yardımıyla hafif yatay kuvvet uygulandı. Bütün bu işlemler sonucunda Si nano/makro-yapılar Ag-pasta kaplı cam alttaşlar üzerine ana alttaş üzerindeki düzenleri korunarak transferleri sağlanmış oldu.

### 3.2 CZTS Tek Kristallerin Bridgman Yöntemiyle Büyütülmesi

Bu proje kapsamında, CZTS ince filmlerini yüksek kalitede üretebilmek amacı ile, Bridgman yöntemi ile stokiometrik ve farklı oranlarda olmak üzere CZTS kristalin büyütülmesi amaçlanmıştır. Dolayısıyla, bunun gerçekleştirilmesi adına hem stokiometrik hemde stokiometrik olmayan CZTS kristal külçeleri (ingots) 3-Bölgeli dikey Bridgman sistemiyle üretildi. Kristallerin büyütülmesi üç aşamadan oluşur: kuartz ampul temizliği, sinterleme ve Bridgman yöntemi ile kristal büyütme aşamaları. İlk olarak kuartz ampul deiyonize su (DI water) su ile ultrasonik temizleyici içinde 10 dakika tutularak temizlendi. Ardından, 10'ar dakika asetona (acetone), isopropanol (IPA) ve %5 lik hidroflorik asit (HF):DI ile ultrasonik temizleyici yardımı ile temizlik işlemine devam edildi. Bu işlemler ardından kuartz ampul içerisine arzu edilen stokiometrikler doğrultusunda (Cu-fakiri ve Zn-zengini, Cu-zangini ve stokiometrik) yüksek safsızlıktaki Cu (%99,999), Zn (%99,9999999), Sn (%99,998) ve S(99,99) elementleri toplamda

10 gram olacak şekilde konuldu ve bu tüp  $1 \times 10^{-5}$  Torr basınç altında vakumlandı. Vakumlanan bu tüpün ağzı kapatıldı ve sinterleme işlemine geçildi. Sinterleme işleminde, vakumlanan tüp dikey şekilde bulunan fırına yerleştirildi ve  $100^\circ\text{C}$ /saat oranında  $1050^\circ\text{C}$  ye kadar oldukça yavaş bir şekilde rotasyon yaptırılarak ısıtıldı. Fırın içinde bulunan kuartz ampul bu sıcaklıkta 24 saat bırakıldı. Daha sonra,  $100^\circ\text{C}$ /saat oranında fırının sıcaklığı azaltılarak kuartz ampul soğumaya bırakıldı. Sinterlenen bu kristal hemen ardından Bridgman sistemine konuldu. Kristal büyütme fırını (Bridgman sistemi) üç farklı sıcaklık bölgesine (zone) sahiptir. 1. Bölge (zone 1) yüksek sıcaklık değerine sahiptir ve sıcak bölge diye adlandırılır (hot zone) , 2. Bölge (zone 2) nispeten daha az sıcaklığa sahiptir ve son olarak 3. bölge (zone 3) en düşük sıcaklığa sahip olan bölgedir ve soğuk bölge diye adlandırılır (cold zone). Büyütme işlemi esnasında, bölgeler arasında termal gradyant oluşturmak amacı ile, sıcak bölge (zone 1)  $1050^\circ\text{C}$ , orta bölge (middle zone)  $750^\circ\text{C}$  ve soğuk bölge (zone 3)  $650^\circ\text{C}$ ' ye ayarlandı. Burada  $\pm 20^\circ\text{C}$  gibi bir hata payı göz önüne alındı. Bu işlemden sonra, sistem içinde ısıtılma maruz bırakılan (sinterlenen) kristal 72 saat boyunca yukarıdan aşağı doğru sıcak bölgeden soğuk bölgeye doğru  $2\text{mm/saat}$  hızla çekildi. Büyütme işlemi bittikten sonra kuartz ampul dikkatlice kırıldı ve CZTS kristali dilimle işlemine bırakıldı. Burada belirtilen stokiyometrik CZTS kristali büyütme aşamaları, bütün kristal büyütme denemeleri için de aynı şekilde uygulandı. Büyütme sonunda arzu edilen stokometrilere sapma tespit edildiğinde eksik yada fazla olan içerik elementlerin oranları yeniden ayarlanarak optimize edilmiştir. Özellikle yüksek uçuculuğu ve segregasyonu nedeniyle sülfür eksikliği çokça tespit edilmiştir. Sinterleme aşamasından önce tüplere ekstrasdan S aktarımı yapılarak bu eksiklik giderilmiştir. Oluşan CZTS külçeleri, Logitech AWS1 tel testere ile dilimlere ayrıldı. Morfolojik ve kompozisyon analizler Quanta 400 FEG model taramalı electron mikroskobu SEM-EDS sistemi ile yapıldı. X-ışınları difraksiyon analizi  $1.54 \text{ \AA}$  dalga boyuna sahip  $\text{CuK}\alpha$  radyasyon kaynağı kullanılarak Rigaku Miniflex XRD sisteminde yapıldı. Hall ve fotoiletkenlik ölçümleri için ısısal buharlaştırma ile kaplanan indium (In) kontaklar van der Pauw şeklinde oluşturuldu. Nanomagnetics Hall Effect sistemi bu ölçümler için kullanılmıştır (  $0.9 \text{ T}$  manyetik alan altında) . Raman ölçümleri Horiba-Jobin Yvon iHR550 (532 nm) sistemiyle gerçekleştirildi.

### 3.3 CZTS İnce Filmlerin Elektron-Demeti Yöntemiyle Üretilmesi

Bu proje kapsamında CZTS ince filmleri Bridgman yöntemiyle elde edilen tek kristal CZTS külçeden alınacak tek kristal tozun e-demeti ile buharlaştırılarak farklı stokometrilere kaplanması hedeflenmişti. Bridgman yöntemi ile büyütülen



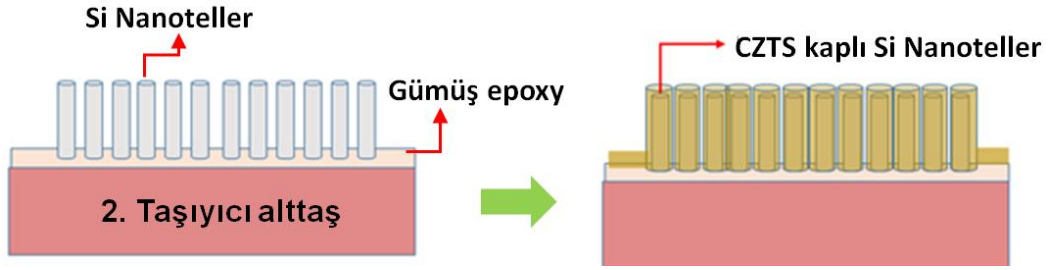
CZTS kristalinden elde edilen kristal toz kullanılarak, elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile CZTS ince filmleri hem cam hem de Si alttaşlar üzerine kaplandı. İlk olarak kullanılacak camlar sırasıyla 10'ar dakika aseton (acetone), isopropanol (IPA) ve %5 lik  $H_2O_2$ :DI water (deiyonize su) ultrasonik titreşim yardımı ile temizlendi. Daha sonra  $N_2$  gazı ile tüm camlar kurutuldu. Silisyum alttaşların temizliği ise, yüzeylerindeki doğal oksit tabakasını kaldırmak için %5 lik hidroflorik asit (HF):DI solüsyonu hazırlandı ve bu karışıma örnekler daldırılıp yaklaşık bir dakika bekletildi. Sonra deiyonize su ile tekrar temizlenip  $N_2$  yardımı ile kurutuldu. Cam ve silisyum alttaşlar elektron demeti buharlaştırma sistemine yerleştirildi. Farklı stokometrilere büyütülen kristal külçelerden alınan alınan toz e-demeti için kaynak olarak kullanıldı. Kaplama vakum değeri ve buharlaştırma oranı sırasıyla  $5 \times 10^{-6}$  Torr ve 0.2 A/s olarak belirlenmiştir. Kaplanan filmin kalınlığı anlık olarak kristal monitorle takip edildi. Ayrıca, üretim sonrasında karakterizasyon işlemlerinden önce film kalınlıkları DEKTAK profilometre yardımı ile de belirlendi ve yaklaşık 200-1000 nm aralığında filmlerin üretildiği tespit edildi. Üretilen CZTS filmlerine tavlama işleminin etkilerini araştırmak üzere oda sıcaklığı (RT) - 500°C aralığında azot gazı akışı altında yarım saat tavlama işlemleri gerçekleştirildi. Daha sonra, üretilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri detaylı bir şekilde araştırıldı. Filmlerin morfolojik ve kompozisyon analizleri Quanta 400 FEG model taramalı electron mikroskopu SEM-EDS sistemi ile yapıldı. X-ışınları difraksiyon analizi 1.54 Å dalga boyuna sahip  $CuK\alpha$  radyasyon kaynağı kullanılarak Rigaku Miniflex XRD sisteminde yapıldı. Horiba-Jobin Yvon iHR550 imaging spectrometer with a three-grating monochromator ve 532 nm dalga boylu lazer yardımı ile filmlerin Raman spektroskopisi belirlendi. Filmlerin optik özellikleri Bentham Instruments PVE 300 sisteminde 300-1200 nm dalgaboyu arasında yapıldı. Elektriksel özellikler ise Van der Pauw konfigürasyonu kullanılarak oda sıcaklığında Hall etkisi ölçümü Nanomagnetic Hall-Effect sistemi yardımı ile belirlendi. Bunun yanı sıra sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ölçümü de Janis liquid nitrogen cryostat and Lake-Shore 331 temperature controller sistemi yardımıyla belirlendi.

### **3.4 Çekirdek-Kabuk Mimarisindeki n-Si/p-CZTS 3. Nesil Güneş Hücrelerin Üretimi**

Ag epoxy kaplı ikinci taşıyıcı alttaşa aktarılan N tipi Si-NT'lerin, çekirdek kabuk yapısını oluşturması bağlamında P- tipi  $Cu_2ZnSnS_4$  (CZTS) ince tabakası ile kaplanması gerekmektedir. P tipi CZTS kristalinin üretim aşamaları ve kompozisyon bilgileri raporun ilgili bölümlerde detaylı olarak sunulmaktadır.



CZTS üretim tekniği tarifine uygun olarak üretilen P tipi CZTS kristali e-demeti sistemi kullanılarak Ag epoxy (pasta) kaplı ikinci taşıyıcı alttaş üzerindeki farklı uzunluk ve yoğunluktaki düzenli ve düzensiz yapıdaki N tipi Si-NT'ler üzerine 200 nm, ~500 nm ve 600-900 nm kalınlarda kaplanmıştır. Kaplama işlemi sırasında kaplama basıncı ve kaplama hızı (oranı) da takip edilerek göz önünde bulunduruldu.



**Şekil 3.4.1** İkinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'lerin CZTS kristali ile kaplama işlemi şeması

**Şekil 3.4.1**'de bu işlemler özetlenmiştir. Gösterildiği şekilde bir çekirdek kabuk yapısı oluşturulması amaçlanmıştır. Proje kapsamındaki güneş hücresi yapımında son derece önemli olan Cam/Ag-pasta/N-Si-NT/P-CZTS yapısı çalışmalar sonucunda tamamlandı. İnşa edilen bu yapılara daha sonra ITO geçirgen-iletken-oksit'i (~100 nm kalınlığında) ve üst kontak olarak Al saçtırma (sputtering) (~120) nm kalınlıkta yöntemiyle aktarılarak güneş hücresi yapısı tamamlanarak standart aydınlatma koşullarında aygıtların performansları test edilmiştir. Üretilen güneş hücrelerin performansı Newport LCS-100 solar simulator'ü kullanılarak AM 1.5G ışık koşullarında test edildi.

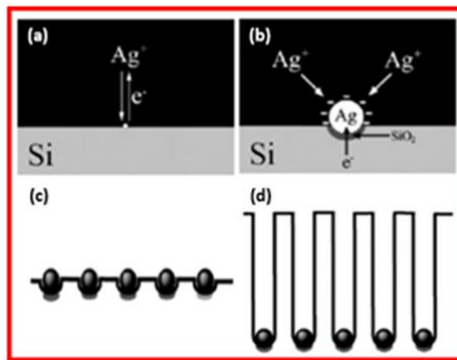
### 4.1 Si Nano/makro-Yapıların Üretimi ve Farklı Alttaşlar Üzerine Transferi

#### 4.1.1 Si Nano/makro-Yapıların Üretimi

Elektrodsuz oyma (EO) işlemi ile düşük sıcaklıklar kullanılarak geniş bir alan boyunca, düzenli sıralanmış (well-ordered) tek kristal nanotel sentezlemek mümkün. Bu tekniğin basit ve ucuz olması, onu son dönemlerde çok daha cazip hale getirmektedir. Si nanotellerin EO yöntemiyle sentezi için iki farklı çözelti (solüsyon) kullanıldı: (i)  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  ve (ii)  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$ .

#### *$\text{AgNO}_3/\text{HF}$ Solüsyonunda Sentezlenen Si Nanoteller*

EO teknikte, anotta ve katotta simultane gerçekleşen redoks tepkimeleri sonucunda Si nanoteller oluşmaktadır. Bu işlem, katalizör olarak Au, Ag, Fe gibi metal nano-parçacıklar kullanılarak silikonun oksitlendirilmesi ve HF (Hidroflorik asit) solüsyonu ile selektif oksitlenen kısmın kaldırılmasına (oyulmasına) dayanan bir işlemdir. **Şekil 4.1.1**'de, hazırlanan  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  solüsyonunda gerçekleşen elektrodsuz oyma işlemi mekanizması gösterilmektedir. Oyma mekanizması, anot ve katotta gerçekleşen redoks tepkimelerinden oluşmaktadır. Nanotel sentezi için kullanılacak olan temizlenmiş silikon alttaş,  $\text{AgNO}_3$ (gümüş nitrat), HF ve deiyonize su (DI water) ile hazırlanan solüsyona batırılır. Silikon yüzeyinin bu solüsyona batırılmasıyla beraber bir dizi kimyasal reaksiyon başlar. İlk reaksiyon katot metal yüzeyi ile solüsyon ara yüzeyinde gerçekleşirken ikinci reaksiyon metal yüzey ile silikon ara yüzeyinde gerçekleşmektedir.



**Şekil 4.1.1**  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  solüsyonunda gerçekleşen elektrodsuz oyma işlemi mekanizması (Peng et al., 2006).

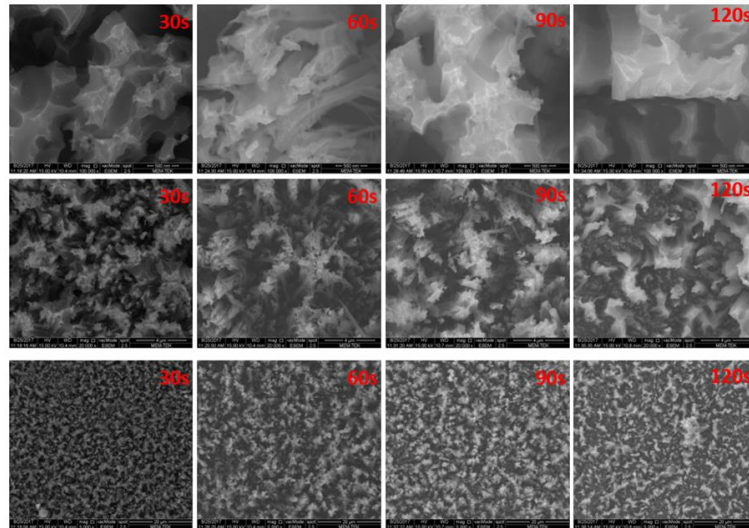
Katodik reaksiyon  $\text{Ag}^+$  iyonlarının indirgenmesine neden olurken, anodik reaksiyonlar silikonun oksitlenmesine yol açar (Chartier et al., 2008). Bu temel kimyasal kimyasal reaksiyonlar;



$\text{Ag}^+$  iyonları, silikonun valans bandından elektron kopartabilmek için Si yüzeyine yaklaşır. Ag gibi metal nano-parçacıkların elektronegatifliği silikondan daha büyüktür ve negatif yüklü hale gelmek için silikondan elektron çekmek isterler.  $\text{Ag}^+$  iyonları silikondan elektron çekerken, silikona da deşik (hole) enjekte etmiş olur. Silikondan elektron koparan  $\text{Ag}^+$  iyonları Ag atomlarına dönüşür.  $\text{Ag}^+$  iyonlarının indirgenmesinde sayısız elektronun Si tarafından serbest bırakılmasından sonra Ag metal parçacıkların altında simultane olarak  $\text{SiO}_2$  oluşur. Ag parçacıklarının çevresinde oluşan  $\text{SiO}_2$ , solüsyon içerisindeki HF tarafından oyulur. Sonuç olarak bir çukur formu oluşur ve bu süreç devam ettikçe silikon nanotel oluşumu sağlanmış olur (McSweeney et al., 2015).

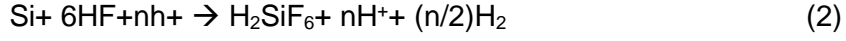
#### *$\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ Solüsyonunda Sentezlenen Si nanoteller*

Si nanoteller  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  karışımı içerisinde sentezlenebildiği gibi  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  karışımı içerisinde de sentezlenebilir. Burada tek fark, deşik donörü (hole donor), oksitleyici madde olarak  $\text{AgNO}_3$  yerine  $\text{H}_2\text{O}_2$  'nin görev yapmasıdır.



**Şekil 4.1.2**  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinde 30, 60, 90 ve 120 saniye bekletildikten sonra  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinde bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin farklı ölçeklerdeki (500 nm, 4 μm ve 20 μm) SEM görüntüleri.

Solüsyon içerisinde eş zamanlı olarak gerçekleşen tepkimeler aşağıda sıralanmıştır.



Silikon oksitlenme oranı ve metal katalizörden elektron süpürme oranı, silikon nano yapıların morfolojisinin belirlenmesinde kilit rol üstlenmektedir. Ag katalizör miktarının silikon oksitlenme miktarını etkilediği bulunmuştur (Rajkumar et al., 2017). Bu nedenle literatürde yer alan,  $\text{H}_2\text{O}_2$  ile hazırlanan Si nanotel sentezi makalelerinde ilk önce  $\text{AgNO}_3$  çözeltisi hazırlanıyor ve temizlenen silikonlar bir süre bu çözeltide bekletilerek Ag katalizörünün yüzeye dağılması sağlanıyor. Ardından asıl  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  solüsyonunda Si nanotel sentezi gerçekleştiriliyor.

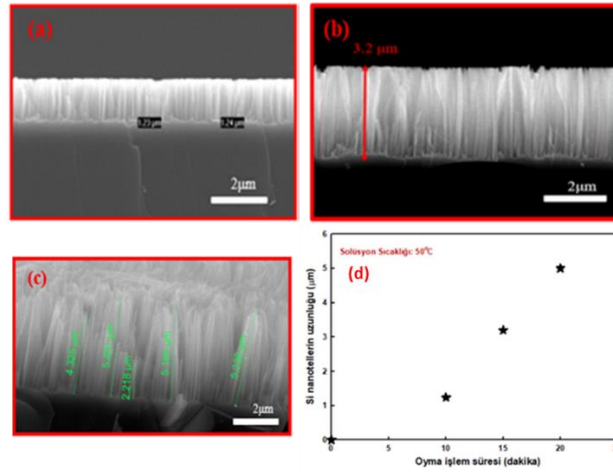
**Şekil 4.1.2'**de  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  çözeltisine atılmadan, farklı sürelerde  $\text{AgNO}_3$  çözeltisine atılan ve ardından sırasıyla 4:1:8 oranlarında hazırlanan  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinde yarım saat bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin farklı ölçeklendirmeli SEM görüntüleri gösterilmektedir. Silikonların  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinde bekletilme süresine göre yüzeydeki Ag parçacıkların boyutları da ayarlanabilmekte. Bu da sentezlenecek nanotellerin çaplarını, yoğunluklarını, düzenini belirlemektedir. Bu amaçla, iyice temizlenerek oksit tabakası kaldırılmış silikonlar 4.6M HF, 0.002M  $\text{AgNO}_3$  ve de-iyonize su ile hazırlanan 55°C'lik solüsyonda 30, 60, 90 ve 120 saniye bekletildi. Ardından 4/1/8 hacimsel oranlarında hazırlanan  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinde, oda sıcaklığında yarım saat tutuldu. Silikon yüzeyler  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinde çok kısa bekletildiklerinde yüzeyde oluşan Ag parçacıkların boyutu da çok küçük olacağından  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinde gerçekleşecek oyma işlemi de gelişigüzel (random manner) bir şekilde gerçekleşecektir. Yüzeydeki Ag parçacıklarının büyüklüğünün artması oyma işlemi sırasındaki rastgeleliği de azaltacaktır. SEM görüntülerine bakıldığında, en ideal Si nanotellerin,  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinde 60 saniye bekletildikten sonra  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  çözeltisinde sentezlenen nanoteller olduğu görülmüştür. Silikonları  $\text{AgNO}_3$  çözeltisinde tutma süresi 60 saniyeyi geçtiği zaman yüzeyde gözenekli, boşluklu bir yapı meydana gelmeye başlıyor. Bu süre daha da arttırıldığında, daha boşluklu ve düzensiz bir morfoloji oluşuyor. Süre arttığında yüzeyde oluşan Ag parçacıklarının boyutu da artacağından, nanotel sentezi için silikon oyulurken bu büyük boyutlu Ag parçacıkları da o büyüklükte parça parça oyulmuş olacaktır.

## A. Büyütme Parametrelerin $AgNO_3/HF$ Çözeltisinde Sentezlenen Si Nanoteller Üzerine Etkisi

Solüsyon tabanlı sentezlerde üretilecek nano/makro-yapıların fiziksel özelliklerini belirleyebilecek birçok büyütme parametresi bulunmaktadır. Öncül kimyasalların konsantrasyonu, solüsyon sıcaklığını (reaksiyon sıcaklığı), solüsyonda tutulma süresi (oyma işlem süresi) değiştirilerek arzu edilen boyda, yoğunlukta, morfolojide Si nanoteller elde etmek mümkündür. Bu proje kapsamında Si nanotellerin sentezi için test edilen büyüme parametreleri etkisi bir sonraki bölümde kısaca aktarılacaktır.

### Oyma İşlemi Süresi

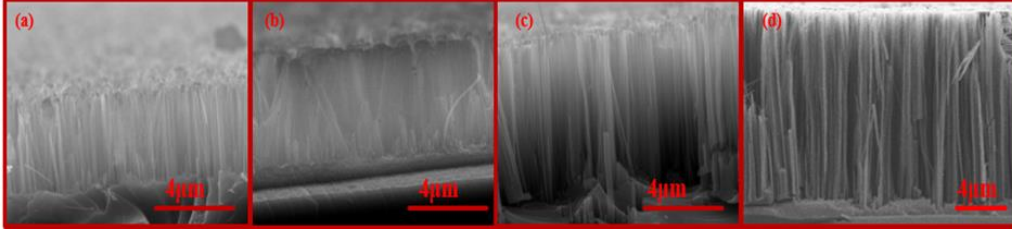
Aşındırma (oyma) işlemi sırasında metal, aşındırma süresi izin verdiği ölçüde silikonu aşındırıp delebilir. Örneklerin solüsyon içerisinde tutulma süresi yani aşındırma süresi arttıkça sentezlenecek Si nanotellerin uzunluğu da artacaktır. Literatürde, belli bir süreye kadar nanotellerin uzunluğunun aşındırma süresi ile neredeyse lineer olarak arttığı rapor edilmiştir (Cheng et al., 2008).



**Şekil 4.1.3** (a)10 dakika, (b) 15 dakika ve (c) 20 dakika gibi farklı aşındırma sürelerinde sentezlenmiş Si nanotellerin kesitten SEM görüntüleri. (Solüsyon sıcaklığı 50 °C'de sabit). (d) Solüsyon sıcaklığı 50 °C'de sabit tutulduğunda oluşan Si nanotellerin süreye göre uzunluk grafiği.

Aşındırma sürelerinin sentezlenen nanotellerin uzunluğuna etkisini araştırmak için 4.6M HF, 0.002M  $AgNO_3$  ve de-iyonize su ile bir çözelti hazırlandı. Hazırlanan bu karışımın sıcaklığı 50°C'de sabit kalacak şekilde hot plate (ısıtıcı) üzerinde ısıtıldı. Asit aşamasından geçirilerek temizlenmiş n-tipi silikon külçeler hazırlanan bu çözelti içerisinde, tek değişken süre olacak şekilde 10 dakika, 15 dakika ve 20 dakika boyunca tutuldu. Bu işlem sonunda  $AgNO_3/HF$  çözeltisi içerisinde tutulma süresinin artmasıyla sentezlenen Si nanotellerin de **Şekil 4.1.3**

(a-c)'deki gibi boylarının arttığı tespit edilmiştir. Çünkü silikonun aşınması, aşınmaya tanıyacağımız sürece devam edecektir. Solüsyon sıcaklığı 50 °C'de sabit tutularak, oyma işlemine 10 dakika izin verildiğinde oluşan Si nanotellerin boyları 1.23  $\mu\text{m}$ , 15 dakika izin verildiğinde oluşan Si nanotellerin boyları 3.2  $\mu\text{m}$  ve 20 dakika izin verildiğinde oluşan Si nanotellerin boylarının ise yaklaşık 5  $\mu\text{m}$  olduğu görülmüştür. Bu değerler, **Şekil 4.1.3 (d)**'de verilen süreye göre uzunluk grafiğinden de rahatlıkla görülebilir.



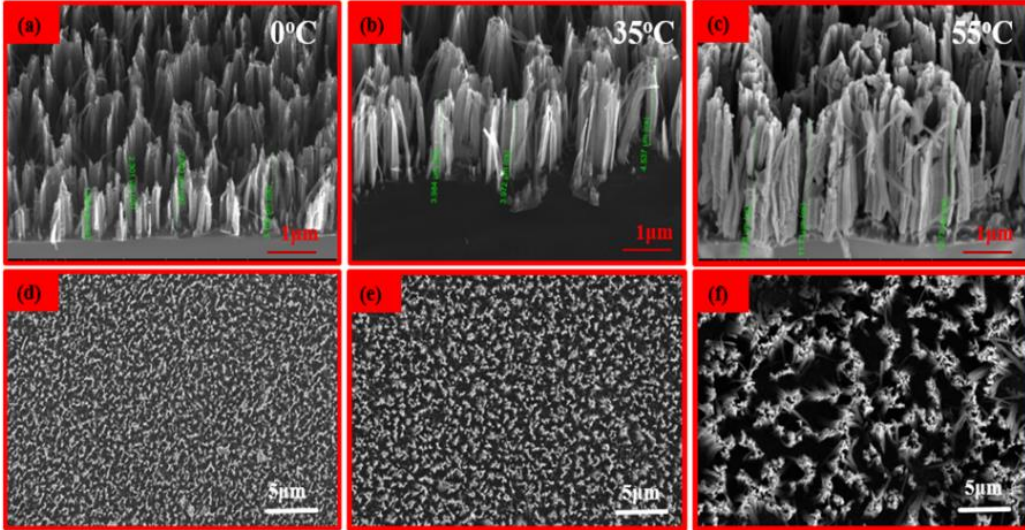
**Şekil 4.1.4** Solüsyon sıcaklığı 55 °C olarak sabit tutulduğunda  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  içerisinde (a)5, (b) 10, (c)15 ve (d) 45 dakika bekletilerek sentezlenmiş Si nanotellerin kesitten SEM görüntüleri.

Solüsyon sıcaklığı 55°C'de sabit tutularak farklı aşındırma süreleri denendiğinde ortaya çıkan sonuç ise **Şekil 4.1.4**'deki kesitten alınmış SEM görüntüleriyle verilmektedir. Bu solüsyon sıcaklığı için 5 dakika, 10 dakika, 15dakika ve 45 dakika gibi farklı 4 süre denendi. 5 dakika  $\text{AgNO}_3$  içerisinde oyma işlemi için beklemiş Si nanotellerin uzunlukları 3.56  $\mu\text{m}$ , 10 dakika beklemiş Si nanotellerin uzunlukları 4.20  $\mu\text{m}$ , 15 dakika beklemiş Si nanotellerin uzunlukları 7.74  $\mu\text{m}$  ve 45 dakika beklemiş Si nanotellerin uzunlukları 14.8  $\mu\text{m}$  olarak ölçülmüştür. Bu sonuca göre, ilk başta sentezlenen nanotellerin uzunluğunun süre ile arttığını görüyoruz. Ancak işlem süresi arttıkça solüsyon içerisinde işlemi gerçekleştirecek madde miktarı azalacağından oyma hızı düşüyor. Nanotel uzunluğunun süre ile artması da yavaşlamış oluyor.

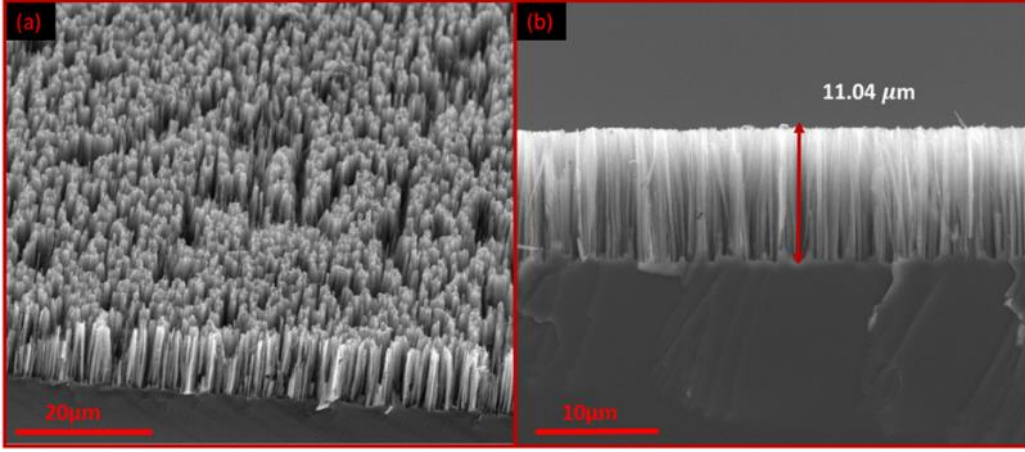
#### *Reaksiyon Sıcaklığı*

Yapılan deneylerde 50 °C'de 10 dakika tutulunca Si nanotellerin boyları 1.23  $\mu\text{m}$  olurken 55 °C'de 10 dakika tutulunca Si nanotellerin boyları 4.20  $\mu\text{m}$  olduğu tespit edilmiştir. Bu da aşındırmanın gerçekleştiği solüsyonun sıcaklığının, sentezlenen Si nanotellerin boylarını direkt etkilediğini göstermektedir. Sıcaklık, Si nanotel sentezi sırasında gerçekleşen redoks tepkimelerinin kinetiğini değiştirir (Barış Özdemir). Sıcaklığı arttırmakla reaksiyon hızını arttırmış oluyoruz. Bu sayede aşınma miktarı da artmış oluyor. Sıcaklık parametresi, oyulan silikon yüzeyinin morfolojisini de etkileyen diğer önemli faktör. Hazırlanan örnekler için

$\text{AgNO}_3/\text{HF}$  konsantrasyonu sabit tutularak solüsyon sıcaklığı  $0\text{-}55^\circ\text{C}$  arası değiştirildi ve örnekler solüsyonun içinde 20 dakika boyunca aşındırıldı. Farklı sıcaklıklara göre sonuçlar, **Şekil 4.1.5**'te verildiği gibi tepeden ve kesitten SEM görüntüleriyle karşılaştırılmıştır. Solüsyon sıcaklığının sentezlenen nanotellerin boylarına olan etkisine bakıldığında, oda sıcaklığında sentezlenen nanotellerin boylarının  $2.3\ \mu\text{m}$ ,  $35^\circ\text{C}$ 'de üretilen nanotellerin boylarının  $4.5\ \mu\text{m}$  ve  $55^\circ\text{C}$ 'de üretilen nanotellerin boylarının ise  $12\ \mu\text{m}$  olduğu saptanmıştır. Daha önce de söylendiği gibi sentezlenen nanotellerin uzunlukları solüsyon sıcaklıkları ile doğru orantılı ve reaksiyonların kinetiğini değiştirebilmektedir. Daha düşük solüsyon sıcaklıklarında, dolayısıyla daha yavaş reaksiyon kinetiklerinde, hızlı reaksiyon kinetiklerine nazaran bütün yüzey boyunca düzgün bir şekilde dağılmış ve iyi hizalanmış (well-oriented) nanoteller sentezlenmiştir. Aralıkları iyi optimize edilmiş, düzgün dağılmış ve iyi hizalanmış nanoteller güneş pili uygulamalarında performansın (verimin) artırılmasında son derece önemli bir rol oynamaktadır. **Şekil 4.1.5** (d,e,f) 'deki gibi sentezlenen nanotellere kuşbakışı bakıldığında yüzeydeki nanotellerin yoğunluğunun da değiştiğini görmek mümkün. Solüsyon sıcaklığı arttıkça oluşan nanotellerin yoğunluğu azalıyor, çapları da artıyor gibi gözüküyor. Aslında yüksek solüsyon sıcaklığı, oluşan nanotellerin birbirine de yapışmalarına neden olabilmektedir. Onun için de çaplar daha büyük, yoğunluk ise daha az görünüyor. Nanotel uçları birbirine yapışınca yüzey de daha boşluklu görünebilmektedir.



**Şekil 4.1.5:** (a,d) Oda sıcaklığında, (b,e)  $35^\circ\text{C}$  ve (c,f)  $55^\circ\text{C}$  gibi farklı solüsyon sıcaklıklarında sentezlenmiş Si nanotellerin tepeden ve  $30^\circ$  eğimli SEM görüntüleri.

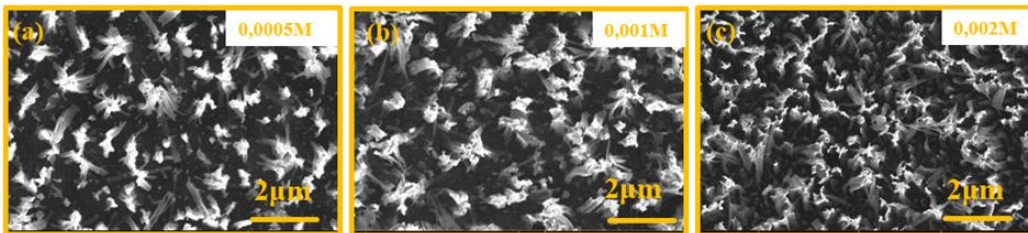


**Şekil 4.1.6:** 60 °C'lik  $AgNO_3/HF$  çözeltisinde 10 dakika bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin (a) açılı ve (b) kesitten SEM görüntüleri.

**Şekil 4.1.6**'da verilen SEM görüntüleri, 60 °C'lik  $AgNO_3/HF$  çözeltisinde 10 dakika bekletilerek sentezlenen Si nanotellere ait. Kesitten alınan SEM datasına göre sentezlenen Si nanotellerin uzunlukları 11 µm uzunluğunda. Yapılan Si nanotel sentezlerinde solüsyon sıcaklığı maksimum 60 °C olarak seçildi. Herhangi bir tehlike ihtimaline karşı bu sıcaklık değerinin üzerine çıkılmadı. Bunun yanısıra, çok yüksek solüsyon sıcaklığı oyma hızını artırıp düzensiz bir yapının oluşmasına neden olduğu da bilinmektedir (Peng et al., 2003).

#### Öncül Maddelerin Konsantrasyonu

Öncül maddelerin konsantrasyonu üretilecek olan Si nano/makro-yapıların özelliklerini belirleyebilen önemli büyütme parametrelerinden biridir. Etkisinin araştırılması adına  $AgNO_3$  dışında diğer bütün parametreler sabit tutularak denemeler gerçekleştirildi. **Şekil 4.1.7** 0.0005M, 0.001M ve 0.002M gibi farklı üç konsantrasyon  $AgNO_3$  için sentezlenen Si nanotellerin SEM görüntülerini göstermektedir.

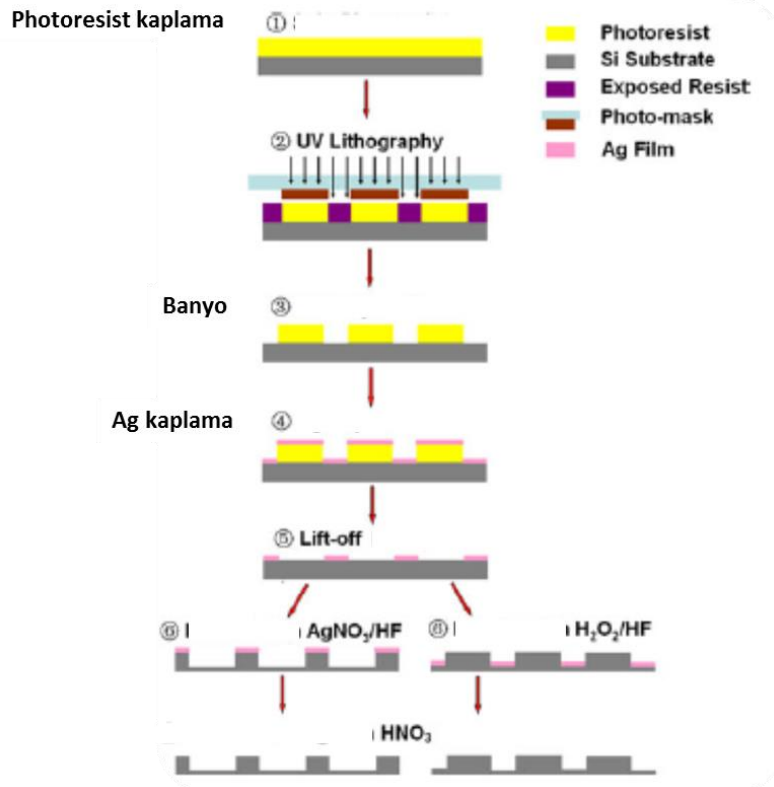


**Şekil 4.1.7:** (a) 0.0005M, (b) 0.001M ve (c) 0.002M gibi farklı  $AgNO_3$  konsantrasyonlarında sentezlenmiş Si nanotellerin SEM görüntüleri.

Solüsyon içerisindeki  $AgNO_3$  miktarını arttırdıkça aşındırma oranı artacaktır. Yüzeydeki Ag parçacıklarının sayısı da artacaktır. Ag parçacıklarının sayısının



(çekirdeklenmenin (nucleation)) artması demek daha çok nanotel üretimi anlamına gelir. Yani konsantrasyonun artmasıyla yüzeydeki Si nanotel yoğunluğu artacaktır (Chang et al., 2011).  $\text{AgNO}_3$  konsantrasyonunu azaltarak daha seyrek Si nanotel üretmek mümkün olabilmektedir.



**Şekil 4.1.8:** Düzenli yapıda Si nano/makro-yapıların üretilmesi için takip edilmesi gereken aşamalar (Wan et al., 2012).

Daha önce de ifade edildiği gibi  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  solüsyonu kullanılarak sentezlenen Si bir-boyutlu (1D) nano/makro-yapıların uzunluk ve yoğunluk gibi parametreleri ayarlanabildiği halde bu belirli çaplardaki periyodik yapıların üretilmesi noktasında başarısız kalmaktadır. Bunun başarılması için daha önce  $\text{AgNO}_3$  solüsyonu kullanılarak belirtilen aşamalara bir kaç işlem daha eklenmesi gerekmektedir. Bu işlemler Şekil 4.1.8'de gösterilmiştir. Kısaca özetlemek gerekirse arzu edilen geometride ve desende desende bir metal katmanı (burda Ag için örnek verilmiştir) Si alttaş üzerine bir fotoresist aracılığıyla aktarılır. Lift-off aşamasından sonra Si yüzey üzerinde kalan metalik katmana ayrı iki fonksiyon yüklenebilir. Bunlardan biri kendisine koruyucu katman özelliğinin verilmesi. Eğer metalik desenli Si wafer  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  çözeltisine bırakılırsa metal kaplı kısım koruyucu katman gibi görev yapar ve oyulma işlemin önüne geçer. Öte yandan eğer  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}$  çözeltisine bırakılırsa bu sefer tam tersi bir fonksiyon yüklenir. Yani metal kaplı kısımlarda daha hızlı oranda aşındırma işlemi gerçekleşecektir. Bu

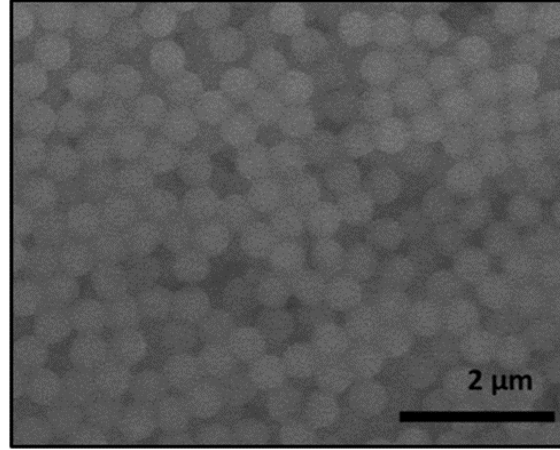
şekilde arzu edilen geometrilerde ve desenlerde 1D Si nano/makro-yapıların üretilmesi mümkün hale gelmektedir.

Raporun bundan sonraki bölümünde belirli bir düzende 1D Si nano/mikro-yapıların üretilmesine yönelik gerçekleştirilen çalışmaların sonuçları aktarılacaktır. Maske olarak tek katman şeklinde Si yüzeyine spin-kaplama ile aktarılan polystyrene (PS) nano/makro-küreler kullanılmıştır.

### ***B. Polysytrene Nanoküre Litografiyle Düzenli 1D Si Nano/Makro-yapıların Üretilmesi***

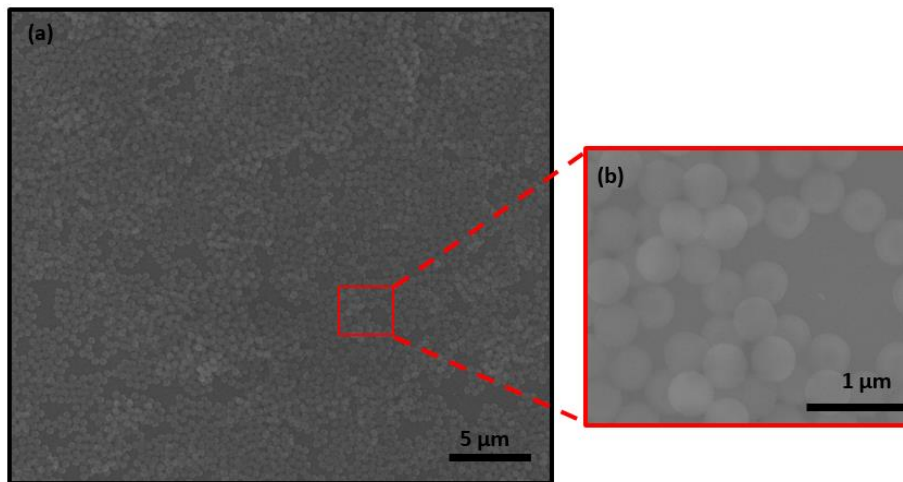
Bu proje kapsamında silikon (Si) nano/makro-yapıların istenilen çap ve aralıklarda sentezlenmesi için oldukça etkin ve masrafsız bir yöntem olan nanoküre litografi tekniği kullanıldı. Döner-kaplama yöntemiyle polysytrene (PS) küreler Si üzerine tek katman ve hegzagonal dizilimde aktarılması proje kapsamında hedeflenen bir başarı olarak belirtilmişti. Bunun başarılması uzun bir optimizasyon aşaması gerektirmiştir. Optimizasyon aşamaları farklı hacimsel nanoküre-solüsyonu/etanol oranları ve spin-kaplama hız ve süreleriyle gerçekleştirildi. PS kürelerden oluşan maskenin oluşturulabilmesi için hem 460 nm hem de 3000 nm çaplı küreler seçildi. Her iki çaptaki nanokürelerle üretilen maskelerin özellikleri aşağıda detaylı olarak sunulmuştur.

460 nm çaplı nanoküreleri içeren solüsyondan alınan bir miktar solüsyon hacimsel olarak 1:1 olacak şekilde etanol ile karıştırıldı. Hazırlanan nanoküre-etanol karışımından mikropipette alınan 20 µL'lik solüsyon Si yüzeyi üzerine damlatıldı. İlk kaplamalarda 2000 rpm hızıyla başlandı. **Şekil 4.1.9** 'de Si üzerine 2000 rpm ve 30 sn kaplama parametreleriyle kaplanmış nanokürelerin SEM görüntüsü verilmektedir. 2000 rpm hıza 5 saniyede çıkarılmış, 2000 rpm' de 30 sn bekletildikten sonra yine 5 saniyede durması sağlanmıştır. Bunu yapmaktaki amacımız yüzeye aktarılan nanoküre solüsyonunun önce güzel bir şekilde yüzeye yayılmasını sağlamak ardından hızlandırıp fazla solüsyonun yüzeyden atılmasını sağlamak ve bütün solüsyonun yüzeyden atılmasını engellemek adına kontrollü bir şekilde durdurup kaplamayı tamamlayabilmek. Şekle bakıldığında, nanokürelerin yüzeye gelişigüzel ve çok katmanlı bir şekilde kaplandığı gözlenmiştir.



**Şekil 4.1.9:** Si üzerine 2000 rpm, 30 sn kaplama parametreleriyle kaplanmış nanokürelerin SEM görüntüsü.

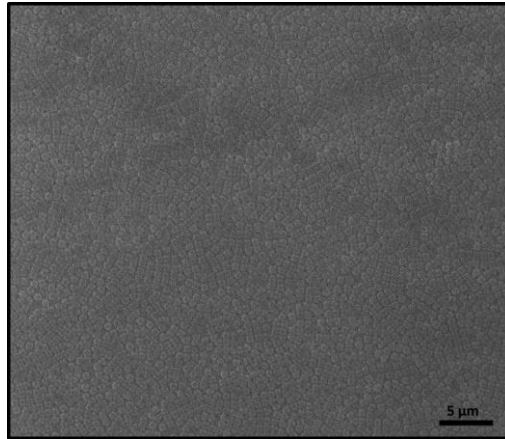
Hazırlanan nanoküre solüsyon konsantrasyonu sabit tutularak, döner kaplamanın hız parametresi değiştirildi. 2000 rpm kaplama hızı 3000 rpm'e çıkarıldı. 3000 rpm hıza 10 saniyede çıkarılmış, 3000 rpm' de yine 30 sn bekletildikten sonra 5 saniyede durması sağlanmıştır. Kaplama sırasında dönme hızı arttırdıkça **Şekil 4.1.10'**de de görüldüğü gibi boşlukların da arttığı gözlemlendi. Kaplama sonrası yüzeyde boşlukların kalması, yüzey aktif madde eksikliğinden de meydana gelebilmektedir. Nanoküre yüzeyi üzerindeki yüzey etkin madde moleküllerinin adsorpsiyonu, sistemin kendi kendini organize etmesini sağlarken, yüzey etkin maddenin azlığı ise nanokürelerin yüzeydeki yoğunluklarının azalmasına neden olabilmektedir.



**Şekil 4.1.10:** Si üzerine 3000 rpm, 30sn kaplama parametreleriyle kaplanmış nanokürelerin (a) 30  $\mu\text{m}^2$ , (b) 3  $\mu\text{m}^2$ 'lik bölgelerinin SEM görüntüleri.

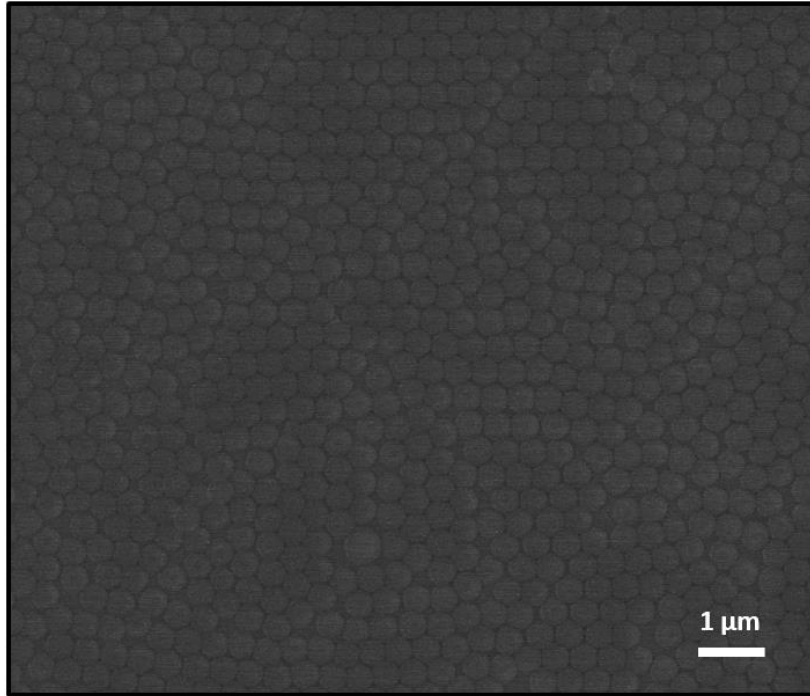
Serbest yüzey aktif molekülleri parçacıkların yüzeyine tutunabilir ve daha fazla negatif yük getirebilir. Bu, van der Waals ve kılcal kuvvetlerin etkisini gideren elektrostatik itme artışına yol açarak tek katmanlı, düzenli bir yapının oluşmasına neden olur. Yüzey aktif maddenin varlığı yüzey gerilimini azaltır. Parçacıklar üzerinde etkili olan kılcal kuvvetler yüzey veya ara yüzey gerilimi ile orantılı olduğundan yüzey aktif maddelerin eklenmesi kılcal çekimin (capillary attraction) büyüklüğünü önemli ölçüde düşürecektir. Çekimin azalması, nanokürelerin minimum serbest enerji pozisyonunu bulmaları için uygun olan süreyi arttırır bu da tek katman halinde sıralanmış nanokürelerin yüzeyi kaplama oranını daha da arttırır (Vogel et al., 2011).

Yüzey aktif maddeler arasında Triton-X (Sigma Aldrich), yüzey gerilimini ayarlayan, nanoküre solüsyonunun buharlaşma hızını azaltan, nanokürelerin birbirlerine yapışmalarını engelleyen, oldukça yaygın kullanılan bir yüzey aktif maddedir. 1:400 hacimsel oranında hazırlanan Triton/Etanol karışımından mikro pipet yardımıyla alınan 50 $\mu$ L, 1:1 hacimsel oranda hazırlanan nanoküre/etanol solüsyonuna ilave edildi. Hazırlanan karışımdan alınan 20  $\mu$ L 'lik solüsyon döner-kaplama sistemine yerleştirilen Si alttaşlar üzerine damlatıldı. Aynı kaplama parametreleriyle kaplama yapıldı. 10 saniyede 3000 rpm hıza çıkarıldı, 3000 rpm' de 30 sn bekletildikten sonra 5 saniyede de durması sağlandı. **Şekil 4.1.11**'de nanoküre/etanol karışımına ayrıca yüzey aktif madde ilave edilerek hazırlanmış ve bir önceki kaplama parametreleriyle kaplanmış nanokürelili örneğin SEM görüntüsü verilmiştir. Önceki kaplamanın sonucu ile karşılaştırıldığında arada büyük bir fark olduğu görülmektedir. Yüzey aktif maddenin yüzey gerilimini ayarladığını ve kaplamadaki boşlukları azalttığına değinmiştik. Bu kaplamanın sonucu ile bunu yeniden teyit etmiş olduk. Şekildeki SEM görüntüsüne bakıldığında, önceki sonuca kıyasla, yüzeydeki boş alanların yok olduğu görülmektedir.

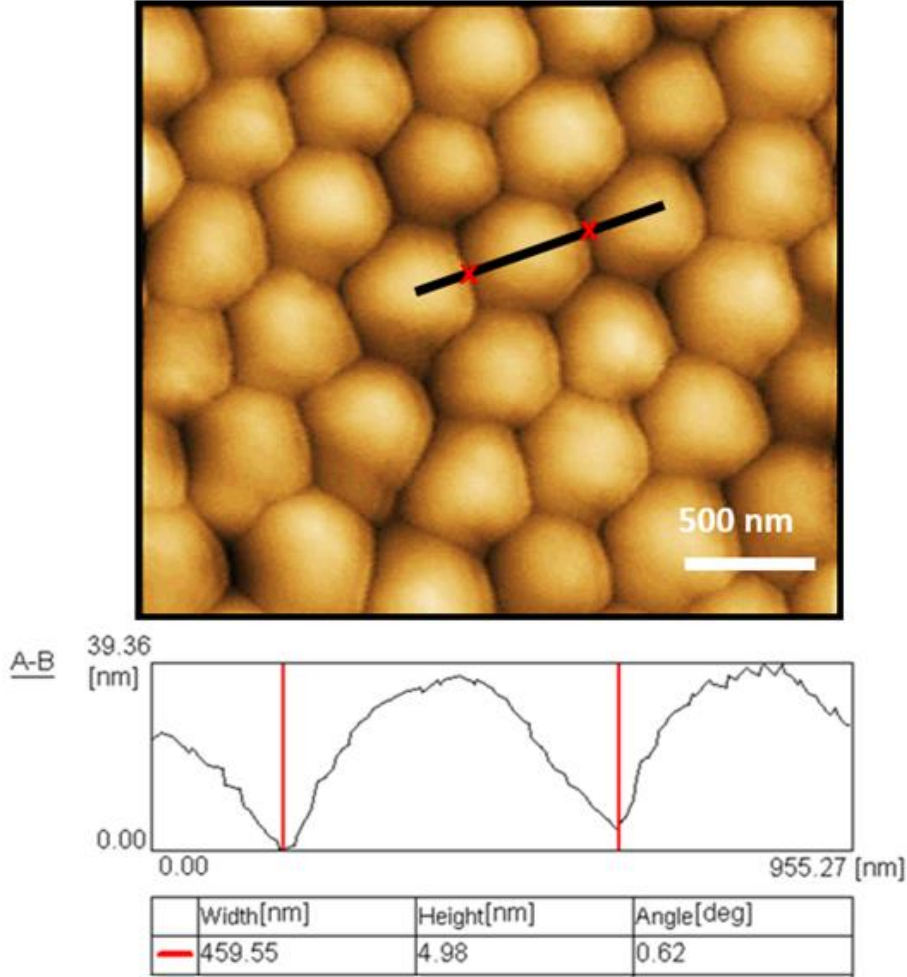


**Şekil 4.1.11:** Nanoküre solüsyonuna yüzey aktif madde eklenerek ve aynı parametreler kullanılarak kaplanan örneğin SEM görüntüsü.

Boşluklu alanların yok olmasına rağmen, nanokürelerin tek katman yerine iki katman halinde yüzeye kaplanmaları hazırlanan nanoküre-etanol konsantrasyonunun da gözden geçirilmesine neden oldu. Başlangıçta 1:1 hacimsel oranında hazırlanan nanoküre-etanol karışımı, etanol oranı 2 kat artırılarak 1:2 olacak şekilde tekrar hazırlandı ve döner-kaplama ile kaplama parametreleri aynı kalacak şekilde kaplandı. Kaplama hızı, konsantrasyon, yüzey aktif madde gibi etmenlerin etkisi araştırılırken diğer bütün parametreler sabit kalacak şekilde sadece bir parametre değiştirilerek sonuçlar karşılaştırılmaktadır. Bu yüzden de konsantrasyon oranı değiştirildiğinde de yine aynı kaplama hızı ve süreleri kullanılmıştır. **Şekil 4.1.12**'de Nanoküre-etanol oranı 1:2 olarak ayarlandıktan sonra hazırlanan solüsyon kullanılarak, 3000 rpm hız, 30 saniye süre parametreleriyle kaplanmış ve yüzeye tek katman halinde yayılmış 460 nm çaplı nanokürelerin SEM görüntüsü sunulmuştur. Görüntüden de açıkça görülebileceği gibi *kaplama parametreleri optimize edilerek, 460 nm çapa sahip nanoküreler döner-kaplama metodu ile hidrofilik hale getirilmiş Si alttaşlar üzerine tek katman halinde kaplanması başarılmıştır.*



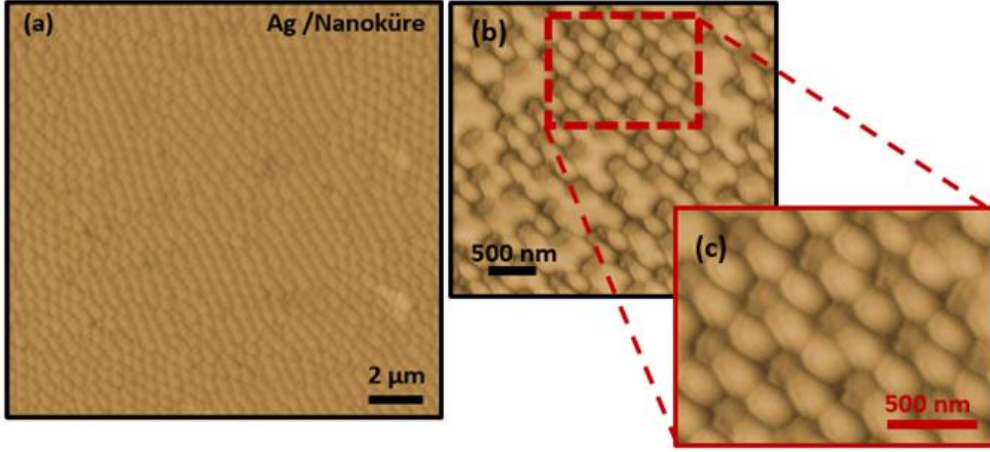
**Şekil 4.1.12:** Nanoküre-etanol oranı 1:2 olarak ayarlandıktan sonra hazırlanan solüsyon kullanılarak, 3000 rpm hız, 30 saniye süre parametreleriyle kaplanmış ve yüzeye tek katman halinde yayılmış 460 nm çaplı nanokürelerin SEM görüntüsü.



**Şekil 4.1.13:** Tek katman halinde yüzeye yayılmış 460 nm çaplı nanokürelerin 2 boyutlu AFM görüntüsü ve tek nanokürenin profili.

**Şekil 4.1.13'**te de tek katman halinde yüzeye yayılmış 460 nm çaplı nanokürelerin 2 boyutlu AFM görüntüsü ve AFM programı yardımıyla hesaplanmış tek nanokürenin boyut analizi verilmiştir. Kürelerin çaplarının yaklaşık 460 nm olduğu görülmektedir.

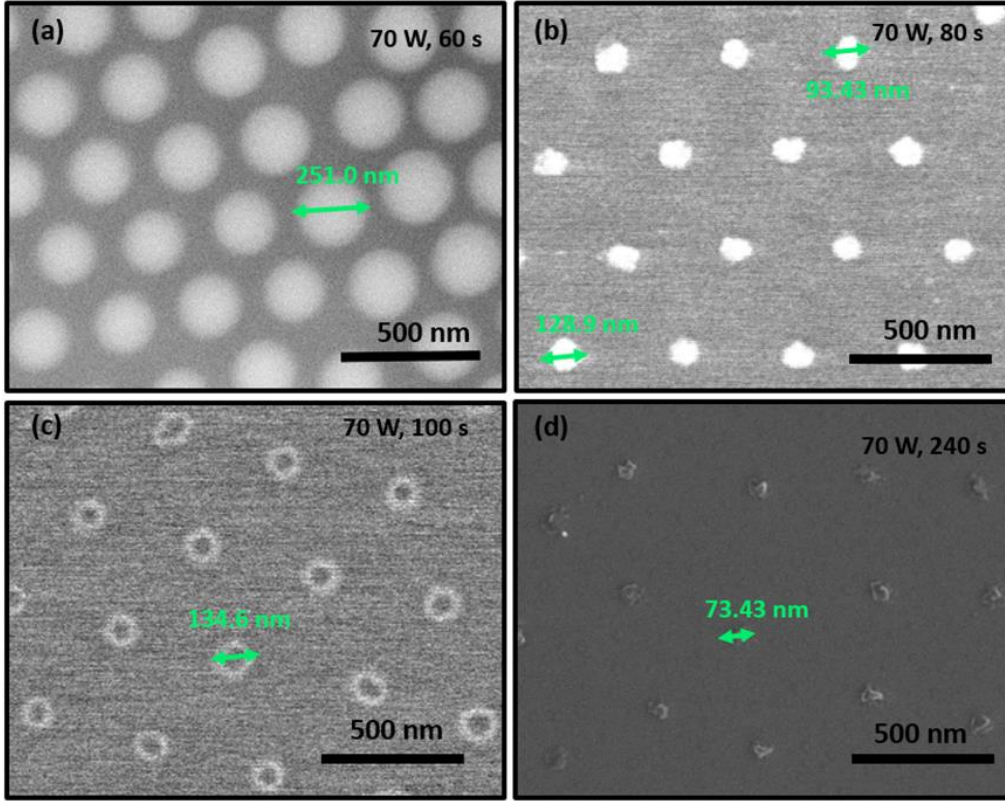
Nanoküre litografi için ilk adım nanokürelerin Si alttaşlar üzerine, döner-kaplama metoduyla tek katman halinde yayılmalarını sağlamaktır. Bu adım başarıyla gerçekleştirildikten sonra diğer bir adım olan nanokürelerin metal bir katmanla kaplanmasına geçildi. Yüzeye tek katman halinde yayılan nanokürelerin üzeri termal buharlaştırma yöntemi ile metal kaplandı. Kaplama  $5 \times 10^{-6}$  mbar basınçta gerçekleştirildi. **Şekil 4.1.14** (a)'da Ag kaplanmış nanokürelerin, **Şekil 4.1.14** (b) ve (c)'de ise nanoküreleri yapışkan bir bant yardımıyla yüzeyden kaldırdıktan sonra yüzeyde meydana gelen deseni gösteren, farklı büyüklüklerdeki AFM görüntüleri verilmiştir.



**Şekil 4.1.14:** (a) Ag kaplı nanokürelerin, (b) ve (c) tolüen içinde bekletilerek nanoküreleri kaldırılan örneğin 2 boyutlu AFM görüntüleri.

#### *Nanokürelerin Çaplarının Küçültülmesi*

Proje kapsamında belirli bir çapta ve düzende silikon nanotellerin sentezlenebilmesi ve ardından da farklı yüzeylere transfer edilebilmesi için nanoküre litografi tekniği önerilmişti. Bunun için nanokürelerin yüzeye tek katman halinde yayılabilmeleri, plazma ile çaplarının küçültülerek metal kaplanması, ardından nanokürelerin kaldırılıp oluşan desenle nanotel sentezlenmesi gerekmektedir. Yüzeye tek katman halinde kaplanan nanokürelerin çapları oksijen plazma ile küçültüldü. Küçültme derecesi belirli bir güç için işlem süresi ile orantılı olduğu için işlem süresini ayarlayarak istenilen çaplarda nanoküreler elde edilebilmektedir. Oksijen plazma ile işlem gördükten sonra yüzeye kaplanmış nanokürelerin yerleri sabit kalacağı için nanokürelerin çapları küçülürken nanoküreler arasındaki mesafe artmış olur. Küçültme işlemi oksijen atmosferinde (50 sccm O<sub>2</sub>) ve 50 mTorr ortam basıncında gerçekleştirildi. Farklı güçler ve süreler kullanılarak çaplar küçültüldü. (50W- 60s, 50W- 100s ve 70W- 60s gibi). Uzun bir optimizasyon sonucunda 70W güç en uygun değer olarak belirlendi. Dolayısıyla, kullanılacak olan güç 70W olarak sabit tutuldu. İşlem süresi olarak min 60 saniye olacak şekilde 80, 100 ve 240 s gibi giderek artan 4 farklı değer seçildi.



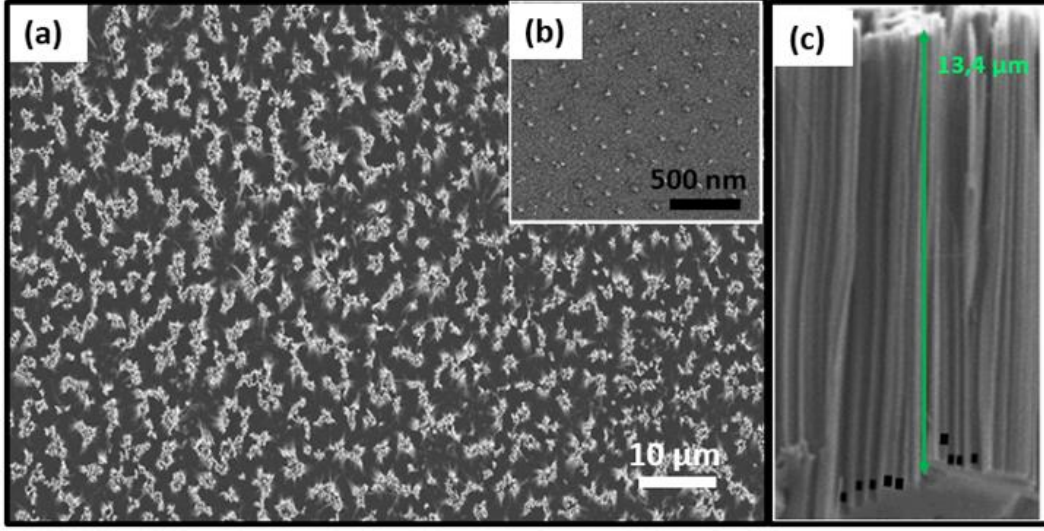
**Şekil 4.1.15:** 70W güç (a) 60, (b) 80, (c) 100 ve (d) 240 saniye süreyle oksijen plazma ile çapları küçültülmüş nanokürelerin SEM görüntüleri.

Denemeler sonucunda, 70W ve 60 s parametreleri ile yapılan işlem diğerleri arasında en iyi sonucu verdiği tespit edildi. **Şekil 4.1.15**'de verilen SEM görüntülerine bakıldığında, işlem süresinin artmasıyla plazmaya maruz kalmış nanokürelerin çapları da o doğrultuda azalmıştır. 70W güç ve 60 s süreyle işlem görmüş 460 nm çapına sahip nanokürelerin çapları neredeyse % 46 oranında azalmıştır. Güç 70W olarak ayarlandığında, işlem süresi 60s iken çapların ortalama 250nm, 80s iken çapların ortalama 150nm, 100s iken çapların ortalama 140 nm ve 240s iken çapların ortalama 100 nm olduğu gözlenmiştir. *Dolaysıyla bu denemeler neticesinde nanoküreleri tek katman halinde Si yüzeyine aktardıktan sonra bunları farklı çaplarda küçültebilmeyi de başarmış olduk.*

Yüksek enerjili iyonlara ve plazma radikallerine maruz kalma, nanokürelerin yüzeylerinden bazı kimyasal bağların ayrılmasına, bu da nanokürelerin morfolojilerinin değişmesine neden olabilir (ibrin Alhaji Yabagi, 2017). Plazma ortamında reaktif türler, tek yönlü elektrik alandaki numuneye dik yönde hızlanır. Plazma süresi de uzun tutulursa bu, içi boş kürelerin üst yüzeyinde **Şekil 4.1.15 (c)**'deki gibi bir oyuğun oluşmasına neden olur. Bu işlem süresi daha da arttırılırsa kürenin üst yüzeyi açıldıktan sonra alt yüzeyi de aşınmaya başlayacak. Çünkü reaktif türler kürenin üst yüzeyindeki açıklıktan içeri doğru nüfuz edecek,



kürenin içini de aşındırmaya başlayacak (Kuo Zhong (2018)). Bir müddet sonra da **Şekil 4.1.15 (d)**'de olduğu gibi yüzeye yapışması söz konusu olacaktır.



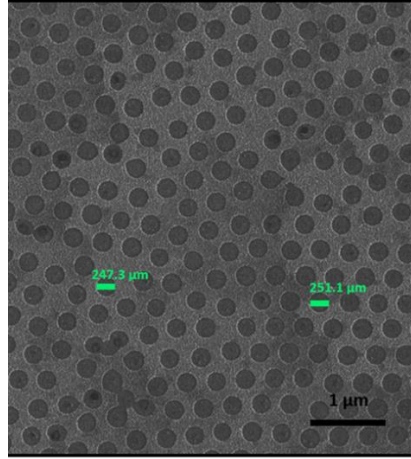
**Şekil 4.1.16:** 70W güç ve 240 s süreyle işlem görmüş topların (b), (a) bu örneği AgNO<sub>3</sub>/HF solüsyonunda 15 dk bekleterek sentezlenen Si nanotellerin kuşbakışı ve kesitten SEM görüntüleri.

70W güç ve 240s süreyle oksijen plazma uygulanarak çapları küçültülmüş nanokürelerin SEM görüntüsü **Şekil 4.1.16 (b)**'de görülmektedir. Bu sürede oksijen plazmaya maruz kalan örneklerin çaplarının ortalama olarak 100 nm olduğu yukarıda da belirtilmişti. Bu örnekler nanoküreler kaldırılmadan AgNO<sub>3</sub>/HF solüsyonuna atılarak 15 dakika bekletildi ve Si Nanotel oluşumu sağlandı. 100nm çaplı nanokürelili Si yüzeyi üzerinde 13.4 µm uzunluğunda Si nanoteller sentezlendi. **Şekil 4.1.16 (c)**'de oluşan nanotellerin kesitten SEM görüntüsü verilmiştir. Nanoküreler yüzeyde olduğu gibi kalmış, diğer kısımlarda ise nanoteller büyümüştür. Bu SEM görüntüsü üzerinde Si nanotellerin arası siyah noktalarla işaretlenmiştir. Her bir siyah noktanın genişliği 100 nm'dir yani aynı zamanda da nanokürelerin çapları kadar.

#### *Metal Kaplandıktan Sonra Nanokürelerin Kaldırılması*

Termal buharlaştırıcı ile üzerlerine metal (Ag, Au gibi) kaplanan nanokürelerin, Si nanotel sentezi için bir maske oluşturabilmesi için nanokürelerin kaldırılması gerekmektedir. Metal kaplanan nanokürelili yüzey, bu aşamadan sonra küreleri kaldırma işlemine (lift-off) tabii tutulmuştur. Küreleri kaldırmak için farklı kimyasallar denenebilir. Metal ile kaplanan küreler toluen, IPA (izopropil alkol), etanol, kloroform, aseton ya da de-iyonize su (DI-Water) içerisinde belirli bir süre

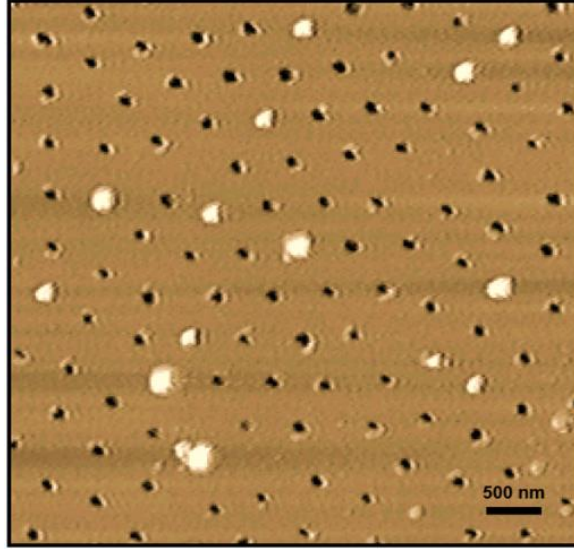
için bekletilerek yüzeyden kaldırılabilir. Nanokürelerin daha etkin bir şekilde kaldırılması için bu işlemi ultrasonik banyo içerisinde gerçekleştirilir. Eğer bu işlem de-iyonize su içerisinde değil de alkol ya da aseton gibi kimyasallar içerisinde gerçekleştirilirse ayrıca de-iyonize su içerisinde de bekletilmelidir. Özellikle toluen ve kloroform gibi kimyasallar yüzeyde kalıntılara neden olabilmektedir. Bu yöntemlerin yanı sıra küreler scotch tape (3M) gibi bir bant yardımıyla da kalıntı bırakmadan kaldırılabilir. Bantla kaldırma işleminde de önemli olan yüzeye bantı yapıştırdıktan sonra örnek üzerine uygulanacak olan kuvvettir. Bantı yapıştırdıktan sonra uygulanacak ekstra kuvvet nanokürelerle birlikte metal tabakanın da komple kalkmasına neden olabilmektedir. Bu çalışmada üzerleri metal kaplanan nanoküreleri kaldırmak için tolüen kullanıldı. Metal kaplı nanoküreler tolüen içerisinde 3 dakika, de-iyonize su içerisinde de 5 dakika sonike edildikten sonra azot tabancasıyla kurutuldu.



**Şekil 4.1.17:** 70W, 60s oksijen plazma uygulanıp, Ag kaplandıktan sonra nanoküreleri kaldırılmış yüzeyin SEM görüntüsü. Beyaz alanlar Ag'nin kaplandığı siyah alanlar ise metal-kaplı olmayan Si alttaşı yüzeyini göstermektedir.

**Şekil 4.1.17'**de nanoküreleri 70W, 60s oksijen plazma ile işlem görerek çapları küçültülmüş, ardından üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile Ag kaplanan örneğin nanoküreleri tolüende ve de-iyonize suda sonike edip kaldırdıktan sonraki halinin SEM görüntüsü verilmektedir. Daha önceden de belirtildiği gibi 460 nm çaplı nanokürelere 70W, 60s parametreleriyle oksijen plazma uygulandığında çaplarının ortalama olarak 250 nm'ye düştüğünü göstermiştik. Çapları 250nm'ye düşürülen nanokürelerin üzerini metalle kaplayıp nanoküreleri kaldırdığımızda da oluşacak olan deliklerin çaplarının da 250 nm civarında olması gerekir. SEM görüntüsüne bakıldığında açıkça görülebileceği gibi oluşan deliklerin ortalama çapları 250 nm'dir. Aynı işlemi farklı çaplarda küçültülmüş nanokürelerde de uyguladık. Örneğin **Şekil 4.1.18'de** 70W, 80sn plazma görmüş

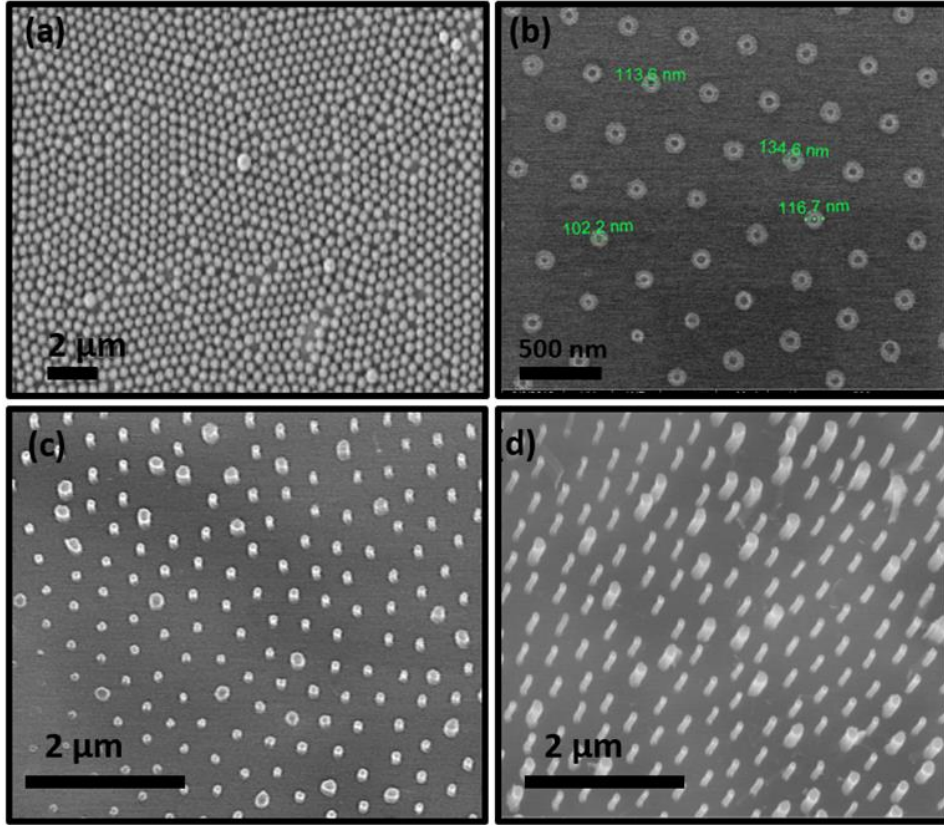
nanokürelerin metal kaplandıktan sonra kaldırılmış halinin AFM görüntüsü verilmektedir. Nanoküreleri tolüende bekleterek kaldırdıktan sonra ölçülen delik çapları ortalama 130 nm'dir.



**Şekil 4.1.18:** 70W, 80s oksijen plazma uygulanıp, Ag kaplandıktan sonra nanoküreleri kaldırılmış yüzeyin iki boyutlu AFM görüntüsü. Beyaz bölgeler, henüz yüzeyden kaldırılmamış polystyrene nanoküreleri göstermektedir.

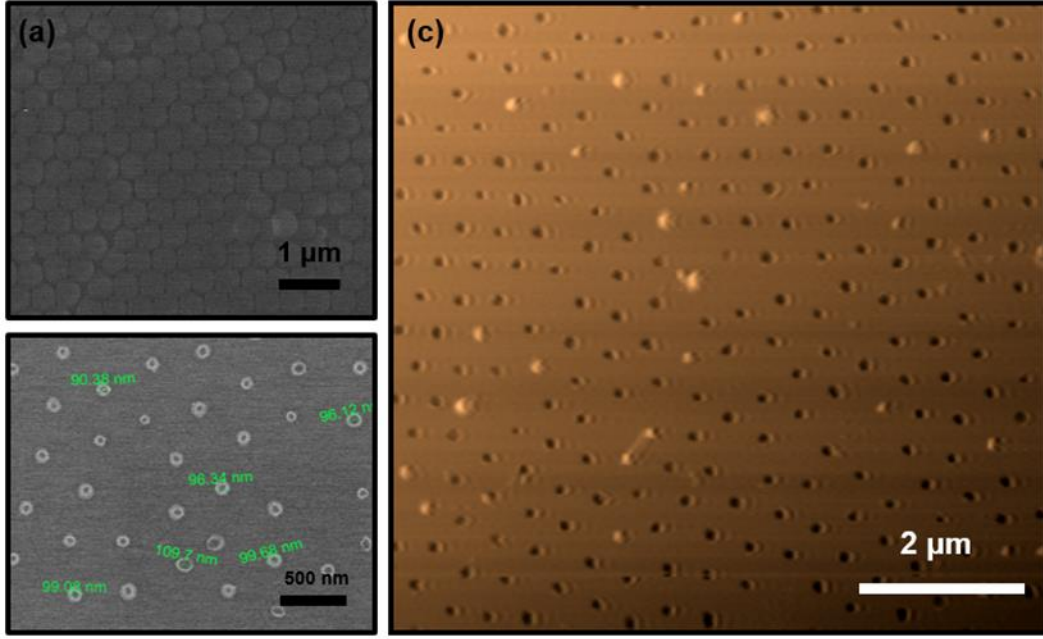
Nanoküreler çapları küçültülüp, üzerleri metalle kaplanıp, tolüende sonike edilip küreleri kaldırıldıktan sonra Si Nanotel sentezi için hazır hale gelmiş oluyorlar. Çünkü düzenli bir yapının oluşabilmesi için uygun bir maske hazırlanmış oluyor. Si nanoteller  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  karışımı içerisinde sentezlenebildiği gibi  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  karışımı içerisinde de sentezlenebilir. Burada tek fark, deşik donörü (hole donor), oksitleyici madde olarak  $\text{AgNO}_3$  yerine  $\text{H}_2\text{O}_2$  'nin görev yapmasıdır. Eğer bu elde ettiğimiz maske  $\text{AgNO}_3/\text{HF}$  solüsyonuna atılsaydı metal kısımlar aynen duracak, deliklerin olduğu silikon kısımlar ise aşınmış (etching) olacaktı yani delikler aşınacağı için daha da derin hale geleceklerdi. Eğer bu elde ettiğimiz maske  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{De-iyonize su}$  dan oluşan solüsyona atılırsa bu defa işlem tam tersi etki yapacak. Metal kısımlar çöktürülecek, silikon delikler ise aynen kalacaktır. Metal kısımlar çöktürüldüğü için silikon delikler nanotel olarak karışımıza çıkacaktır. Oluşacak olan nanotellerin çapları, silikon deliklerin çapları kadar olacaktır. **Şekil 4.1.19'de** 460 nm çaplı nanoküreleri kullanarak Si nanotellerin sentezlenme aşamaları gösteren SEM görüntüleri verilmektedir. Si yüzeylere kaplanan nanoküreler, ardından 70W güç ve 80s süreyle oksijen plazma uygulayarak kürelerin çaplarınının 130 nm'ye küçültülmesi **Şekil 4.1.19 (a) ve (b)**'de verilmiştir. Metal kaplanan ortalama 130 nm çaplı nanoküreler tolüende bekletilerek lift off işlemi uygulanmış ve ardından  $\text{HF}$  (38-40 %, Merck)/ $\text{H}_2\text{O}_2$ (35%, Merck)/De-iyonize su karışımında 3 dakika bekletilmiştir. Hazırlanan bu karışımında  $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2:\text{De-iyonize su}$  oranı hacimsel olarak 4:1:5 olarak belirlenmiştir.

Karışımında 4 dakika tutulan örnek ilk önce saf su ile durulanıp azot tabancasıyla kurutulmuş ardından da hazırlanan kral suyunda bekletilerek yüzeydeki metallerin kaldırılması sağlanmıştır. Sonuç olarak **Şekil 4.1.19 (c) ve (d)**'de görüldüğü gibi çapları 110-130 nm arasında değişen Si nanoteller başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Sentezlenen Si nanotellerin uzunlukları 1.5  $\mu\text{m}$  civarında oldukları tespit edilmiştir.

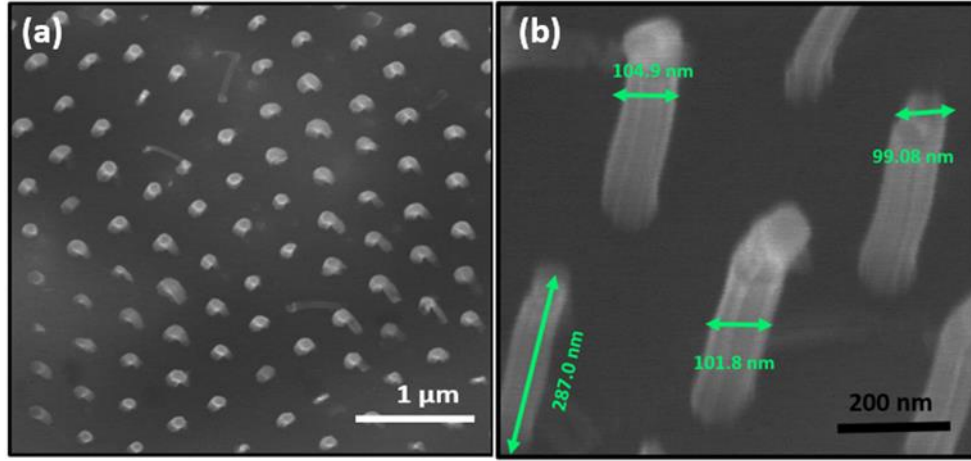


**Şekil 4.1.19:** (a) Si yüzeyine tek katman halinde kaplanmış 460 nm çaplı , (b) 70W güç ve 100 sn süre boyunca Oksijen plazma ile küçültülmüş nanokürelerin, HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/de-iyonize su karışımında bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin (c) kuşbakışı ve (d) eğimli SEM görüntüleri.

**Şekil 4.1.20'**de farklı bir deneme sonucu sunulmuştur. Yüzeye kaplanan 460 nm çaplı nanoküreler ve 70W güç ve 100 sn süreyle oksijen plazma uygulanmış nanokürelerin SEM görüntüleri **Şekil 4.1.20 (a) ve (b)**'de verilmiştir. Verilen SEM görüntülerinden çapların ortalama olarak 100 nm'ye indiği gözlenmiştir. 100 nm çaplı nanoküreler 50 nm Ag ile kaplanmış ve ardından da nanoküreler yüzeyden kaldırıldıktan sonra oluşan metalik maske AFM ile **Şekil 4.1.20 (c)**'deki gibi görüntülenmiştir.



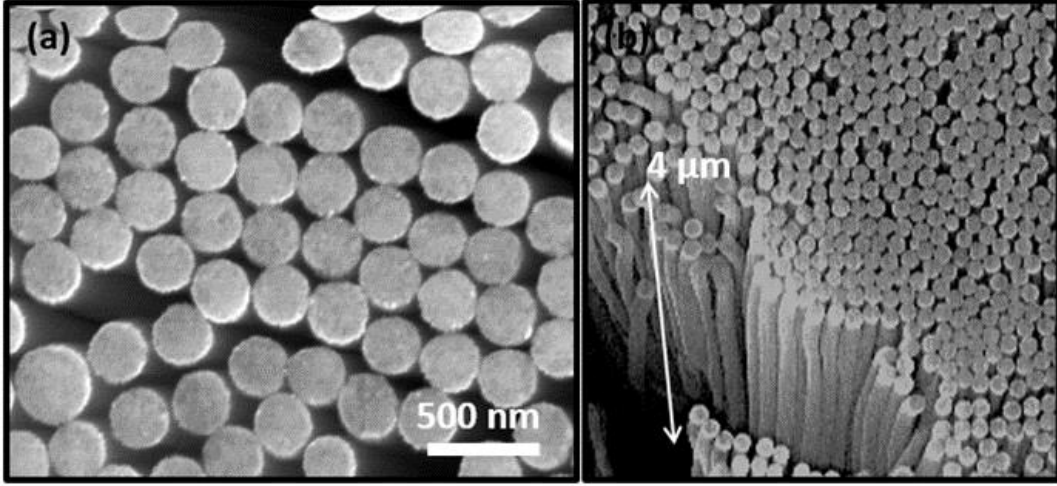
**Şekil 4.1.20:** (a) 460 nm çaplı nanokürelerin, (b) 70 W, 100s oksijen plazma ile işlem gördükten sonraki SEM görüntüleri ve (c) üzerleri 50 nm Ag kaplanıp kaldırıldıktan sonra elde edilen delikli desenin AFM görüntüsü.



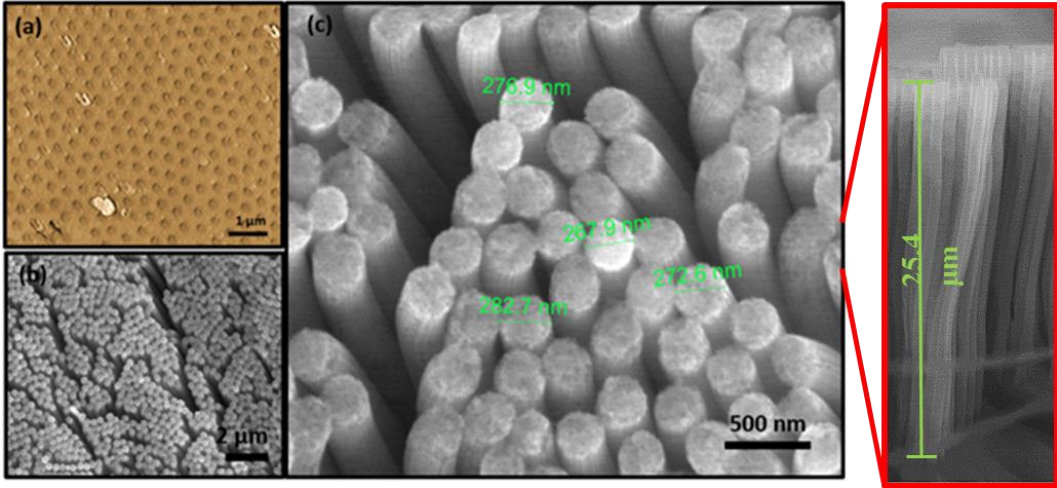
**Şekil 4.1.21:** HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/de-iyonize su karışımında 4 dk bekletilerek sentezlenen Si nanotellerin (a) kuşbakışı ve (b) 30° eğimli SEM görüntüleri.

Ag ile kaplanan ortalama 100 nm çaplı nanoküreler tolüende bekletilerek lift-off işlemine tabi tutuldu. **Şekil 4.1.20**'de görüldüğü gibi bir metal desene sahip Si örneği daha sonra HF /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize su karışımında 4 dakika bekletilmiştir. Bu işlem sonucunda üretilen nanotellerin kuşbakışı ve 30° eğimli SEM görüntüleri **Şekil 4.1.21**'de verilmiştir. Sunulan görüntülerden de anlaşılacağı üzere düzenli bir yapıda Si nanoteller oluşmuştur ve oluşan nanotellerin çapları küçültülmüş nanokürelerle bire bir uyum göstermektedir. Si Nanotel sentezi için oluşturulan metal maskeyi HF /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize su karışımında uzun süreli beklettiğimizde,

nanotellerin boylarının da çok uzadığını ve birbirlerinin üzerine doğru yöneldikleri görülmüştür. Bu işlem çapları yaklaşık 250 nm'ye kadar küçültülen nanokürelerle test etme imkânı bulduk. Yukarıda anlatılan tüm işlemler uygulanarak Ag metal maskesi Si levha üzerine aktarıldıktan sonra bu kez HF /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize su karışımında örnek yaklaşık 20 dakika bekletildi. Bunun sonucunda oluşan Si nanotellere ait yandan ve üstten çekilmiş SEM görüntüleri **Şekil 4.1.22**'de sunulmuştur.



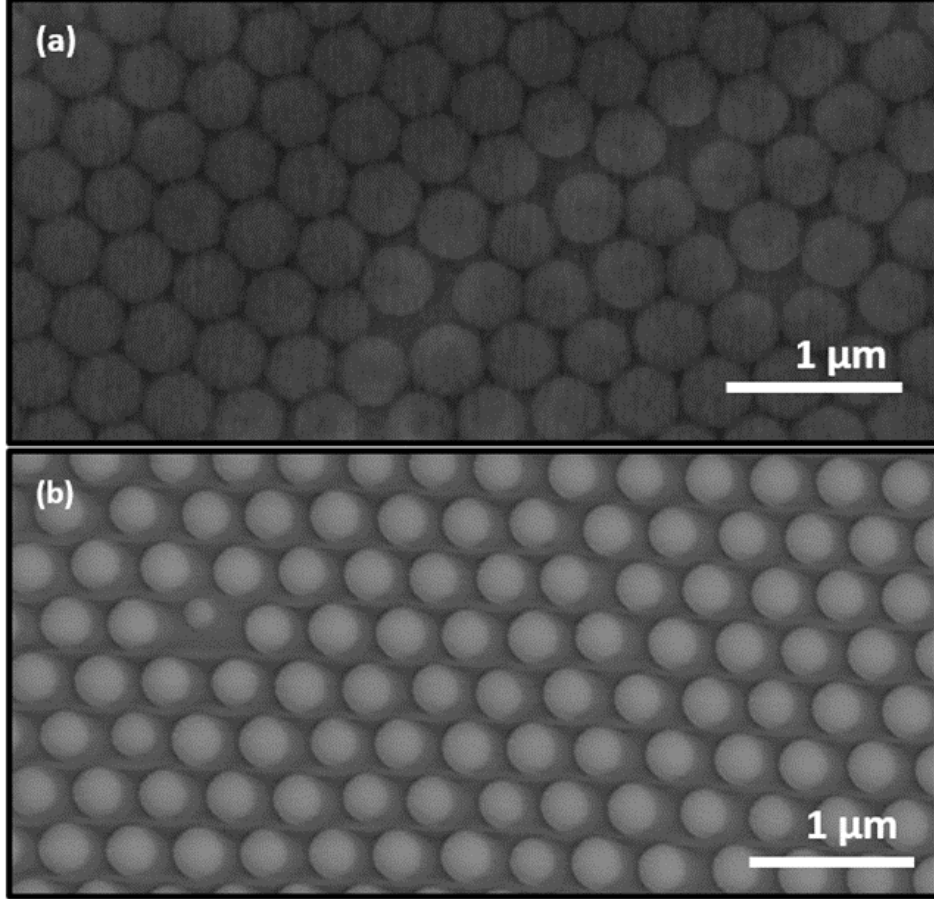
**Şekil 4.1.22:** HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize su solüsyonunda 20 dakika bekletilmiş örneğin SEM görüntüleri.



**Şekil 4.1.23:** (a) nanoküre kaldırma işleminden sonra yüzeyin AFM görüntüsü, (b) ve (c) sentezlenen nanotellerin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüsü (30 dk için).

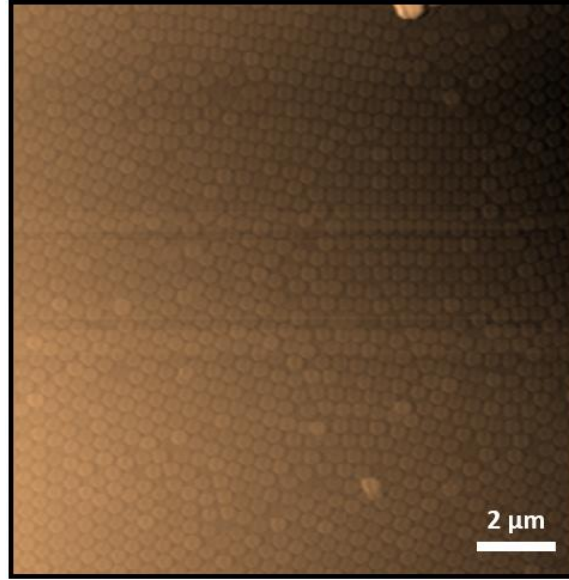
**Şekil 4.1.22**'de kuşbakışı ve kesitten SEM görüntüleri verilmiş olan örnek, HF /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize su karışımında 20 dakika boyunca bekletilmiştir. **Şekil 4.1.23**'te solüsyona atılmadan önce AFM ve solüsyona atıldıktan sonra durumlarını gösteren SEM görüntüleri verilmiş olan örnek ise HF /H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize su

karışımında 30 dakika boyunca bekletilmiştir. Sürenin uzamasıyla beraber hem uzunluklar artmış hem de yüzey enerjilerini minimize etmek için etrafında bulunan komşu nanotellerle bir araya gelerek kümelenmişlerdir. Bu düzenli bir yapının görünümünü engellemektedir. Solüsyonda kalma süresi için yukarıda belirtilen sürelerin yanı sıra 10 dakikalık süre de test edildi.



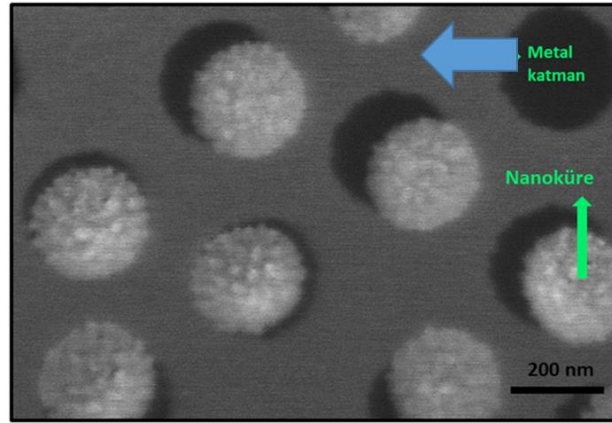
**Şekil 4.1.24:** (a) Döner kaplama yöntemi ile Si alttaşlar üzerine kaplanmış ve (b) Oksijen plazma (70W, 60s) ile 460nm olan çapları küçültülmüş nanokürelerin SEM görüntüleri.

**Şekil 4.1.24** oksijen plazma ile çapları 250 nm'ye düşürülmüş nanokürelerin SEM görüntülerini göstermektedir. Daha sonra bunların üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle yaklaşık 50 nm kalınlığında Au film kaplandı.



**Şekil 4.1.25:** Üzerine metal kaplanmış nanokürelerin 2 boyutlu (2D) AFM görüntüsü.

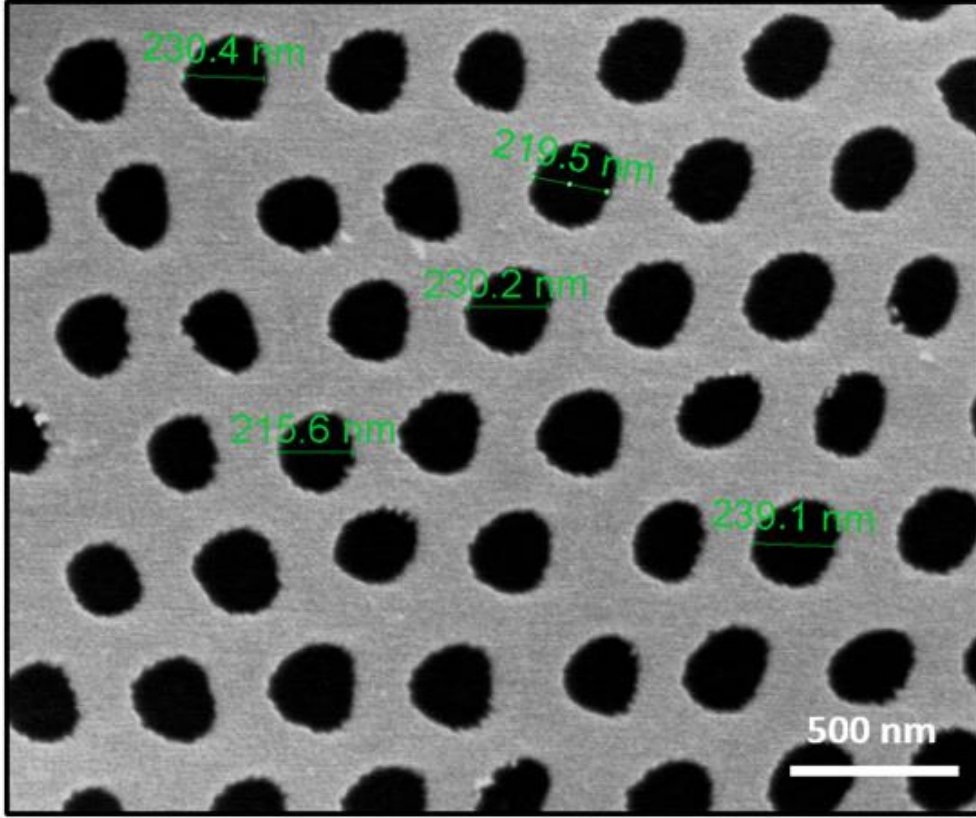
Metal katman kaplandıktan sonra ortaya çıkan nanokürelerin morfolojileri **Şekil 4.1.25**'te sunulan AFM görüntüsüyle ortaya konulmuştur. Yüzeydeki dağılımın oldukça homojen olduğu görülmektedir.



**Şekil 4.1.26:** Metal katmanla kaplandıktan sonraki nanokürelerin SEM görüntüsü.

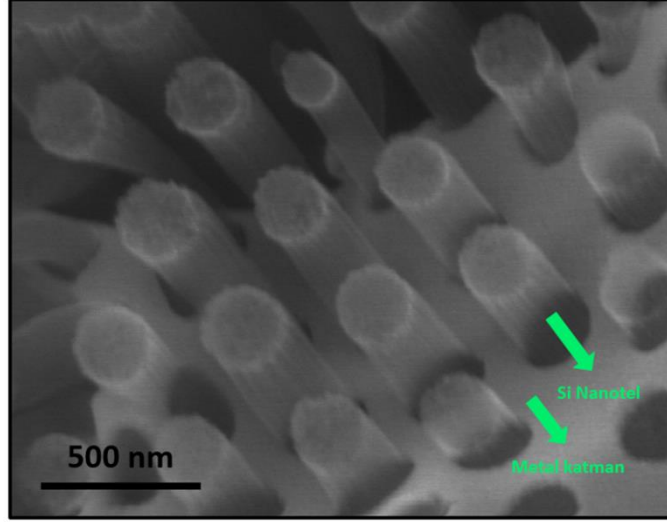
AFM görüntüsünün yanı sıra metal kaplanan nanoküreler için ayrıca SEM görüntüleri de kaydedilmiştir (**Şekil 4.1.26**). Görüntü üzerinde nanoküreler ve metal kaplı kısımlar oklarla işaretlenerek gösterilmiştir. Metal kaplanan nanokürelili Si yüzey, bu aşamadan sonra lift-off işlemine tabii tutulmuştur.





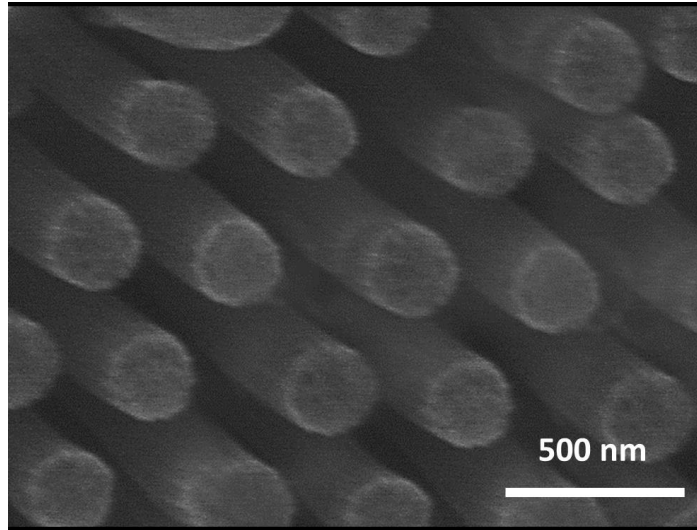
**Şekil 4.1.27:** Tolüende bekletilerek nanoküreleri kaldırılmış metal kaplı Si yüzeyine ait SEM görüntüsü.

Üzerleri metal kaplanan nanoküreleri kaldırmak için burada yine tolüen kullanıldı. Metal kaplı nanoküreler tolüen içerisinde 3 dakika, de-iyonize su içerisinde de 5 dakika sonike edildikten sonra azot tabancasıyla kurutuldu. **Şekil 4.1.27**'de tolüen ve de-iyonize su içerisinde toplamda 8 dakika tutularak küreleri kaldırılmış metal kaplı Si yüzeyin SEM görüntüsü sunulmuştur. Üzerinde de belirtildiği gibi nanokürelerin bıraktığı deliklerin çapları ortalama olarak 230 nm'dir. Metal maske ile dekore edilen Si örneği ardından HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:De-iyonize su karışımına koyularak 10 dakika bekletildi. **Şekil 4.1.28**, HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:De-iyonize su karışımına atılarak sentezlenen Si nanotellerin metali kaldırılmadan önceki halinin SEM görüntüsünü göstermektedir. Yine oluşan Si nanoteller ve metal tabaka SEM görüntü üzerinde işaretlenmiştir. Si nanotellerin Si deliklerden nasıl oluştuğu ve metal tabakanın nasıl işlem görmeden, aşınmadan kaldığını bize bu SEM görüntüsü göstermektedir. Oluşan Si nanotellerin çaplarının ve uzunluklarının sırasıyla yaklaşık 230 nm ve 2 µm olduğu tespit edilmiştir.



**Şekil 4.1.28:** Nanoküreleri kaldırdıktan sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize su karışımında 10 dk bekletilerek elde edilen Si nanotellere ait belirli bir açıda kaydedilmiş SEM görüntüsü.

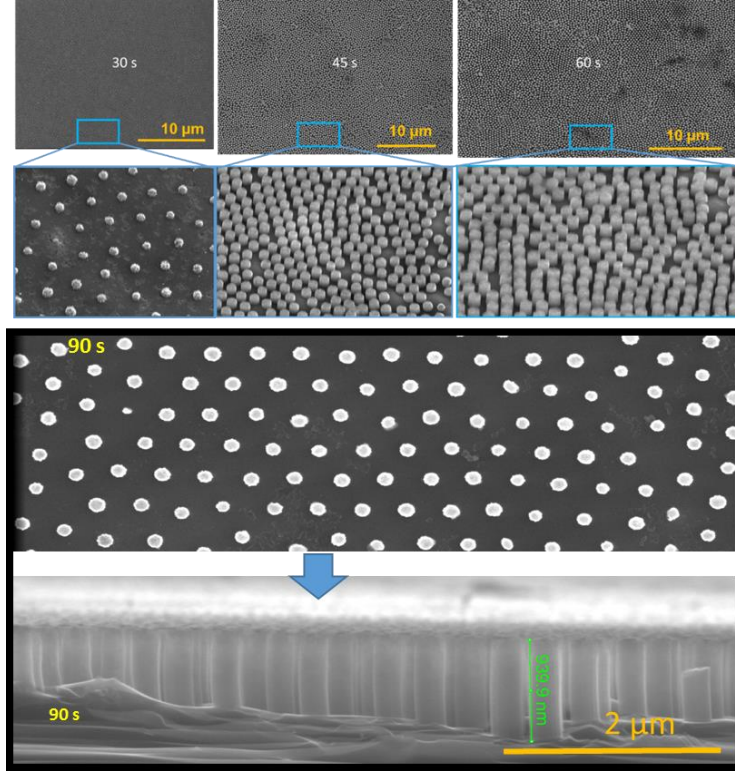
Bu aşamadan sonra yapılacak olan işlem yine kral suyu hazırlayarak yüzeydeki metali kaldırmaktır. Kral suyunda 30 dakika bekletilerek metal tabakasından kurtulmuş olan örneğe ait kaydedilmiş SEM görüntüsü **Şekil 4.1.29**'da sunulmuştur.



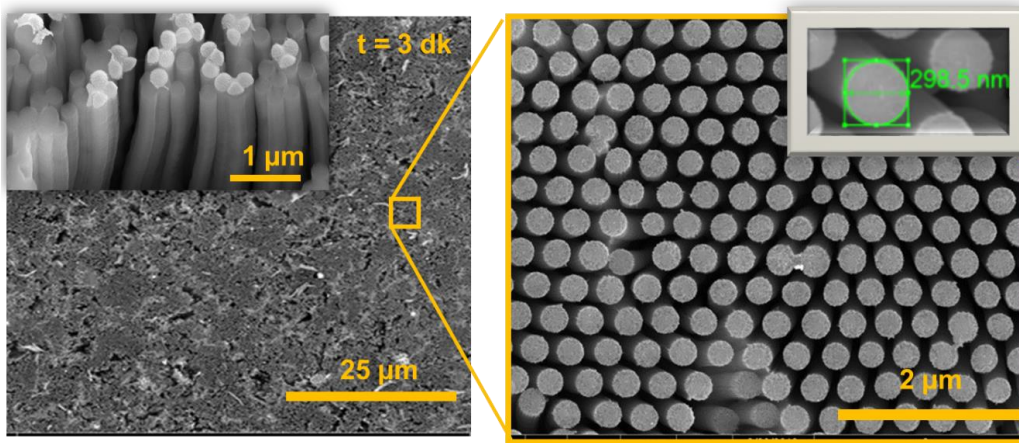
**Şekil 4.1.29:** HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/De-iyonize suda bekletilerek sentezlenmeleri sağlanmış ve ortalama 230 nm'lik çapa sahip Si nanotellerin metal katmanını kaldırıldıktan sonraki SEM görüntüsü.

Yaklaşık olarak 200 nm'ye kadar çapları küçültülmüş olan PS nanokürelerle sentezlenen Si nanotellerin solüsyon reaksiyon süresine göre uzunluklarının değişimi **Şekil 4.1.30**'de sunulan SEM görüntüleriyle ortaya konulmuştur. Dolayısıyla süre parametresiyle oynayarak farklı uzunlukta Si nanoteller üretmek mümkündür. **Şekil 4.1.31** 300 nm'ye kadar çapları

küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak 3 dk'lık bir süre için solüsyonda tutulduğunda sentezlenen Si nanotellerin SEM görüntüsünü sunmaktadır. Sonuçlar  $\sim 8 \mu\text{m}$ 'lik uzunlukta ve 300 nm çapında Si nanotellerin üretildiğini ortaya koymuştur.

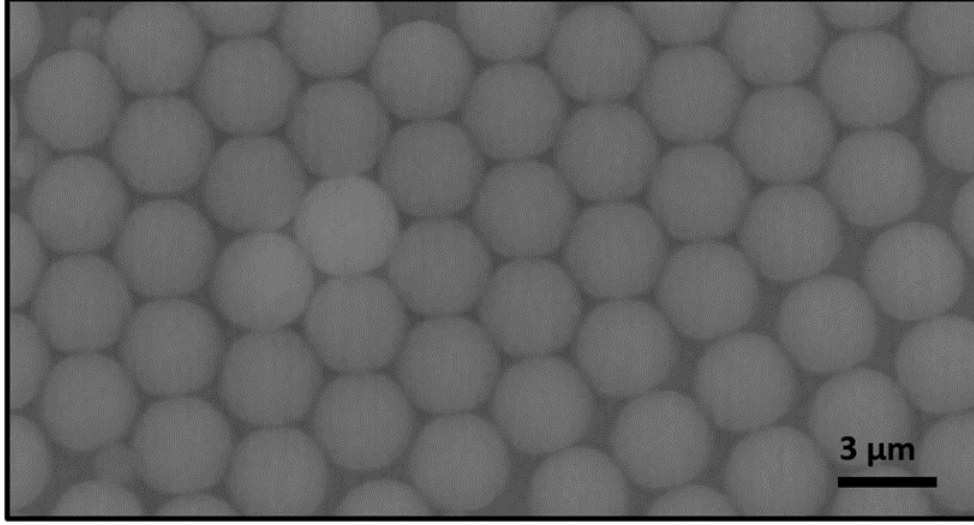


**Şekil 4.1.30:** Çapları küçültülmüş olan PS nanokürelerle sentezlenen Si nanotellerin solüsyon reaksiyon süresine göre (30-90 s aralığı için) uzunluklarının değişimi gösteren SEM görüntüleri.

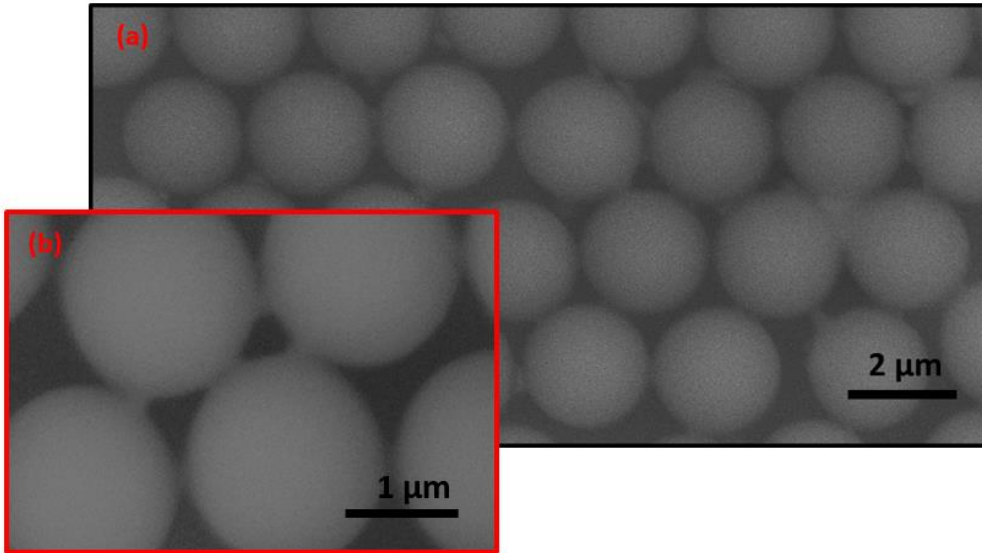


**Şekil 4.1.31:** 300 nm'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak 3 dk'lık bir süre için solüsyonda tutulduğunda sentezlenen Si nanotellerin üstten farklı büyütme kaydedilen SEM görüntüleri. Sol üst küçük çerçevede kalkmamış PS nanokürelerin SEM görüntüsü sunulmuştur.

Bu çalışma kapsamında, 460 nm çapındaki nanokürelerin dışında 3  $\mu\text{m}$  çapındaki nanokürelerle de yukarıda anlatılan aşamalar sonucu farklı çaplarda 1-boyutlu yapılar oluşturulmaya çalışılmıştır. **Şekil 4.1.32'de** Si yüzey üzerine aktarılmış 3  $\mu\text{m}$  çaplı nanokürelerin SEM görüntüsü sunulmuştur.



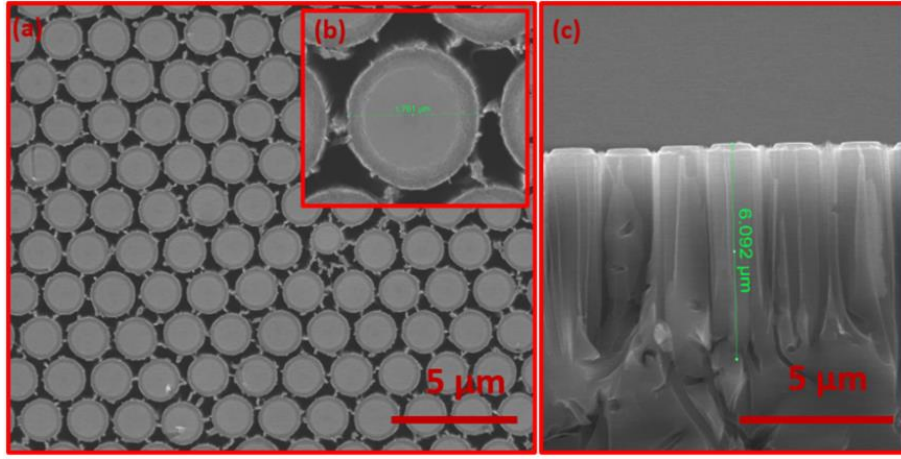
**Şekil 4.1.32:** Si yüzey üzerine aktarılmış 3  $\mu\text{m}$  çaplı nanokürelerin SEM görüntüsü.



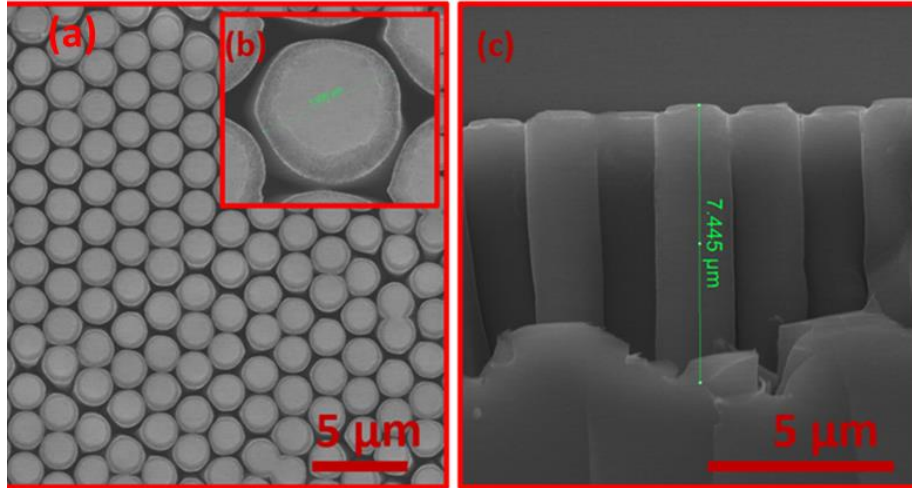
**Şekil 4.1.33:** (a) ve (b) 3  $\mu\text{m}$ 'lik çapları oksijen plazma ile 70W güç ve 40 sn süreyle işlem görerek çapları küçültülmüş nanokürelerin farklı büyütme ölçeklerindeki SEM görüntüleri.

**Şekil 4.1.33'te** 70W güç ve 40 sn süreyle işlem görerek çapları küçültülmüş nanokürelerin SEM görüntüleri verilmiştir. Kısa süreli oksijen plazma uygulamalarında, komşu nanoküreler arasında istenmeyen çıkıntılar, bağlantılar oluşabilmektedir. Küreler arasındaki bu bağlantılar, plazma süresi artırılarak yok edilebilir. Eğer bu nanoküreler küçük çaplı nanoküreler ise daha uzun süreli bir

oksijen plazmaya maruz bırakıldıklarında dayanamayıp kendi şekillerini ve altıgen düzeni bozarlar (Soleimani-Amiri et al., 2014). Bu sorunun giderilmesi noktasında bu alanda uzman olan Dr. Arif Sinan Alagöz ve gurubuyla çalışıldı. **Şekil 4.1.34** (a) ve (b) Oksijen plazma ile 70W güç ve 40 sn süreyle işlem görerek çapları 3  $\mu\text{m}$  iken küçültülmüş nanokürelerin üzerlerine Ag kaplayıp, küreler kaldırıldıktan sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O solüsyonuna atılarak sentezlenmiş (6 dk için) Si nanotellerin kuş bakışı ve kesitten SEM görüntüleri sunulmuştur. Plazma süresi 60 s'ye çıkarıldıktan sonra oluşturulan kürelerden elde edilen mikro-yapıların SEM görüntüleri ise **Şekil 4.1.35**'te sunulmuştur.

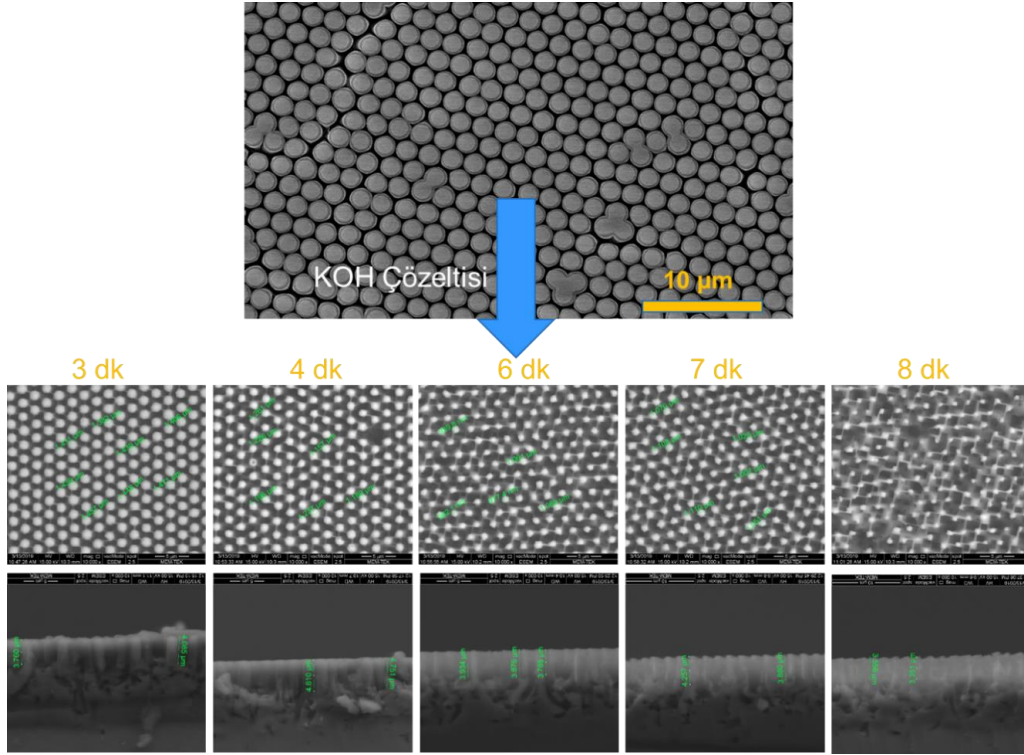


**Şekil 4.1.34:** (a) ve (b) Oksijen plazma ile 70W güç ve 40 sn süreyle işlem görerek çapları 3  $\mu\text{m}$  iken küçültülmüş nanokürelerin üzerlerine Ag kaplayıp, küreler kaldırıldıktan sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O solüsyonuna atılarak (6 dk için) sentezlenmiş Si nanotellerin kuş bakışı ve (c) kesitten SEM görüntüleri.



**Şekil 4.1.35:** (a) ve (b) Oksijen plazma ile 70W güç ve 60 sn süreyle işlem görerek çapları 3  $\mu\text{m}$  iken küçültülmüş nanokürelerin üzerlerine Ag kaplayıp, küreler kaldırıldıktan sonra HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O solüsyonuna atılarak sentezlenmiş (6 dk) Si nanotellerin kuş bakışı ve (c) kesitten SEM görüntüleri.

PS mikrokürelerle oluşturulan maskelerde 70 W güç ve 40-60 s parametreleriyle küçültülüp HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O solüsyonuna atılarak sentezlenmiş (6 dk) Si makroyapıların çapların küçültülmesi için KOH (%18 ağırlıklı) çözeltisi ayrıca uygulanmıştır. Sentezlenen mikroyapılar farklı süreler için bu çözeltide bekletildiğinde çaplarının önemli derecelerde küçülebileceği gözlemlenmiştir. Kaydedilen SEM görüntüleri **Şekil 4.1.36**'da sunulmuştur.



**Şekil 4.1.36:** 3-8 dk aralığında KOH çözeltisinde bekletildiğinde mikro-sütunların çaplarında meydana gelen değişimi gösteren SEM görüntüleri.

Bütün sonuçlar birlikte düşünüldüğünde anlaşılacağı üzere metal-yardımlı-kimyasal-oyma tekniği nanoküre-litografi ile bir araya getirildiği takdirde belirli çap ve uzunluklarda periyodik dizimli Si nano-/makro yapıların oluşturulması mümkün olabilmektedir. Bu türde yapıların üretilmeleri proje kapsamında önerilen çekirdek-kabuk yapısındaki Si/CZTS güneş hücrelerin oluşturulması açısından büyük bir önem arz etmektedir. Dolayısıyla, proje önerisinde önerilmiş olan farklı çap ve uzunlukta düzenli bir dağılımdaki Si nano/makro-yapıların üretilmesi bu çalışmalar kapsamında başarılmıştır.

Üretilen bu rasgele ve belirli bir düzendeki Si nano/makro yapıların farklı yüzeylere transferini içeren çalışmalar bundan sonraki bölümde detaylı olarak aktarılacaktır.

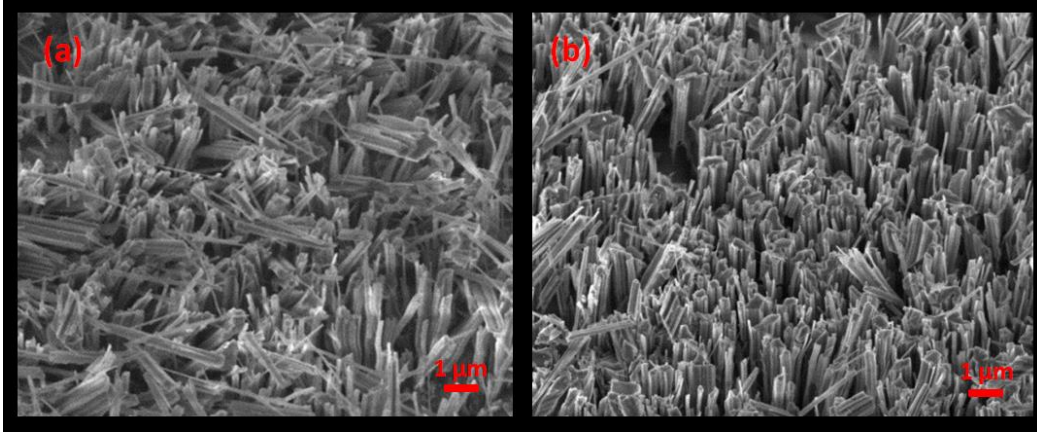
#### 4.1.2 Üretilen Düzenli ve Düzensiz yapıdaki 1D Si Makro/Nano-yapıların Farklı Alttaşlar Üzerine Transferi

Ana alttaş (Si-wafer veya Si-plaka) üzerinde sentezlenen Si 1D nano/mikro-yapılar termoplastik bir materyal olan PMMA aracılığıyla farklı taşıyıcı alttaşlar üzerine (cam(soda-kireç), ITO ve esnek bakır folyo gibi) transfer edilmeye çalışıldı. Daha önce de ifade edildiği gibi PMMA hem aseton ve kloroform ile hazırlandı ve döner kaplama ile taşıyıcı alttaşlar üzerine belirli kalınlıklarda kaplandı. Ama yapılan yüzey incelemeleri (AFM ölçümü ile) sonucunda çözücü olarak kloroform kullanılmış PMMA filmlerde, aseton kullanılmış filmlere kıyasla homojenlik ve pürüzlülük açısından daha iyi sonuçlar elde edildiği tespit edilmiştir. Dolayısıyla PMMA filmlerin kaplanması için kloroform ve kaplama tekniği olarak döner-kaplama (2000 rpm) tercih edilmiştir.

Transfer işlemi, katı ve esnek alttaşlar olmak üzere iki grupta incelenmiştir. Katı alttaş olarak cam (soda-kireç) ve ITO-kaplı cam; esnek alttaş olarak ise bakır ve molibdenyum folyo kullanılmıştır. Farklı uzunluk ve yoğunluktaki Si nano/makro-yapıların PMMA içene batabilmesi için gerekli olan basınç ve uygulama şekli test edilmiştir. Sonuçlar seçilen alttaş türüne göre gruplandırılarak değerlendirilmiştir. Her bir örnek için, transfer öncesi Si 1D yapıları taşıyan Si plakanın (ana alttaş, Si-wafer), transferin gerçekleşmesi sonucu katı ve esnek alttaşın (taşıyıcı alttaş) ve transfer sonrasında Si plakanın (transfer sonrası ana alttaş) SEM görüntüleri üstten/kesitten/eğik olarak verilmiştir. Raporun bu kısmında sadece elde edilen en iyi sonuçlar akatırılacaktır. Optimizasyon aşamaları esnasında farklı uzunluk ve yoğunluktaki Si nano/makro-yapıların transferiyle ilgili elde edilen sonuçlar 1. ve 2. gelişme raporlarında detaylı olarak aktarılmıştır.

##### *Cam Alttaş Üzerine Transfer*

Büyük alandaki Si plakayı PMMA kaplı taşıyıcı alttaştan kırmak için çok yüksek kuvvetlere çıkmak gerekiyor. Denemelerde uygulanacak kuvvet camın kırılmaya karşı dayanımı ile sınırlı idi. Büyük alandaki transfer işlemlerinde Si plakayı birinci taşıyıcı alttaştan sorunsuz bir şekilde ayırmak için gereken kuvvet bu limit değerinin üzerinde olduğu anlaşıldı. Yüksek değerdeki kuvvet uygulandığında ise kullanılan 1 mm kalınlıktaki cam alttaşın çatlayıp kırılabildiği görüldü. Kırılmaya, alttaşın sert bir tümseğe yaslanıp yatay olarak Si plakaya vurulduğu sırada tümsekten cam alttaşa gelen tepki kuvvetinin neden olduğu anlaşıldı. Bu sonuca göre 2 mm kalınlıktaki daha dayanıklı cam alttaşlar kullanılmaya başlandı.

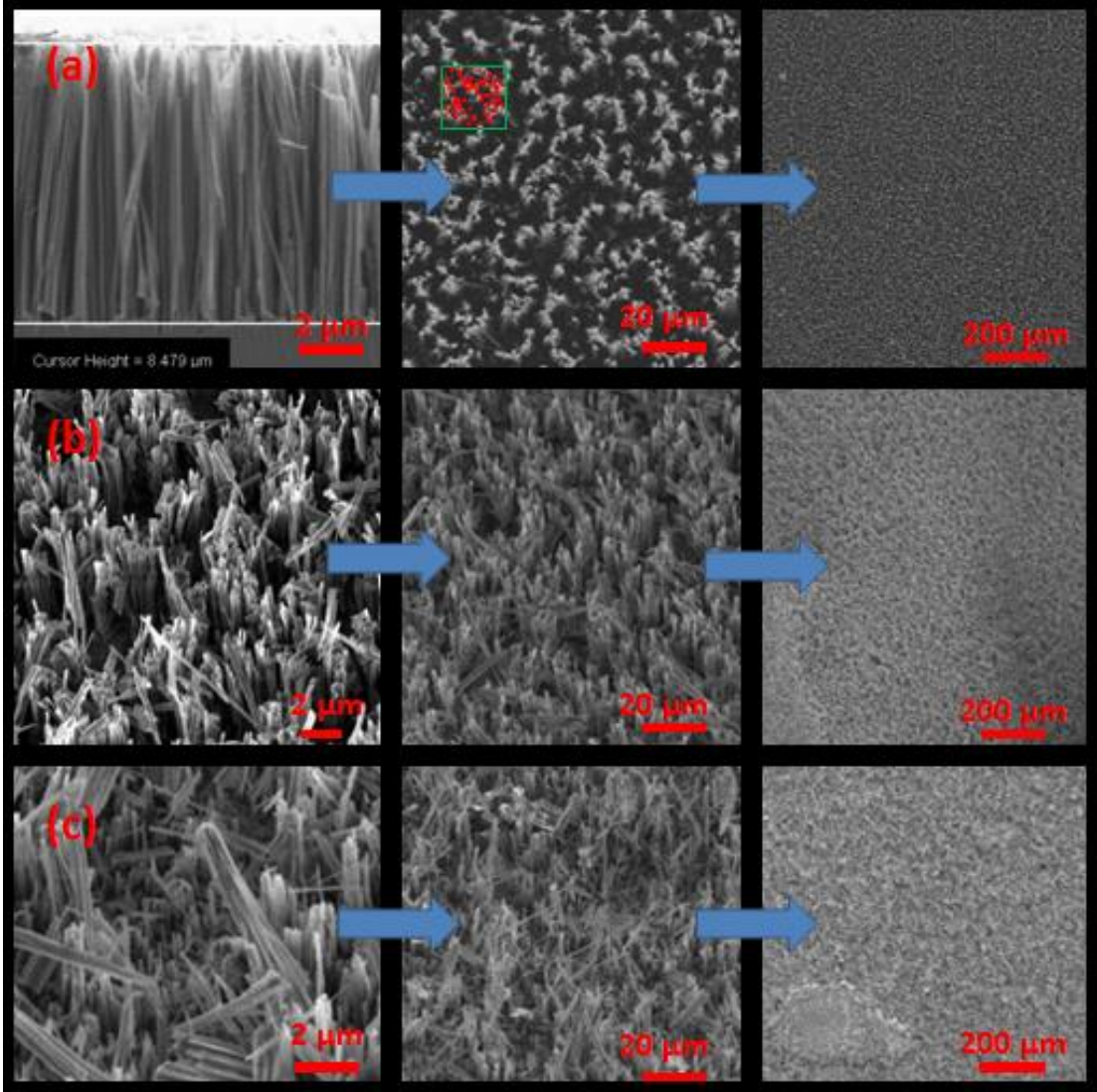


**Şekil 4.1.37:** (a) 1 mm kalınlığında cam alttaşa, (b) 2 mm kalınlığında cam alttaşa büyük alanda transferlerin SEM görüntüleri

**Şekil 4.1.37** (a)'da 1 mm kalınlığındaki taşıyıcı cam alttaşa büyük alanda transfer örneği verilmiştir. Alttaş kalınlığı ince olması nedeniyle, kırma işleminde uygulanan kuvvetin şiddetine dayanamayarak çatladığı gözlemlenmiştir. PMMA kalınlığı  $\sim 2 \mu\text{m}$  olduğu için kırma işleminde uygulanan yatay kuvvetin şiddetiyle bazı Si-NT'ler alttaş üzerinde gelişigüzel yayıldığı gözlemlenmiştir. Si-NT yönelimleri de bu kuvvet etkisi ile dikliğini kaybettiği görülmektedir. **Şekil 4.1.37** (b)'de ise 2 mm kalınlığındaki taşıyıcı cam alttaşa büyük alanda transfer örneği verilmiştir. Alttaş daha kalın olduğu için kırma işleminde herhangi bir zarar görmediği tespit edilmiştir. Bu türdeki taşıyıcı alttaş için PMMA kaplama kalınlığı  $\sim 3,2 \mu\text{m}$  olarak ölçüldü. Si-NT'lerin, PMMA içerisindeki yüzey alanı arttığı için taşıyıcı alttaşa daha sıkı tutunduğu ve kırma işleminde havalanıp örnek üzerinde kalmadığı gözlemlendi. 2 mm kalınlığındaki taşıyıcı cam alttaşların ve  $\sim 3,5 \mu\text{m}$  kalınlığın  $\sim 12 \mu\text{m}$  uzunluktaki Si-NT'ler için uygun olduğu sonucuna ulaşıldı. Daha kısa boydaki Si-NT'ler için PMMA kalınlığının  $\sim 3,5 \mu\text{m}$ 'ye kadar düşürülebileceği denemeler sonucunda tespit edilmiştir.

$\sim 8,5 \mu\text{m}$  uzunluğundaki ve  $5 \times 10^7 \text{ NT/mm}^2$  yoğunlukta nanotellerden oluşan Si plakanın  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'lik alandaki taşıyıcı cam alttaşa transferine ait farklı büyütme oranındaki SEM görüntüleri **Şekil 4.1.38**'de verilmektedir. Si-NT yoğunluğu **Şekil 4.1.38** (a)'da yeşil kare ile belirtilmiş alanda, ana taşıyıcı plaka üzerindeki  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ 'lik alandaki Si-NT'ler kırmızı noktalar ile işaretlendi. Her bir kırmızı nokta ortalama 12 adet Si-NT temsil etmektedir. Taşıyıcı alttaş üzerine  $3,5 \mu\text{m}$  kalınlığında PMMA tabakası kaplandı. Görüntüler sonucunda Si-NT'lerin yönelimlerini büyük ölçüde kaybetmeden taşıyıcı alttaşa  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 'lik büyük alanda transferi başarı ile yapıldığı söylenebilir.





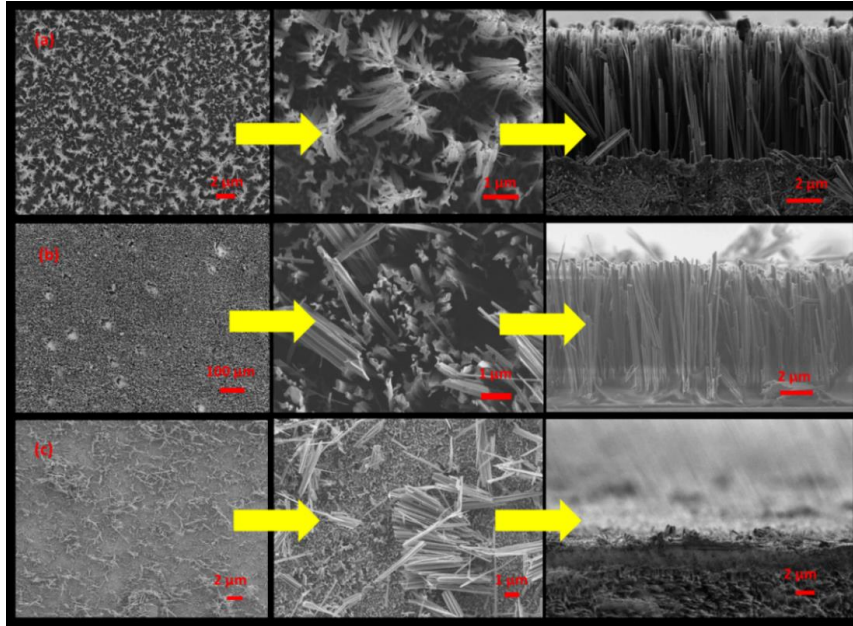
**Şekil 4.1.38:** (a) Transfer öncesi ana alttaş (Si-plaka), (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaş ve (c) transfer sonrası ana alttaş üzerindeki Si-NT'lerin farklı büyütme oranındaki SEM görüntüleri.

Kısmi orandaki yönelim kaybının kırma işlemindeki uygulanan kuvvet ile orantılı olduğu tespit edildi ve Si-NT yoğunluğu azaldıkça dik yönelimin korunduğu anlaşıldı. Transfer işleminde dikkat edilen önemli bir husus ise; alttaş ısıtılırken Si-NT'lerin PMMA içerisine batması için uygulanan dik kuvvetin her noktadan eşit olarak uygulanması gerekliliğidir. Kuvvet her noktadan eşit olarak uygulanmadığı takdirde, Si plakanın bir kenarı PMMA içerisine fazla battığı ve bu dengesizlik nedeniyle diğer bir kenarının havada kalarak PMMA içerisine yeterince batmadığı anlaşıldı. Bu durumda ise transfer işlemi homojen olarak gerçekleşmemekte ve büyük alanda başarısız sonuçlara neden olabildiği görüldü. Bu sonuca göre transfer için uygulanan dik kuvvetin her noktadan eşit olması adına ekstra özen gösterildi.

### ITO Kaplı Cam Alttaş Üzerine Transfer

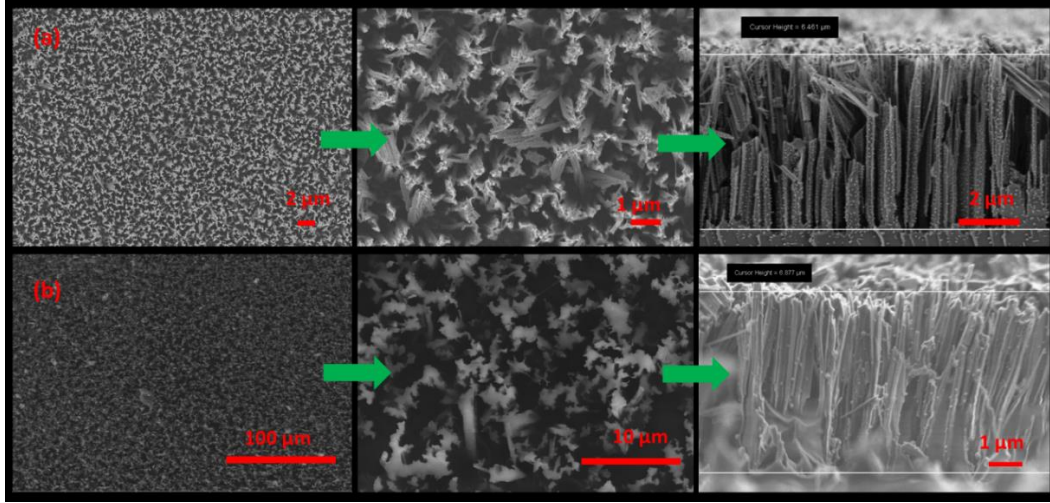
ITO kaplı camlar, sahip oldukları optik geçirgenlik ve iletkenlik özelliklerinden dolayı opto-elektronik ve elektronik uygulamalarda sıklıkla kullanılır. ITO kaplı camlar, Si nanoteller ile yapılabilecek opto-elektronik ve elektronik aygıtlar için alt kontak olarak kullanılabilir alternatif malzemelerdir. Bu nedenle, Si nanotellerin ITO kaplı cam üzerine transfer edilmesi ileride yapılabilecek aygıtlar için önemli bir zemin oluşturmaktadır. Bu bölümde, ITO üzerine transferleri gerçekleştirilmiş olan çeşitli özellikteki Si nanoteller için sonuçlar ele alınacaktır. Uygulamada yukarıda anlatılan adımlar takip edilmiştir.

**Şekil 4.1.39**'da  $\sim 8,8 \mu\text{m}$  uzunluğa sahip Si nanotellerin, transferi sırasında her bir alttaşdaki durumunu gösteren SEM görüntüleri görülmektedir. **Şekil 4.1.39** (a)'da ana alttaş üzerindeki Si nanotellerin uçlarının birleşik yapıda olduğu görülmektedir. Soldan sağa ilk iki şekilde Si nanotellerin iki farklı büyütme oranında üstten ve son şekilde ise kesitten görüntüsü mevcuttur. **Şekil 4.1.39** (b)' transfer edilmiş Si nanotellerin taşıyıcı alttaş olan ITO kaplı cam üzerindeki görüntüleri üstten ve kesitten verilmiştir. **Şekil 4.1.39** (c)'de ise, transfer sonrasında ana alttaşın üstten ve kesitten görüntüleri görülmektedir.  $\sim 8,8 \mu\text{m}$  uzunluğundaki nanotellerin  $\sim 8,8 \mu\text{m}$ 'lık kısmı transfer edilmiştir. Transfer sonrası görüntüden nanotellerin tam dipten kırıldığı net bir şekilde görülmektedir. Oldukça büyük bir alanda yoğunluk açısından bakıldığında da çok büyük bir miktarının başarıyla transfer edildiği görülmektedir.



**Şekil 4.1.39:** (a) Transfer öncesi ana alttaşın (Si-plaka), (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaşın, (c) transfer sonrası ana alttaşın sırasıyla üstten, yakınlaştırılmış ve kesitten SEM görüntüleri.

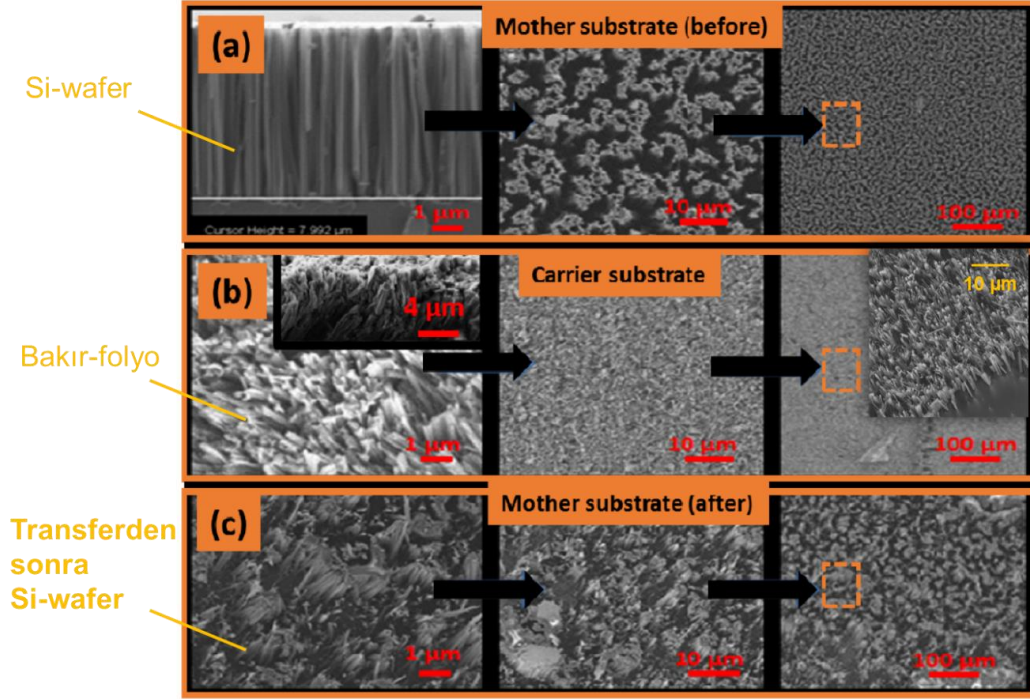
**Şekil 4.1.40** (a)'da  $\sim 7 \mu\text{m}$  uzunluğundaki Si nanotellerin ana alttaşı üzerindeki SEM görüntüsü görülmektedir. Uçları birleşik yapıda olan nanotellerin tamamının taşıyıcı alttaşa transfer edildiği **Şekil 4.1.40** (b)'de üstten ve kesitten görüntülerle verilmiştir. Transfer için  $2 \mu\text{m}$  PMMA film kalınlığı yeterli olmuştur. Si nanoteller transfer sonrası yoğunluğunu ve dik yönelimini korumuştur.



**Şekil 4.1.40:** (a) Transfer öncesi ana alttaşın, (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaşın SEM görüntüleri.

#### Esnek Alttaşı Üzerine Transfer

Esnek alttaşı olarak kullanılan bakır folyolarda transfer işlemi önceki bölümlerde değerlendirilen sert alttaşılar göre nispeten daha karmaşık bir işlemdir. Kıрма işleminde kuvvet uygulandığında esnek alttaşı kolayca şekil değiştirmesi transfer işleminin dikkat ile yapılmasını zorunlu hale getirmektedir. Ayrıca PMMA kaplamanın da bakır folyo üzerinde tutuculuğu cam alttaşılar göre daha az olması, kıрма işlemi sırasında PMMA tabakasının da esnek alttaşıdan ayrılması riskini ortaya çıkardı. Önceki çalışmada verilen tarifteki gibi  $220^\circ\text{C}$ 'lik PMMA ısıtma işlemi ve  $\sim 3 \mu\text{m}$ 'lik kalınlığın ideal olduğu belirtilmişti. Bu tarife göre yapılan  $1 \times 1 \text{cm}^2$ 'lik büyük alanda esnek alttaşıya yapılan transfer işlemi **Şekil 4.1.41**'de sunulmuştur. Transfer edilen nanotellerin uzunlukları gene yaklaşık olarak  $\sim 8 \mu\text{m}$  olduğu hesaplanmıştır. Bakır folyo, sahip olduğu yüksek elektrik iletkenliği sayesinde transfer işlemi sonucunda Si-NT ile temas sağladığı takdirde; güneş hücresi yapısı için gerekli olan alt kontak (Ag epoksi gibi) görevini sağlamaktadır. Temasın sağlandığı ise akım-voltaj ölçümleriyle test edildi.

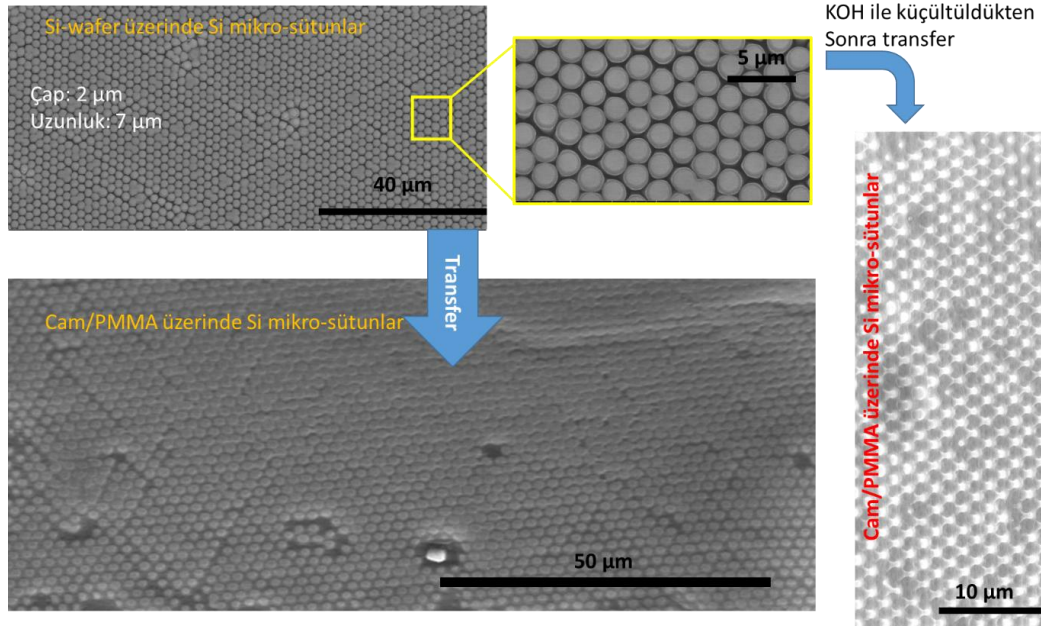


**Şekil 4.1.41:** (a) Transfer öncesi ana alttaş (Si-wafer), (b) transfer sonrası taşıyıcı alttaş (carrier substrate, bakır folyo) ve (c) transfer sonrası ana alttaş (mother substrate-after) üzerindeki Si-NT'lerin farklı büyütme oranındaki SEM görüntüleri

#### ***Düzenli Yapıda Üretilen Si 1D Nano/makro-Yapıların Cam Alttaş Üzerine Transferi***

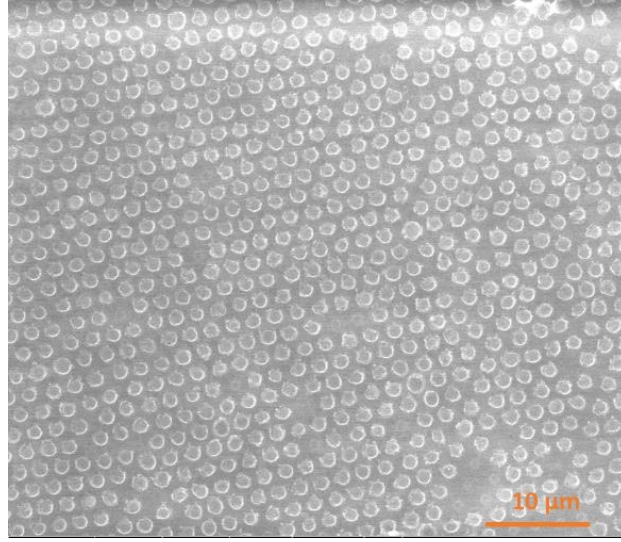
Daha önceki bölümlerde belirtildiği üzere nanokürelerden oluşan maskeler vasıtasıyla aynı zamanda belirli çaplarda ve uzunlukta periyodik dizimli Si nano/makro-yapıların üretilmesi de başarılmıştı. Dolayısıyla, proje kapsamında üretilen bu düzenli yapıdaki mikro/nano-yapıların PMMA aracılığıyla taşıyıcı alttaşlar üzerine transferleri de hedeflenmişti. Optimizasyon aşamaları esnasında bir çok yoğunlukta, çapta ve uzunlukta periyodik dizimli bu yapılar cam alttaşlar üzerine aktarılıp SEM görüntüleri vasıtasıyla morfolojileri ve yönelimleri analiz edilmiştir. En büyük zorluk çapları yaklaşık 2 μm ve uzunlukları ~7 μm olan mikro-sütunların transferinde yaşanmıştır. Çaplarınının büyük olması sütunlar arası mesafenin oldukça düşük olması anlamına gelmektedir. Bu durum hem polimere batırılma esnasında hem de batırıldıktan ve katılaştıktan sonra kırılmaları noktasında büyük problemler yaşamamıza neden olmuştur. Transferleri için uygulanması gereken yatay kuvvetin son derece büyük olması gerektiği tespit edilmiştir. Bu yüzden, raporun bu bölümünde sadece transfer edilmesi aşamasında en büyük zorluğu çıkartan ve sonunda başarılı büyük çaplı Si mikro-sütunların cam alttaşlar üzerine transfer edilmesi düzenli yapıdaki Si 1D

yapıların transferine bir örnek olarak sunulmuştur. **Şekil 4.1.42** çapları  $2\ \mu\text{m}$  ve uzunlukları yaklaşık  $7\ \mu\text{m}$  olarak sentezlenen Si mikro-sütunların PMMA polimeri aracılığıyla cam alttaş üzerine transferini gösteren SEM görüntülerini sunmaktadır. **Şekil 4.1.42** aynı zamanda KOH çözeltisiyle çapları yaklaşık  $1\ \mu\text{m}'ye$  küçültülmüş olan Si mikro-sütunların cam alttaş üzerine transfer edilmiş SEM görüntüsünü de sunmaktadır.

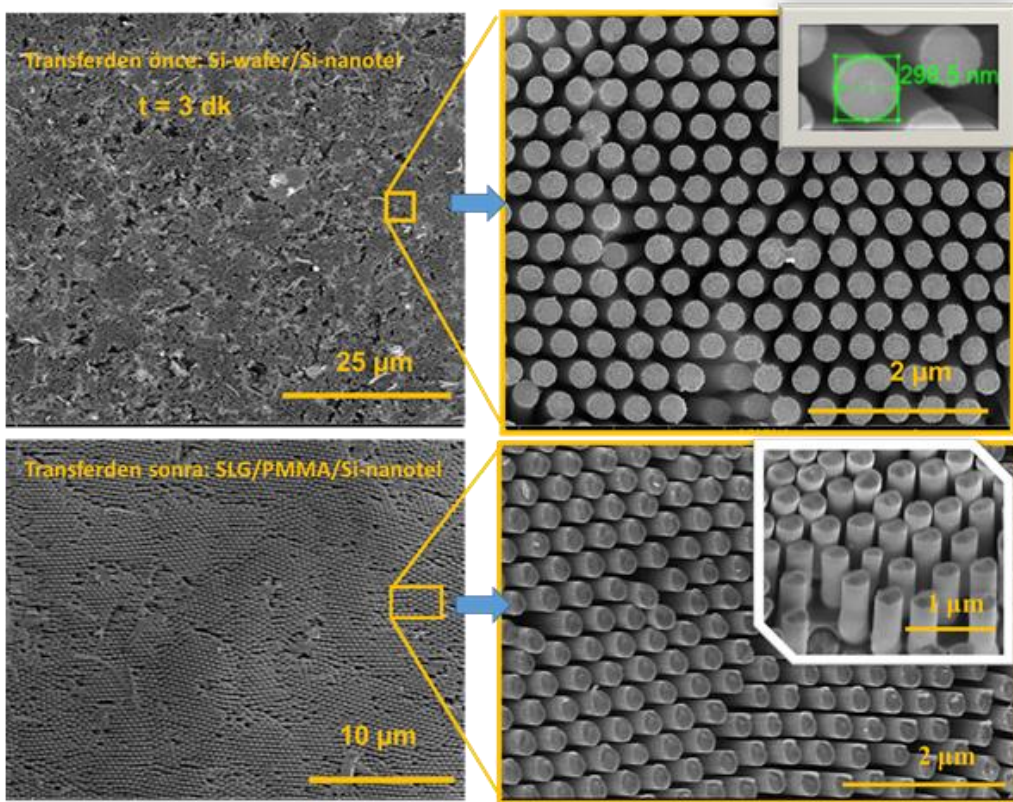


**Şekil 4.1.42:** Çapları  $2\ \mu\text{m}$  ve uzunlukları  $7\ \mu\text{m}$  olan Si mikro-sütunların PMMA polimeri aracılığıyla cam alttaş üzerine transferini gösteren SEM görüntüleri. En sağdaki görüntü üretilen Si mikro-sütunların çaplarının KOH çözeltisiyle yaklaşık  $1\ \mu\text{m}'ye$  küçültülmüş ve akabinde cam alttaş üzerine transfer edilmiş durumunu göstermektedir.

Kaydedilen SEM görüntülerinden de açıkça görülebileceği gibi ana alttaş üzerinde sentezlenen Si mikro-sütunlar PMMA polimer aracılığıyla hiyerarşisi korunarak ikinci bir alttaş (cam) üzerine transferi başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. KOH çözeltisiyle çapları  $2\ \mu\text{m}'den$  yaklaşık  $1\ \mu\text{m}'ye$  kadar küçültülmüş sütunlar da benzer bir şekilde transfer edilmesi başarılıdır. Bu da proje kapsamında yürütülen çalışmanın ortaya koyduğu son derece önemli bir başarıdır. **Şekil 4.1.43**  $\text{O}_2$  plazmayla çapları  $3\ \mu\text{m}'den$   $1.5\ \mu\text{m}'ye$  küçültülmüş PS kürelerle oluşturulan maskeyle sentezlenene Si mikro-sütunların PMMA yardımıyla cam alttaş üzerine transferini ortaya koyan SEM görüntüsünü göstermektedir. Şekilden de anlaşılacağı üzere transfer işlemi düzen korunarak başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir.

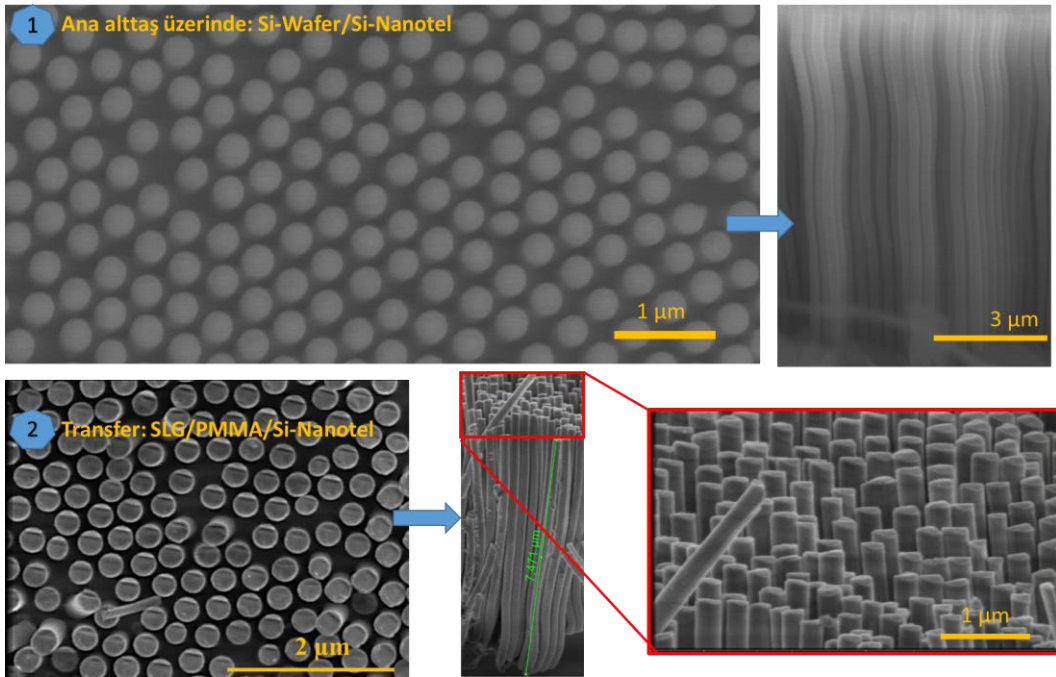


**Şekil 4.1.43:** O<sub>2</sub> plazmayla çapları 3 µm'den 1.5 µm'ye küçültülmüş PS kürelerle oluşturulan maskeyle sentezlenen Si mikro-sütunların PMMA yardımıyla cam altaş üzerine transferini ortaya koyan SEM görüntüsü.



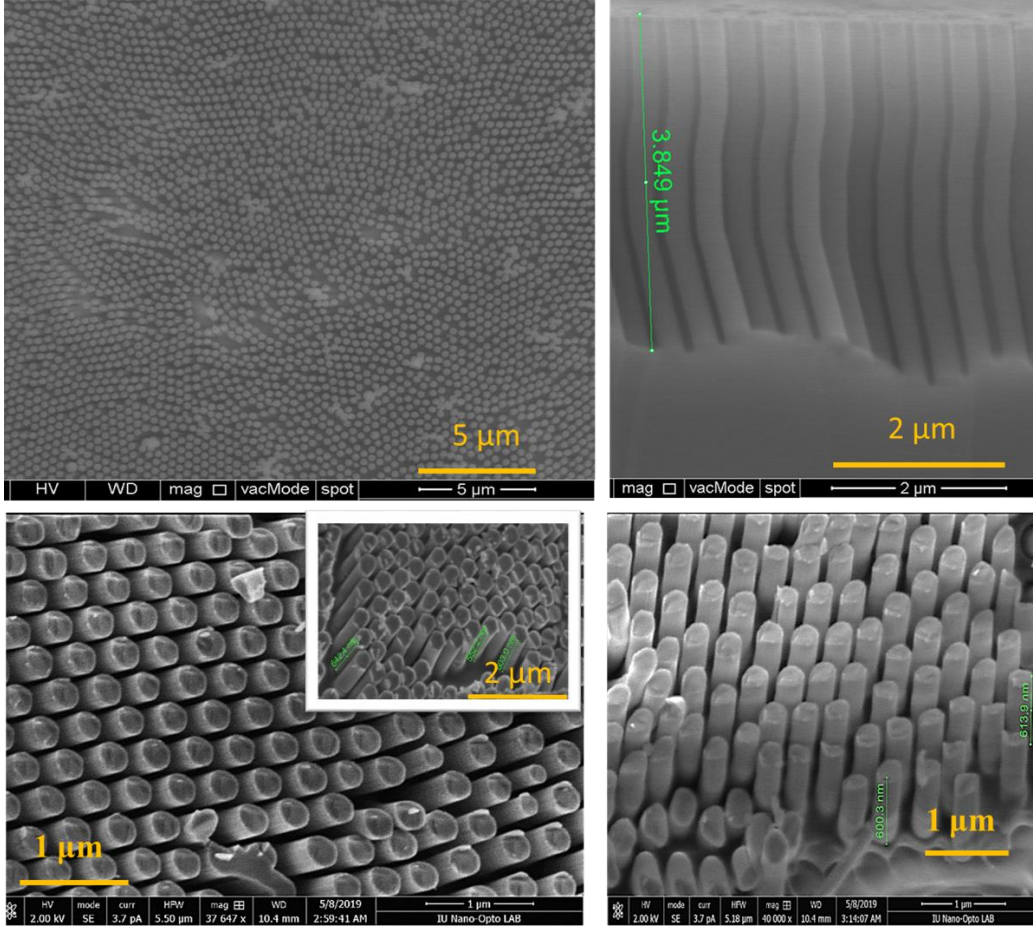
**Şekil 4.1.44:** Üsteki görüntüler: 300 nm'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak 3 dk'lık bir süre için solüsyonda tutulduğunda sentezlenen Si nanotellerin (~8 µm uzunlukta) transfer edilmeden önceki üstten farklı büyütme ölçeklerinde kaydedilen SEM görüntüleri. Altta ki görüntüler: Ana altaş üzerinden PMMA (~6.5 µm kalınlığında) yardımıyla cam (SLG) taşıyıcı altaş üzerine aktarıldıktan sonra kaydedilen SEM görüntüleri

Şekil 4.1.44 300 nm'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak 3 dk'lık bir süre için solüsyonda tutulduğunda sentezlenen Si nanotellerin (~8  $\mu\text{m}$  uzunlukta) transfer edilmeden önceki ve ana alttaş üzerinden PMMA yardımıyla cam (SLG) taşıyıcı alttaş üzerine aktarıldıktan sonra kaydedilen SEM görüntülerini göstermektedir. Görüntülerden de çok net bir şekilde görülebileceği gibi ana alttaş (Si-wafer) üzerinde düzenli bir yapıda sentezlenen Si nano-yapılar yüksek bir verimlilikte düzenleri ve yönelimleri korunarak büyük ölçekli olarak cam alttaşlar üzerine aktarılması başarılıdır. Benzer şekilde üretilen aynı çaptaki ve uzunlukları bu kez ~10  $\mu\text{m}$  olan Si nanoteller Şekil 4.1.45'te sunulduğu gibi başarılı bir şekilde cam alttaşlar üzerine ana alttaştaki düzenleri korunarak başarılı bir şekilde transfer edilmiştir.



**Şekil 4.1.45:Üsteki görüntüler (1):** 300 nm'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak ~10  $\mu\text{m}$  uzunlukta sentezlenen Si nanotellerin transfer edilmeden önceki üstten ve kesitten kaydedilen SEM görüntüleri. **Alttağı görüntüler (2):** Ana alttaş üzerinden PMMA (~3  $\mu\text{m}$  kalınlığında) yardımıyla cam (SLG) taşıyıcı alttaş üzerine aktarıldıktan sonra kaydedilen SEM görüntüleri

En son olarak, benzer şekilde üretilen aynı çaptaki ve uzunlukları bu kez ~4  $\mu\text{m}$  olan Si nanoteller Şekil 4.1.46'da sunulduğu gibi başarılı bir şekilde cam alttaşlar üzerine ana alttaştaki düzenleri korunarak başarılı bir şekilde transfer edilmiştir.



**Şekil 4.1.46:** *Üsteki görüntüler:* 300 nm'ye kadar çapları küçültülmüş PS nanokürelerle oluşturulan maske kullanılarak ~4 µm uzunlukta sentezlenen Si nanotellerin transfer edilmeden önceki üstten ve kesitten kaydedilen SEM görüntüleri. *Altta ki görüntüler:* Ana alttaş üzerinden PMMA (~3 µm kalınlığında) yardımıyla cam (SLG) taşıyıcı alttaş üzerine aktarıldıktan sonra kaydedilen SEM görüntüleri



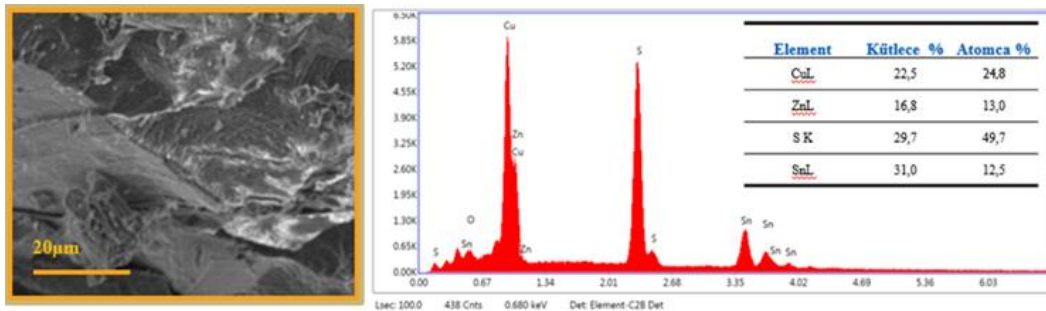
## 4.2 CZTS Tek Kristallerin Karakterizasyonu

Final raporun bu bölümünde Dikey Bridgman yöntemiyle büyütülen kristallerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri detaylı olarak sunulacaktır. Bu kısımda aktarılan sonuçlar proje önerisinde belirtilen **İş Paketi 2** kapsamında çalışılmıştır. Projenin bu iş paketi kapsamında farklı stokometrilere CZTS kristallerin başarılı bir şekilde büyütülmesi hedeflenmişti. Başarı ölçüsü ise CZTS kristallerini cu-fakiri ve Zn-zengini bir içerikte büyütülmeleri olarak ortaya konmuştu. Gerçekleştirilen çalışmalar kapsamında CZTS kristalinin (bakır-fakiri ve çinko-zengini bir içerikte dahil) kontrollü bir şekilde farklı stokometrilere üretilmesi başarılmıştır. Üretilen kristallerden sadece Cu/(Zn+Sn), Zn/Sn ve S/(Cu+Zn+Sn) oranları için sırasıyla (0.97, 1.04 , 0.99, **STOKOMETRİK**), (0.98, 1.04, 1.05, **Cu-FAKİRİ**), ve (1.14, 1.00 , 0.76, **Cu-ZENGİNİ**) değerlerine sahip olanların sonuçlarına yer verilecektir. **Sonuçlardan da görülebileceği gibi beklendiği üzere Cu-fakiri bir içerikte hazırlanarak büyütülen CZTS kristalleri diğer stokometrilere büyütülenlere göre daha üstün photo-elektriksel özellikler sergilemektedir.**

### 4.2.1 Stokometrik CZTS Kristali

#### *Enerji-Dağılımlı X-ışını Analizi (EDXA)*

Stokometrik (Cu: %25, Zn: %12.5, Sn: %12.5 ve S: %50) olarak üretilmesi planlanan kristalin büyütüldükten sonra elde edilen külçeden alınan bir parçadan ölçülen içerik element yüzdeleri, ölçümün yapıldığı alanın SEM görüntüsü ve EDXA spektrumu **Şekil 4.2.1**'de verilmiştir.



**Şekil 4.2.1.** Stokometrik içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan SEM görüntüsü ve içerik element spektrumu - atomik yüzde oranları.



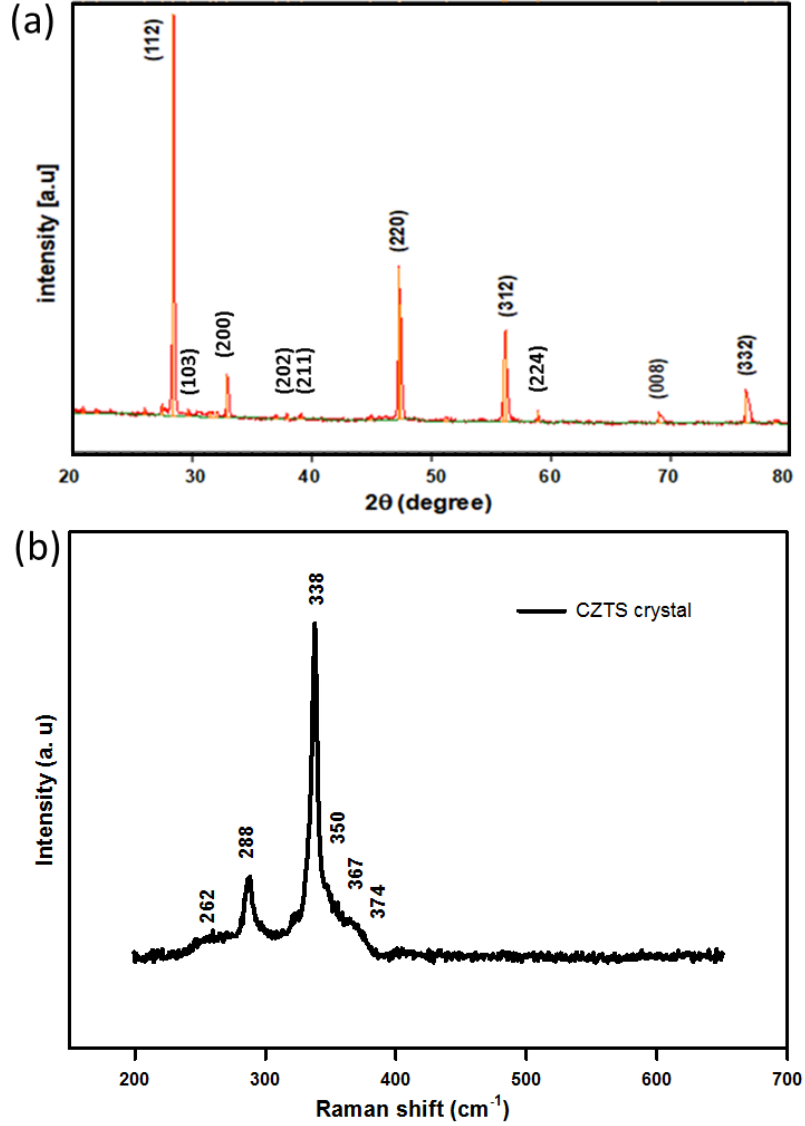
**Şekil 4.2.2:** Bridgman sistemiyle elde edilen stokometrik CZTS külçesi (ingot).

Üretilen kristal külçenin görüntüsü **Şekil 4.2.2**'de sunulmuştur. Şekilde de görülebileceği gibi elde edilen kristalde beklenen tüm içerik elementleri (Cu, Zn, Sn, S) spektrumda belirgin olarak ortaya çıkmıştır. İçerik elementlerin yüzdelerine bakıldığında ise ölçme hata payı içerisinde kompozisyonun hemem hemem stokometrik olduğu görülmektedir. İçerik element yüzdeleri doğrultusunda hesaplanan  $Cu/(Zn+Sn)$ ,  $Zn/Sn$  ve  $S/(Cu+Zn+Sn)$  oranları sırasıyla 0.97, 1.04 ve 0.99 olarak hesaplanmıştır. Bilindiği gibi bu oranlar stokometrik bir kompozisyon için sırasıyla 1.00, 1.00 ve 1.00 olmalıdır. Üretilen kristalin içeriğiyle karşılaştırıldığında çok az sapmanın dışında hemen hemen aynı olduğu görülmektedir. **Bu da proje kapsamında hedeflenen stokometrik içerikte tek kristal CZTS üretiminin başarıldığını açıkça ortaya koymaktadır.**

#### *XRD ve Raman Analizi*

Büyütülen kristallerin yapısal özelliklerinin araştırılması adına X-ışın kırınımı (XRD) ve Raman ölçümleri gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.2.3** stokometrik olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan XRD ve Raman saçılımı spektrumlarını birlikte göstermektedir. XRD deseninde ortaya çıkan piklerin CZTS fazını gösterdiği cihazın veritabanındaki kartlarla ve literatürle karşılaştırılarak tespit edildi. Başka bir deyişle CZTS tek faza ait olan  $28.39^\circ$  (112),  $32.9^\circ$  (200),  $47.3^\circ$  (220),  $56.2^\circ$  (312)  $69.05^\circ$  (008) ve  $76.3^\circ$  (332)  $2\theta$  değerlerinde pikler verdiği görülmektedir. Ancak bilindiği üzere XRD tek başına elde edilen XRD deseninin mono-faz CZTS'e ait olduğunu ortaya koymada yetersiz kalmaktadır. Bunun başlıca nedeni CZTS yapısında oluşumu muhtemel ZnS, CuS, SnS gibi ikincil fazlara ait XRD desenlerinin de hemen hemen CZTS

ile aynı olmasıdır. Bu durumda CZTS yapısında ikincil fazların (özellikle de ZnS) var olup olmadıkları ancak Raman ölçüm analizi ile ortaya çıkarılabilmektedir.

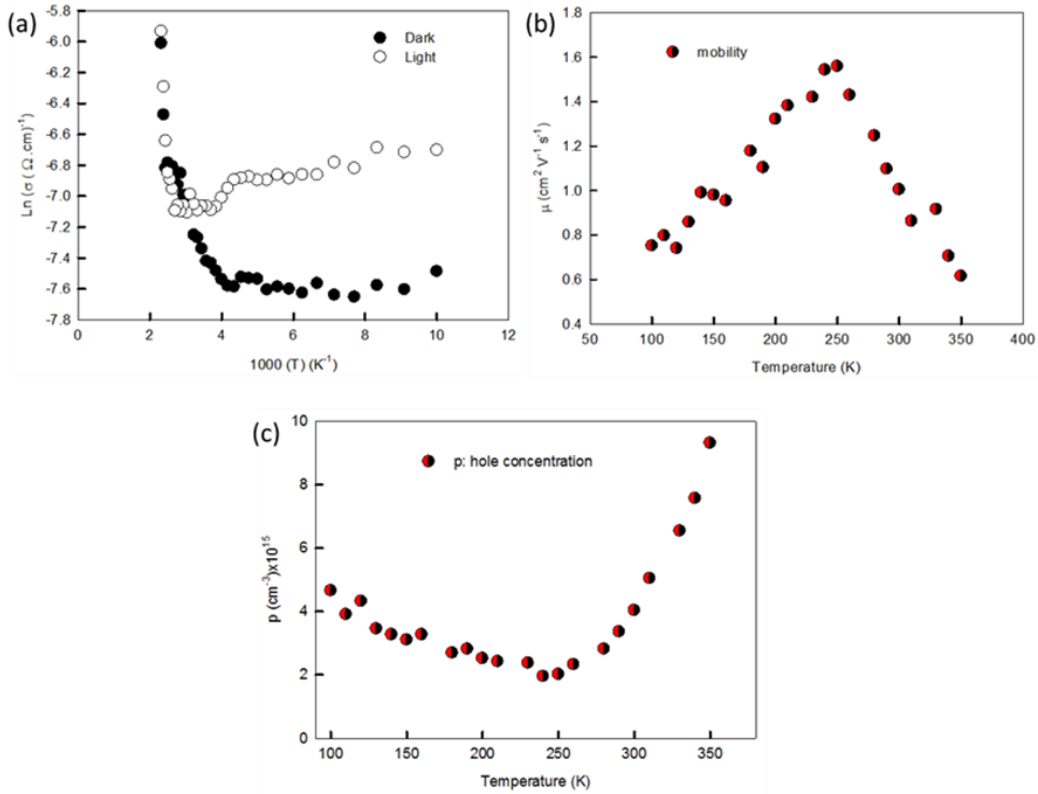


**Şekil 4.2.3:** Stokometrik olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan (a) XRD ve (b) Raman saçılımı spektrumları.

**Şekil 4.2.3** (b)'de açıkça görüldüğü gibi Raman spektrumunda 262, 288, 338, 350, 367 ve 374 cm<sup>-1</sup> değerlerinde pikler ortaya çıkmıştır. Literatür tarandığında görüleceği gibi bu pikler CZTS fazına aittir (Moreno et al., 2016). Spektruma bakıldığında dominant piklerin 338 ve 288 cm<sup>-1</sup> değerlerinde yer aldığı görülmektedir. Bu piklerin A1 moduna ait olduğu ve bunun CZTS yapısındaki S'nin titreşiminden kaynaklandığı ileri sürülmektedir. Gözlenen 367 ve 374 cm<sup>-1</sup> piklerinin ise sırasıyla B1 ve B2 salınım modlarına ait olup katyonların sadece z-yönündeki titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Moreno et al., 2016). Dolayısıyla, raman ölçüm sonuçları XRD sonuçlarıyla birlikte ele alındığında, *stokometrik olarak hazırlanan CZTS kristalinin tek-fazda büyütüldüğü ortaya çıkmaktadır.*

### Hall ve Photo-iletkenlik Ölçümleri

Hall ölçümleri için 0.5 mm x 0.5 mm x 1mm boyutlarında bir örnek külçeden kesilerek van der Pauw geometrisinde hazırlandı. Metalik kontaklar için indiyum (In) ısısal buharlaştırma yöntemiyle yaklaşık 200 nm kalınlığında örneğin üzerine kaplandı. Kontaklara omik özellik kazandırmak adına In kaplandıktan sonra örnek hot-plate üzerinde 150 °C'de N<sub>2</sub> gaz akışı altında yarım saat ısıtıldı. Keithley 2400 elektrometre ile ileri ve geri polarlamada akım-voltaj (I-V) karakteristiği ölçülerek omik davranışın sağlandığı görülmüştür. Omik kontaktların oluşturulmasından sonra 0.9 T magnetik alan altında sıcaklık bağımlı (100-350 K) Hall ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Aynı hall ölçüm sistemine kreostatın içerisine halojen bir lamba örneğin yüzeyini homojen bir şekilde aydınlatacak şekilde entegre edilmiştir. Lambanın hangi akım verildiğinde ne kadarlık bir ışık şiddeti sağladığı daha öncesinden bir radiometer ile belirlenmiştir. Böylece vakum ve sıcaklık bozulmadan Hall ölçümü yanı sıra karanlık ve ışık altında iletkenliğin ölçülebilmesi sağlanmıştır.



**Şekil 4.2.4:** Stokometrik olarak büyütülen CZTS kristali için elde edilen Photo-iletkenlik ve Hall ölçümleri: (a) Işık (80 mW/cm<sup>2</sup>, halojen lamba) ve karanlıkta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenlik ( $\sigma$ ), (b) mobilite (devingenlik,  $\mu$ ) ve (c) serbest yük taşıyıcı yoğunluğu ( $p$ ).

**Şekil 4.2.4 (a)**'da karanlıkta ve  $80 \text{ mW/cm}^2$  şiddetteki halojen lamba ışığı altında ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimi 100-400 K sıcaklık aralığı için verilmiştir. Sıcaklık bağımlı değişime bakıldığında açık bir şekilde görüleceği gibi düşük sıcaklık bölgesi hariç yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklık artışıyla beraber iletkenlik artmaktadır. Sıcaklık değişimiyle iletkenlikte gözlenen bu değişim üretilen kristalin yarıiletken karakterde olduğunun bir ispatıdır. Ayrıca grafikten de açıkça görülebileceği gibi ışık altında iletkenliğin, özellikle düşük sıcaklık bölgesinde, önemli derecede arttığını görmekteyiz. İletkenliğin görünür bölgedeki ışık altındaki karanlıkta ölçülene göre gözlenen bu artışı büyütülen stokometrik kristalin ışığa olan tepkisinin var olduğunun bir ispatı olarak yorumlanabilir. Başka bir deyişle oda sıcaklığında ölçülen öz direnç yaklaşık  $1542 \Omega \cdot \text{cm}$  iken bu değer ışık altında  $1200 \Omega \cdot \text{cm}$ 'ye kadar inmektedir. Karanlıkta ölçülen iletkenlik-sıcaklık değişiminden ayrıca var olan akım mekanizmaları da ortaya çıkarılabilir. **Şekil 4.2.4 (a)**'da karanlıkta elde edilen  $\ln(\sigma) - 1000/T$  eğrilerinde ortaya çıkan lineer bölgelerin herbiri termal olarak aktive olan birer akım mekanizmalarının varlığına işaret etmektedir. Bu lineer bölgelerin eğimlerinden yapıda var olan enerji durumlarının aktivasyon enerjileri hesaplanabiliyor. 280-400 sıcaklık aralığı için ortaya çıkan lineer bölgenin eğiminden aktivasyon enerjisinin yaklaşık olarak **50 meV** olduğu saptanmıştır. Hot-probe yöntemiyle ölçümü yapılan örneğin p-tipi karakterde olduğu tespit edilmiştir. Dolayısıyla, aktivasyon enerjisi 53 meV olarak hesaplanan enerji durumunun bir alıcı durum (acceptor state) olduğu ortaya çıkmaktadır. Literatür ile karşılaştırıldığında ortaya çıkan bu aktivasyon enerjisinin bakır-boşluğuna ( $\text{Cu-vacancy}$ ,  $V_{\text{Cu}}$ ) ait olabileceği yüksek bir ihtimal dahilindedir. Çünkü  $V_{\text{Cu}}$  için aktivasyon enerjisi yaklaşık olarak  $45 \text{ meV}$  olarak rapor edilmiştir (Fernandes et al., 2012). Böylece stokometrik olarak ürettiğimiz CZTS tek kristalinde  $V_{\text{Cu}}$  alıcı durumlarının varlığı ispat edilmiştir. Önceki bölümlerde verilen içerik element atomik yüzdelere bakıldığında görülebileceği gibi kristal Cu bakımından çok çok küçük de olsa olması gereken değerden (%25) az olması (%24.8) kristal yapıda Cu-boşlukların oluşma olasılığını artırmaktadır. Bu anlamda elde edilen sonuçlar birbirini destekler niteliktedir.

**Şekil 4.2.4 (b-c)**'de görülebileceği gibi Hall ölçümleri sonucunda iletkenliğin anlaşılmasında çok önemli iki parametre olan mobilite (devingenlik,  $\mu$ ) ve deşik konsantrasyonun (hole-concentration,  $p$ ) sıcaklık bağımlı davranışları ortaya çıkarılmıştır. **Şekil 4.2.4 (b)**'de görülebileceği gibi mobilite sıcaklıkla beraber ilk önce artarak limit bir değere ulaşıyor ve hemen akabinde sıcaklığın daha da yükseltilmesiyle beraber giderek azalmaktadır. Gözlenen bu davranış düşük sıcaklıklarda kirlilik-saçılmaların (impurity-scattering), yüksek sıcaklıklarda ise fonon-saçılmaların (phonon-scattering) baskın olduğunu ortaya koymaktadır. Bu

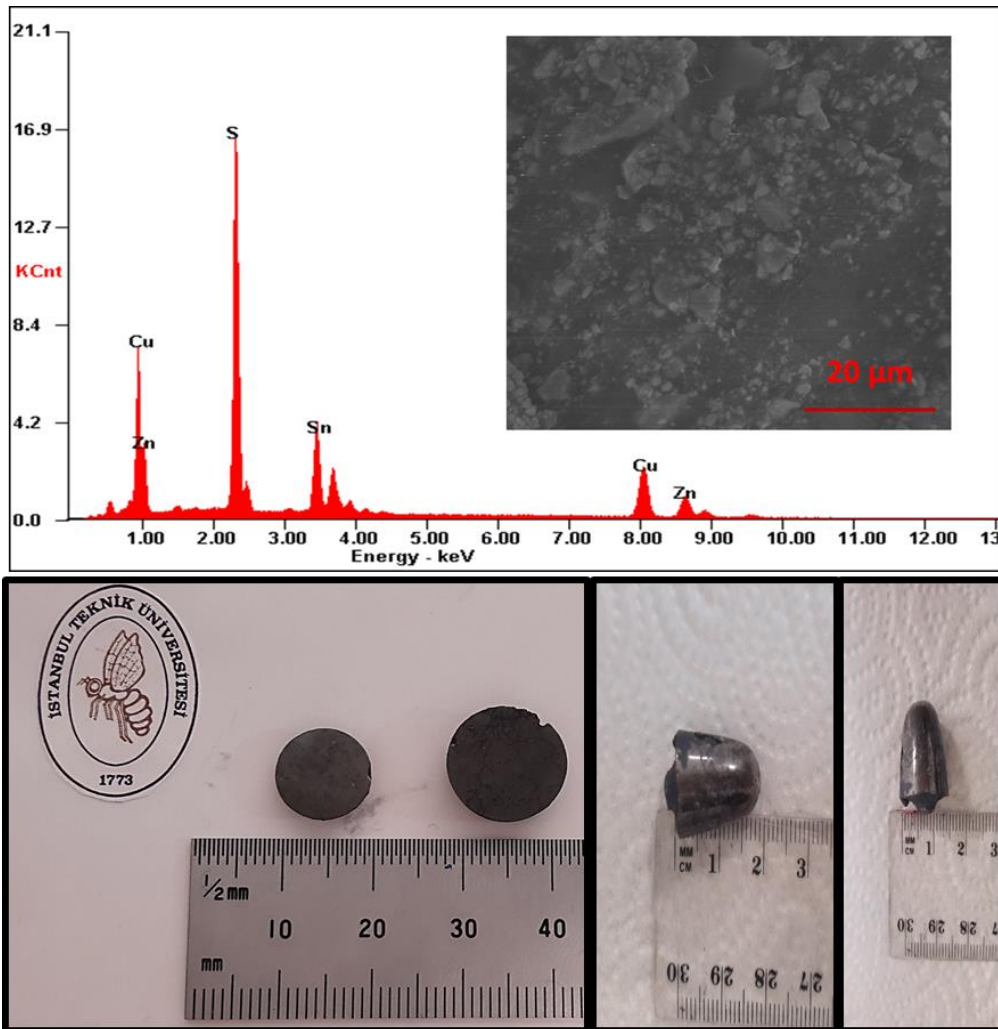
beklenen bir davranıştır çünkü düşük sıcaklıklarda sıcaklığın artmasıyla beraber yük taşıyıcıların ısısal enerjilerin artması sonucu hızları artmaktadır. Hızların artışı taşıyıcıların kirliliklerin yanından geçerken onlara takılma olasılığını azaltacağı için mobilitenin düşük sıcaklıklarda sıcaklık artışıyla beraber artması beklenen bir durumdur. Öte yandan sıcaklığın daha da artırılması bu sefer örgüdeki (lattice) atomların salınımların genliğini artıracaktır. Salınımların genliğin artması örgüde atomlar arasından geçen taşıyıcı yüklerin atomlarla çarpışma olasılığını artıracığı için yüksek sıcaklıklarda sıcaklık artışı ile beraber mobilitenin azalması gayet mantıklı bir davranış olarak görülebilir. Oda sıcaklığında mobilite değeri **1.00 cm<sup>2</sup> (Vs)<sup>-1</sup>** olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde THM (traveling heater method) yöntemiyle elde edilen CZTS tek kristali için rapor edilen 15-35 cm<sup>2</sup> (Vs)<sup>-1</sup> değerden daha düşüktür (Nagaoka et al., 2013b). Gözlenen bu farklılık kristallerin kristal derecelerinin ve stokometrilere birbirinden farklı olmasına bağlanabilir.

**Şekil 4.2.4** (c)'de verildiği gibi ayrıca Hall ölçümleri sonucu deşik konsantrasyonu sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ortaya konulmuştur. Grafikte görülebileceği gibi düşük sıcaklık bölgesinde çok fazla bir konsantrasyon değişimi gözlenmezken, yüksek sıcaklık bölgesinde sıcaklığın artmasıyla beraber deşik-konsantrasyonu artmaktadır. Oda sıcaklığında hole-konsantrasyonu  $4.03 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  olarak hesaplanmıştır. Bu değer literatürde THM yöntemiyle büyütülen kristalin sahip olduğu değerden 1-2 merteye daha düşüktür ( $10^{16}-10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ). Bu farklılık kristallerde mevcut olan kusur çeşidinin ve yoğunluğunun farklı olmasına bağlanabilir.

#### 4.2.2 Cu-Fakiri CZTS Kristali

##### *Enerji-Dağılımlı X-ışını Analizi (EDXA)*

Cu-fakiri bir içerikte hazırlanarak büyütülen CZTS kristal külçeden alınan bir parçanın EDXA ölçümleri sonucu elde edilen elementel dağılım spektrumu ,parçaya ait SEM görüntüsü, büyütülen CZTS külçe ve ondan kesilen bir parçaya ait çekilen fotoğraf **Şekil 4.2.5**'de verilmiştir.



**Şekil 4.2.5:** Cu-fakiri içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan SEM görüntüsü ve içerik element spektrumu. Ayrıca büyütülen CZTS külçesi ve ondan kesilen bir parçanın çekilen fotoğrafı.

Spektrumdan açıkça anlaşılacağı üzere yapıda beklenen bütün içerik elementlerine ait pikler görülmektedir. Belirtilen ölçüm sonucu hesaplanan içerik element yüzdeleri ve bazı içerik element oranları **Tablo 4.2.1**'de verilmiştir.

Sonuçlar büyütülen yapının stokometrik olmayıp **Cu-fakiri** ve **Zn-zengini** bir içeriğe sahip olduğunu ortaya koymaktadır. Bu durumu yansıtan  $Cu/(Zn+Sn)$  ve  $Zn/Sn$  oranları sırasıyla 0.98 ve 1.05 olarak hesaplandı. Bilindiği üzere şu ana kadar rapor edilen çalışmalarda *CZTS tabanlı ince film güneş pillerinde en yüksek enerji çevirim değerlerinin Cu-fakiri ve Zn-zengini içeriğe sahip CZTS bileşikleriyle elde edildiği belirtilmiştir*. Dolayısıyla proje önerimizde detaylı olarak bahsedildiği gibi hedeflerimizden biri bu kompozisyonda CZTS kristal ve bundan türetilmiş ince filmlerin üretilmesidir. *Bu anlamda bu hedef doğrultusunda CZTS kristalin istenilen içerikte büyütülmesi başarılmıştır*. CZTS bileşiklerinin Cu-fakiri ve Zn-zengini bir içerikte üretilmesinin istenmesinde ana neden Cu-zengini ve Zn-fakiri bir içerikte kristal yapıda zararlı ve yüksek aktivasyon enerji değerlerine sahip olan kusur (defect) ve kusur kümelerinin (cluster) ( $[Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$  ve/veya  $[2Cu_{Zn} + Sn_{Zn}]$ ) oluşturma olasılığının artırmasıdır (Chen et al., 2013).

**Tablo 4.2.1** Cu-fakiri içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için elde edilen element yüzde oranları.

Örnek	Atomik Yüzde				$\frac{Cu}{Zn+Sn}$	$\frac{S}{Cu+Zn+Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$
	Cu	Zn	Sn	S			
Cu-fakiri	24.30	12.62	12.06	51.01	0.98	1.04	1.05

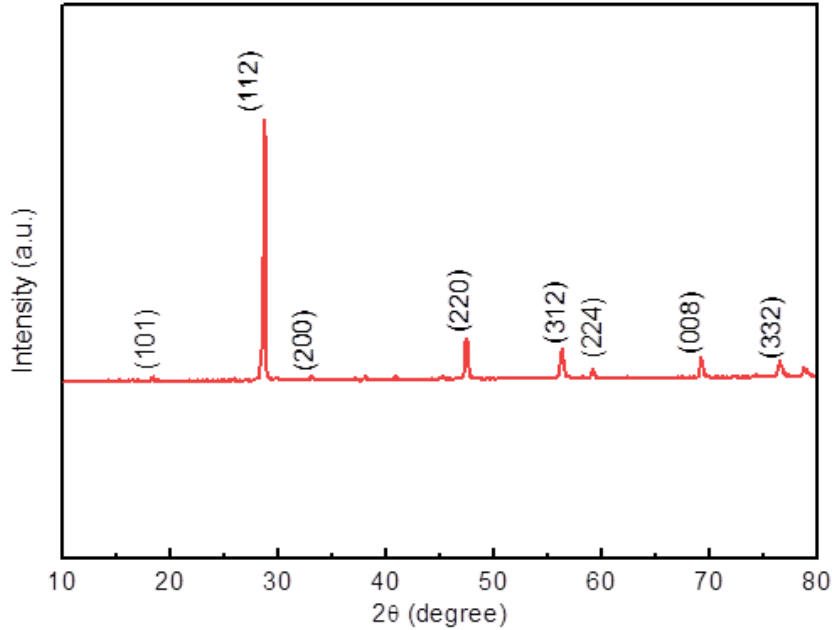
Bahsi geçen kusurların Cu-zengini ve Zn-fakiri içerikte çok kolay bir şekilde (düşük oluşum enerjili) oluştukları gözlemlenmiştir. Bazı çalışmalar da Cu oranının artmasıyla bu atomların örgüde Sn atomlarının yerine geçtiğini ve  $Cu_{Sn}$  antisayt (antisite) nokta kusurlarını oluşturarak zararlı olan derin seviyeler (deep levels) oluşturduğunu ortaya koymuştur (Washio et al., 2011). Dolayısıyla, Cu-fakiri ve Sn-zengini bir içerikte CZTS bileşiklerin üretilmesine ihtiyaç duyulmasının nedeni bu zararlı nokta-kusurların ve istenmeyen bazı ikincil fazların oluşumlarının engellenme isteğinden kaynaklanmaktadır.

#### *XRD ve Raman Analizi*

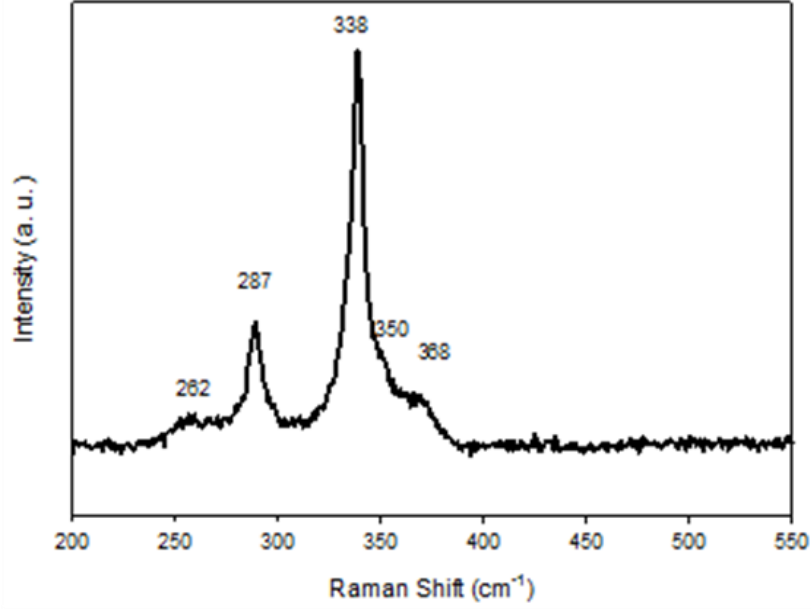
Büyütülen kristalin tek fazda olup olmadığının anlaşılması adına elde edilen CZTS külçesinden alınan bir parçadan türetilen kristal tozun X-ışın kırınım (XRD) ölçümleri gerçekleştirildi. Kaydedilen XRD deseni **Şekil 4.2.6**'da sunulmuştur. Kırınım deseninden de görülebileceği gibi ortaya çıkan pikler belirli yansıma düzlemlerine ait olarak etiketlenmiştir. Kullanılan XRD sisteminin (Rigaku miniflex) veritabanında yer alan ICDD kartlarıyla karşılaştırılarak kristaldeki mevcut fazın



(00-026-0575) card numaralı kesterit CZTS'e ait olduğu tespit edilmiştir. Daha önce de belirtildiği gibi CZTS bileşiminde mevcut olan fazın tespitinde XRD ölçüm sonuçları tek başına yeterli olamamaktadır. Bunun nedeni bu bileşikte oluşumları yüksek olasılık dahilinde olan ZnS gibi ikincil fazların aynı kırınım desenine sahip olmalarıdır. Bundan dolayı külçeden alınan bir örneğe Raman ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. **Şekil 4.2.7** Cu-fakiri ve Zn-zengini olarak büyütülen CZTS kristali için ölçülen Raman saçılma spektrumunu göstermektedir. Sunulan spektrumdan da görülebileceği gibi 262, 287, 338, 350 ve 368  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde belirgin pikler gözlenmiştir. Daha önce de ifade edildiği gibi bu pikler CZTS fazına aittir (Moreno et al., 2016). Spektrumda baskın olarak ortaya çıkan piklerin 338 ve 287  $\text{cm}^{-1}$  değerlerinde yer aldığı görülüyor. Bunların A1 moduna ait olduğu ve CZTS yapısındaki S'nin titreşiminden kaynaklandığı literatürde bildirilmiştir. Gözlenen 368  $\text{cm}^{-1}$  pikinin ise B1 salınım moduna ait olup katyonların sadece z-yönündeki titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Moreno et al., 2016). Gerçekleştirilen XRD ve Raman ölçümler birlikte değerlendirildiğinde Cu-fakiri ve Zn-zengini bir içerikte büyütülen CZTS kristalinin tek-fazda üretildiği ispatlanmıştır. **Bu sonuç proje kapsamında yüksek verimlilikte güneş hücrelerin üretimi için gerekli olduğu literatürde bir çok çalışma ile ortaya konulan Cu-fakiri ve Zn-zengini bir CZTS bileşimin elde edilme hedefinin başarıldığını ortaya koymaktadır.**



**Şekil 4.2.6:** Cu-fakiri olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan XRD deseni.

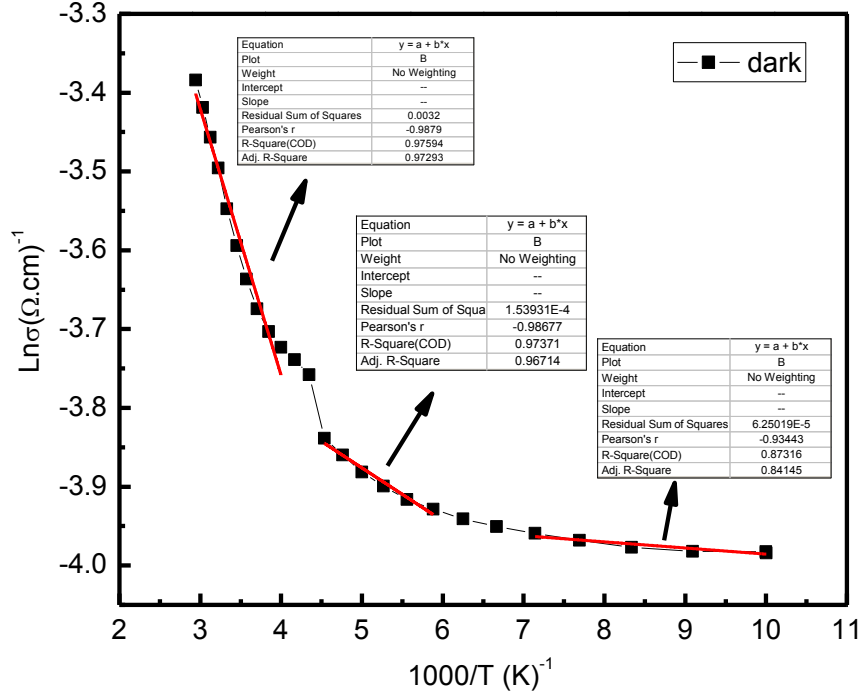


**Şekil 4.2.7:** Cu-fakiri olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan Raman spektrumu.

#### *Hall ve Photo-iletkenlik Ölçümleri*

Hall ve photo-elektriksel ölçümler için Cu-fakiri ve Zn-zengini bir içerikte büyütülen ve görüntüsü **Şekil 4.2.5**'de verilen CZTS kristal külçesinden 10 mm çapında ve yaklaşık 0.5 mm kalınlığında CZTS kristal örnekler tel testere ile kesilerek elde edildi. Elektriksel kontaklar için In kullanıldı. Yaklaşık 1mm çapında ve 150-170 nm kalınlığında In kontaklar ısıl buharlaştırma yöntemi kullanılarak hazırlanan kristal yüzeyine van der Pauw geometrisinde kaplandı. Oluşturulan kontaklar 130 °C sıcaklıkta N<sub>2</sub> akışı altında 30 dak ısıtılarak In'nin kristale difuzyonu sağlanarak ohmik karakter kazandırıldı. Belirtilen ölçümler için sıvı azot kreostat ve buna entegre edilmiş Keithley 220 akım kaynağı, 618 elektrometre ve 2400 dijital kaynakmetre ve Lakeshore 331sıcaklık kontrolü ekipmanlar ve araçlar kullanıldı. İlk önce karanlıkta 10<sup>-3</sup> Torr vakumda sıcaklık bağımlı (100-350 K arasında) iletkenlik ölçümleri alındı. **Şekil 4.2.8** karanlıkta ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik ( $\sigma$ ) ilişkisini göstermektedir. Kaydedilen eğriden de açıkça görülebileceği gibi sıcaklık artışı ile beraber iletkenlik artmaktadır. Bu durum büyütülen CZTS kristalinin yarıiletken bir davranış sergilediğinin ispatı olarak görülebilir. Ayrıca ortaya çıkan eğriden de anlaşılacağı üzere  $\ln(\sigma) - 1000/T$  çiziminden 3 farklı sıcaklık bölgesi ortaya çıkmaktadır. Daha önceden de belirtildiği üzere ortaya çıkan bu farklı lineer sıcaklık bölgelerinin herbiri sıcaklıkla aktive olan farklı akım mekanizmalarının var olduğuna işaret etmektedir. Başka bir deyişle herbirinin aktivasyon enerjisi farklı olan 3 farklı enerji seviyesinin var

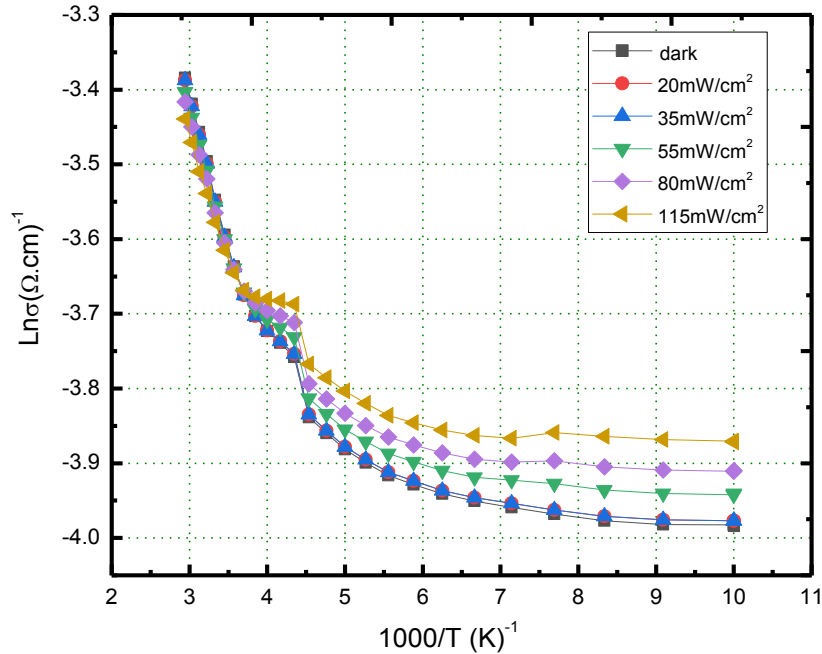
olduğunu göstermektedir. İletkenlik ölçümlerinden önce hazırlanan örneklere **hot-probe** yöntemi uygulanarak iletkenlik karakterinin p-tipi olduğu tespit edildi. Dolayısıyla karanlıkta ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümünden 3 farklı alıcı (acceptor) enerji seviyelerinin var olduğu ortaya konulmuş oldu. Arrhenius denklemini yardımı ile 100-150K, 180-220K, 250-340K bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerjileri sırasıyla ~1, 5 ve ~30 meV olarak hesaplandı.



**Şekil 4.2.8:** Cu-fakiri kristalin karanlıkta sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenlik.

Bilindiği üzere literatürde CZTS kristalinde  $Cu_{Zn}$  nokta antisayt kusurları için aktivasyon enerjisi 110 meV olarak tespit edilmiştir (Akira Nagaoka (2013)). Bu değer elde etmiş olduğumuz değerlerden oldukça yüksektir, dolayısıyla bu karakterdeki kusurlara ait olamaz. Her 3 sıcaklık bölgesi için hesaplanan düşük aktivasyon değerli (1-30 meV) enerji seviyeleri ise literatürde genellikle  $V_{Cu}$  nokta kusurları kökenli alıcı enerji seviyeleri olarak belirlenmiştir (Shiyou Chen). Bilindiği üzere  $Cu_{Zn}$  ve  $V_{Cu}$  nokta kusur kökenli alıcı enerji seviyeleri CZTS bileşiğinin p-tipi bir iletkenlik karakterde olmasının başlıca nedenidir. Üretilen bileşiğin içerik element yüzde oranlarına göre bazı durumlarda  $Cu_{Zn}$  ya da  $V_{Cu}$  baskın olarak bulunabiliyor. Oluşum enerjileri açısından değerlendirildiğinde  $Cu_{Zn}$  seviyesinin değeri  $V_{Cu}$ 'ye göre daha düşük olması nedeniyle yapıda bulunma olasılıkları daha yüksektir. Ama bazı durumlarda bileşiğin stokometrisine bağlı olarak her iki tür seviye birlikte de yapıda bulunabiliyor (Nagaoka et al., 2013a). Bu çalışma kapsamında büyütülen kristalinin Cu-fakiri olması  $V_{Cu}$  seviyelerin oluşumunu tetiklemiş olma olasılığı oldukça yüksektir.

**Şekil 4.2.9**'da sunulduğu gibi karanlıkta (dark) ölçmenin yanısıra büyütülen Cu-fakiri CZTS kristallerin ışığa olan duyarlılığını incelemek adına farklı halojen lamba ışık şiddetleri ( $20-115 \text{ mW/cm}^2$ ) altında sıcaklık bağımlı photo-iletkenlik ölçümleri de gerçekleştirildi. Şekilde ortaya çıkan eğriden de anlaşılacağı üzere ortam sıcaklığı arttıkça iletkenlik değeri artmaktadır. Işık altında ise düşük sıcaklık aralığında ışık şiddetinin artışı ile beraber iletkenlik arttığı halde yüksek sıcaklıklarda farkedilebilir bir değişimin olmadığı ve doyuma ulaştığı görülmektedir. Bu durumu açıklamak adına şu şekilde bir öneri sunulabilir. Daha önce varlıkları tespit edilen  $V_{\text{Cu}}$  alıcı durumların yanı sıra stokometriye bağlı olarak yapıda  $\text{Zn}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Sn}_{\text{Cu}}$ ,  $\text{Sn}_{\text{Zn}}$  gibi başka antisayt,  $V_{\text{Se}}$  gibi boşluk, ve  $\text{Cu}_i$ ,  $\text{Zn}_i$  interstitiyaller (interstitials) gibi kusurlar kaynaklı sığ yada derin enerji seviyelerine sahip tuzaklar (traps) ve rekombinasyon-merkezleri oluşmuş olabilir. P-tipi kristalde düşük sıcaklıklarda yeterince ısıl enerjilerinin olmaması sebebiyle iletkenlik bandına geçemeyen ve belirtilen bu tuzaklarda rehin kalan azınlık yük taşıyıcıların (elektronlar) sıcaklık artışı ile beraber bu tuzaklardan kurtulup iletkenlik bandına geçmesi ve rekombinasyonlar aracılığı ile deşiklerle birleşmesi sonucu mevcut ışıkla yaratılan deşiklerin sayısını azaltması nedeniyle photo-iletkenliğe katkı sağlayamamaktadır. Başka bir deyişe ışıkla yaratılan ekstra deşikler, yüksek sıcaklıkta tuzaklarda yer alan azınlık elektronların uyarılması ve rekombinasyon-merkezleri aracılığıyla yaratılan deşiklerle birleşmeleri sonucu yüksek sıcaklıklarda ışıkla ve ışık artışıyla beraber iletkenlikte karanlıkta ölçülen iletkenliğe göre herhangi bir değişiklik gözlenememiştir.



**Şekil 4.2.9:** Cu-fakiri kristalin çeşitli ışık şiddetlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenliği.

Karanlıkta ve farklı ışık şiddetleri altında gerçekleştirilen sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümleri sonrasında aynı örneğe 240-360 K sıcaklık aralığında 0.9 T altında Hall ölçümleri de gerçekleştirilmiştir. Bu ölçümler sonucu elde edilen taşıyıcı yoğunluğu, öz direnç, mobilite ve iletkenlik karakteri gibi iletkenliğin derecesini belirleyen son derece önemli olan parametreler hesaplanmıştır. Elde edilen bu parametreler **Tablo 4.2.2**'de sunulmuştur. Tablodan da anlaşılacağı üzere oda sıcaklığında Cu-fakiri CZTS kristalinin taşıyıcı yoğunluğu, öz direnç, mobilite ve iletkenlik karakteri sırasıyla  $1.05 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.91 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $1.52 \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$ , ve p-tipi olarak tespit edilmiştir. Bu değerler literatürde THM yöntemiyle büyütülen CZTS kristali için sırasıyla  $1.4 \times 10^{16}$ - $1.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ,  $51$ - $135 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$ ,  $15$ - $35 \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$ , ve p-tipi olarak rapor edilmiştir (4). Bu değerlerle karşılaştırıldığında deşik konsantrasyonumuzun daha büyük mobilitenin ise daha düşük olduğu görülmektedir. Her iki kristalinin farklı stokometrilere ve farklı kristal kalitesinde oldukları için bu farklılık gayet normal karşılanabilir. Ayrıca tablodan da görülebileceği gibi elektriksel parametrelerin sıcaklıkla beraber dalgalanmaktadır. Ayrıca, oda sıcaklığında Cu-fakiri CZTS kristali için hesaplanan taşıyıcı yoğunluğu, öz direnç ve mobilite sırasıyla  $1.05 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ,  $3.91 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  ve  $1.52 \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$  iken bu değerler stokometrik olarak büyütmüş olduğumuz CZTS kristali için sırasıyla  $4.30 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ,  $1542 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  ve  $1.00 \text{ (cm}^2/\text{V.s)}$  olarak bulunmuştu. Bu değerlerden de açıkça görülebileceği gibi *Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte büyütülen CZTS kristalleri elektriksel olarak stokometrik olarak elde edilen kristallere göre önemli derecede üstünlük sağlamaktadır*. Bu durum yüksek verimlikte CZTS ince film tabanlı güneş hücrelerin üretiminde Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte CZTS bileşiğinin kullanımının ne kadar önemli olduğunu açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

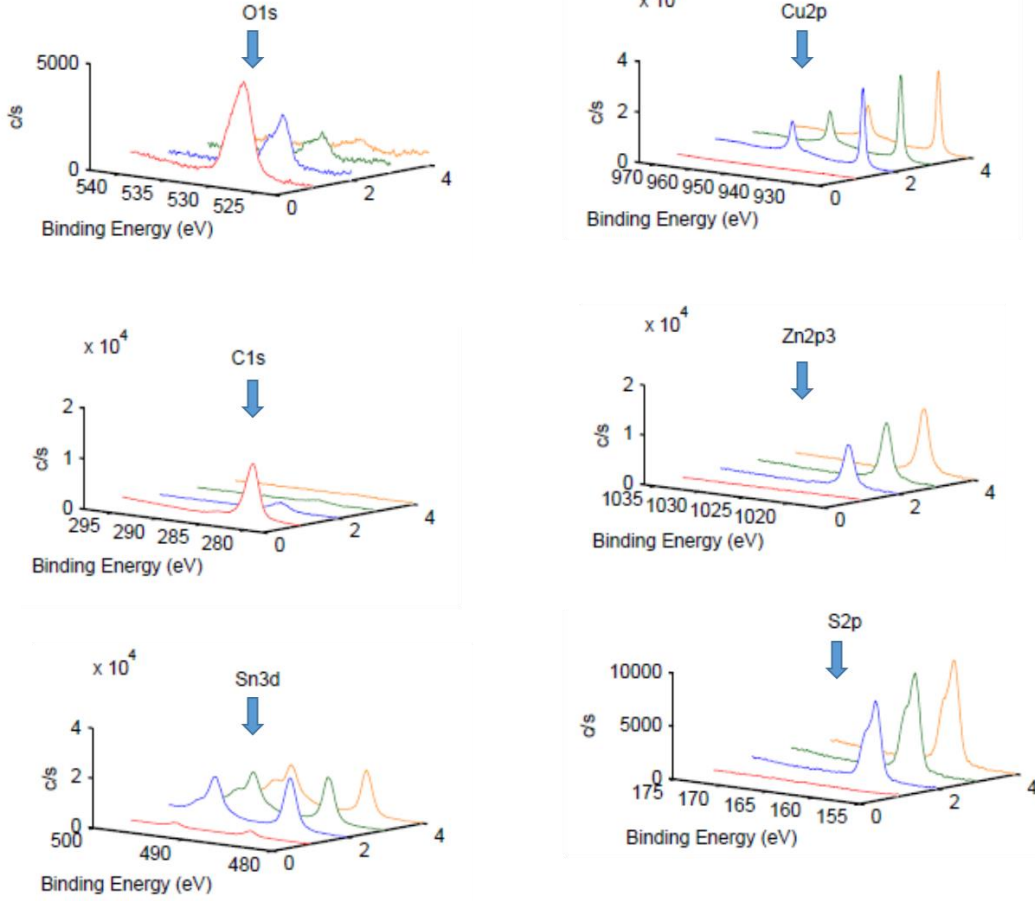
**Tablo 4.2.2** Cu-fakiri içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için yapılan Hall ölçümü sonucu hesaplanan iletkenlik parametreleri.

Sıcaklık (K)	Taşıyıcı yoğunluğu ( $\text{cm}^{-3}$ )	Öz direnç ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	Mobilite ( $\text{cm}^2/\text{V.s}$ )	Taşıyıcı tipi
240	$3.34 \times 10^{17}$	4.39	4.26	p-tipi
260	$6.76 \times 10^{17}$	4.70	1.97	p-tipi
280	$5.11 \times 10^{17}$	4.31	2.83	p-tipi
300	$1.05 \times 10^{18}$	3.91	1.52	p-tipi
320	$9.71 \times 10^{17}$	3.54	1.82	p-tipi
340	$1.16 \times 10^{18}$	3.20	1.69	p-tipi
360	$7.13 \times 10^{17}$	2.88	3.04	p-tipi

### *XPS Ölçüm Analizi*

Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte hazırlanarak büyütülen CZTS tek kristalinden hazırlanan bir örneğe yüzey içerik element bulunma yüzdelerinin tespiti için X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri de uygulanmıştır. Burda amaç yüzeydeki içerik elementlerin birbiriyle yapmış oldukları bağları ve onlara ait konsantrasyonların tespiti değil sadece yüzeysel olarak spektrumlarına bakılarak yüzeyde bulunan içerik elementlerin bulunma oranların ortaya konmasıdır. Bunun tespiti için Mg K $\alpha$  radyasyon kaynağı ( 1253.6 eV,  $10^{-7}$  Pa vakumunda) entegreli UNISPECS ESCA XPS sistemi kullanıldı. Ölçümlerden önce örnek hazırlama veya büyüme aşamasında yapıya girmiş olma olasılığı yüksek olan karbon (C) ve oksijenin (O) kristal yüzeyinden atılması amaçlı olarak örneklerin yüzeyleri farklı süreler boyunca (1-7 dakika aralığında) yüksek enerjili iyonlarla (2 keV enerjiye sahip Argon (Ar) iyonları) dövülerek bu iki elemente ait konsantrasyonun azaltılması hatta yok edilmesine çalışıldı.

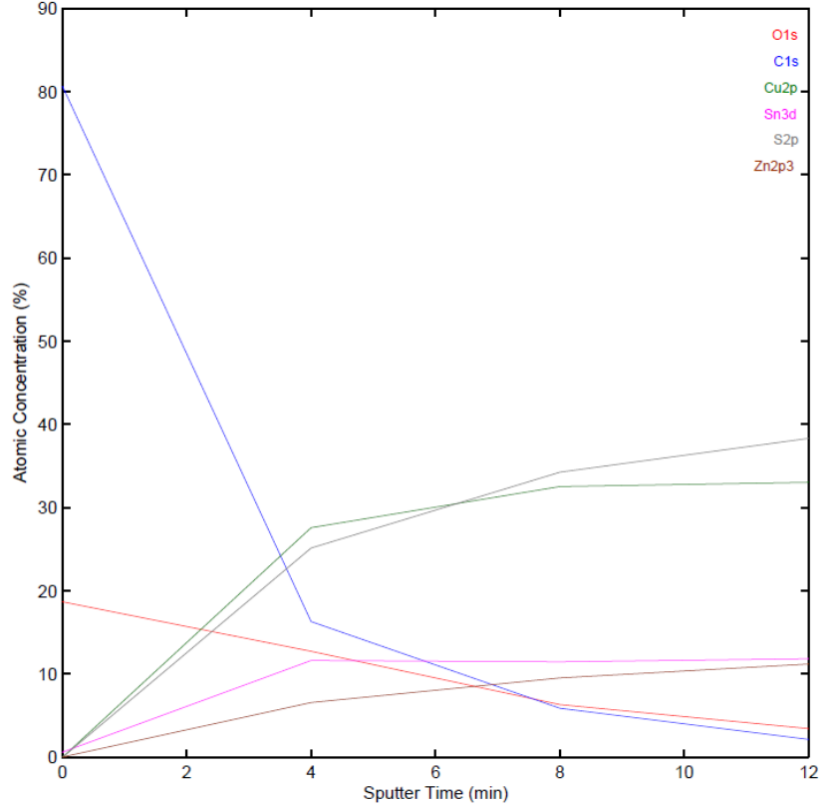
CZTS kristali için içerik elementlerine ait foto-elektron piklerini farklı aşındırma süreleri sonunda kaydedilen XPS spektrumları **Şekil 4.2.10**'da verilmiştir. C1s ve O1s foto-elektronlara ait grafiklere bakıldığında açık bir şekilde görülebileceği gibi hazırlanan CZTS kristalinin yüzeyinde büyük miktarda C ve O kirliliği mevcuttur. Gene grafikten görülebileceği gibi 4 dakikalık bir Ar iyonlarıyla aşındırma sonucu bu kirliliğin neredeyse tamamının kaybolmaktadır. Farklı aşındırma süreleri için kaydedilen spektrumlar birlikte değerlendirildiğinde ortaya çıkan diğer önemli bir sonuç yüzeyden O ve C temizlendikçe CZTS içerik elementlere ait ( Cu2p, Sn3d, Zn2p3 ve S2p) olan foto-elektron piklerin şiddetlerinin sistematik olarak artmasıdır. Aşındırmayla beraber yüzey derinliğinin artacağı aşikardır. Buna bağlı olarak yüzey içerik element yüzde oranların nasıl değiştiğini anlamak adına bütün bahsi geçen elementlerin aşındırma süresine (0-12 dakika aralığında) bağlı bulunma yüzde oranların değişimi de ölçüldü.



**Şekil 4.2.10:** Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte üretilen CZTS kristali için içerik elementlerine ait foto-elektron piklerini farklı aşındırma süreleri için kaydedilen XPS spektrumları.

**Şekil 4.2.11** kaydedilen bu değişimi sunmaktadır. Şekilden de anlaşılacağı gibi yüzey yüksek iyonlarla aşındırılmadan önce yüksek oranda C ve O barındırmaktadır. Bu iki element önemli derecede azaltıldıktan sonra geriye kalan içerik elementlerine bakıldığında yüzeyde en yüksek oranda S, ondan sonra ise Cu'nun bulunduğu ortaya çıkmaktadır. Zn ve Sn'nin ise yüzeyde hemen hemen aynı oranda olduğu görülmektedir. Elde edilen spektrumlar birlikte düşünüldüğünde açıkça anlaşılacağı üzere Cu-fakiri ve Zn-zengini olarak büyütülen CZTS kristallerin yüzeyinde bakırca zengin bir içerik sözkonusudur. Bilindiği üzere hem CIGS hem de CZTS bileşiklerinde bakırın bir diffuzite problemi sözkonusudur. Başka bir deyişle, Cu içerik elementi diğerlerine nazaran oluşturduğu zayıf bağlar nedeniyle yapıda kolaylıkla hareket ederek yüzeye segregе olduğu çoğu çalışmada ortaya konulan ve bilinen bir durumdur. Dolayısıyla önceki rapor edilen sonuçlar bizim çalışmada elde edilenleri destekler niteliktedir. Burda belirtilmesi gereken önemli bir husus XPS ve EDXA ölçümlerin farklı derinliklerden sinyal toplaması nedeniyle sundukları atomik bulunma yüzdelerinin birbirinden farklı olmasının gayet normal olduğunun belirtilmesidir.

Başka bir deyişle XPS sadece yüzeyden (bir kaç nanometre) içerik element oranlarını ölçerken EDXA'nın hacimden sinyal toplayıp ortalama hacimsel element oranları vermektedir.



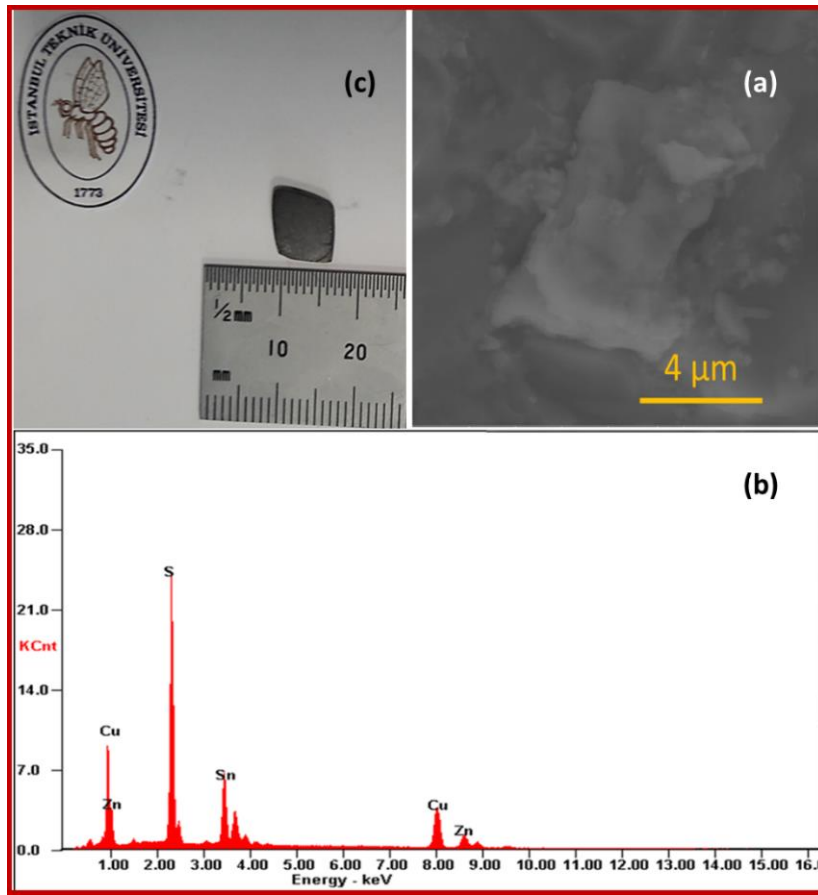
**Şekil 4.2.11:** Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte üretilen CZTS kristali için yüzey içerik element yüzde oranların (atomic concentration) nasıl değiştiğini anlamak adına elementlerin aşındırma süresine (sputter time) (0-12 dakika aralığında) bağlı kaydedilen bulunma yüzde oranların değişimi.



### 4.2.3 Cu-Zengini CZTS Kristali

#### Enerji-Dağılımlı X-ışını Analizi (EDXA)

Proje kapsamında ayrıca bakırca (Cu)-zengin CZTS kristalleri de büyütüldü. Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan SEM görüntüsü, EDXA ile ölçülen içerik element spektrumu ve elektriksel ölçümler için 8mm x10 mmx0.5 mm boyutlarında hazırlanan CZTS kristalinin kaydedilen fotoğrafı **Şekil 4.2.12**'de verilmiştir. EDXA spektrumundan anlaşılacağı üzere mevcut beklenen tüm içerik elementlere ait pikler ortaya çıkmıştır.



**Şekil 4.2.12:** Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan (a) SEM görüntüsü ve (b) içerik element spektrumu. (c) Elektriksel ölçümler için 8mm x10 mmx0.5 mm boyutlarında hazırlanan CZTS kristali.

Ölçülen içerik elementlerin atomik yüzdeleri **Tablo 4.2.3**'de verilmiştir. Tablodan açıkça anlaşılacağı gibi Cu-zengini ve Zn-fakiri oranlarında hazırlanan ampülde kristal büyütme işlemi sonrası arzu edilen bir içerik oranında kristal üretilmiştir. Başka bir deyişle büyütülen kristal bakırca zengin (%26.56) ve çinkoca fakir (%10.05) bir içeriğe sahip olup  $\frac{Cu}{Zn+Sn}$  ,  $\frac{S}{Cu+Zn+Sn}$  ve  $\frac{Zn}{Sn}$  oranları sırasıyla

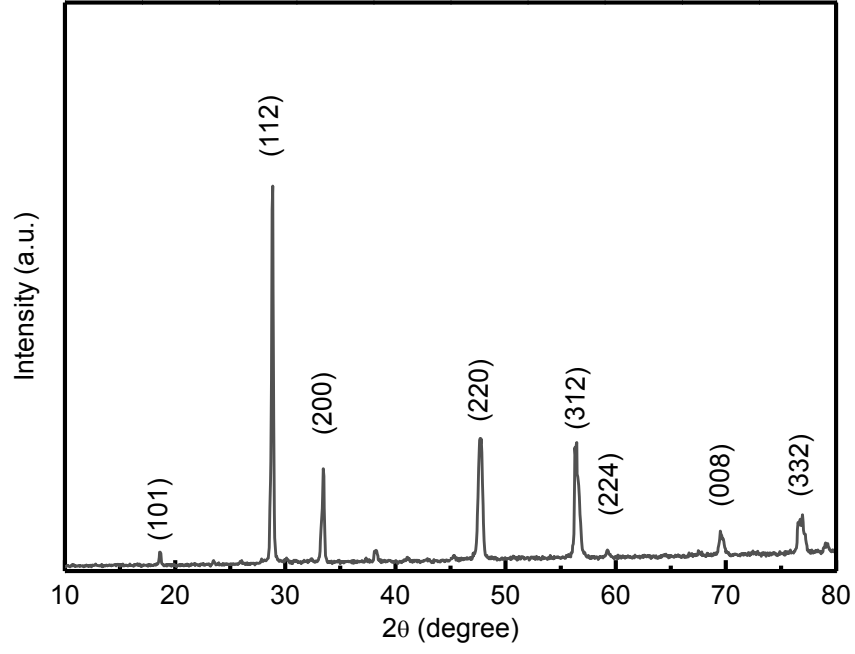
1.14, 1.00 ve 0.76 olarak hesaplanmıştır. Bu da arzu edilen içerikte bir CZTS kristalinin hazırlandığını ortaya koymaktadır.

**Tablo 4.2.3** Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için elde edilen element yüzde oranları.

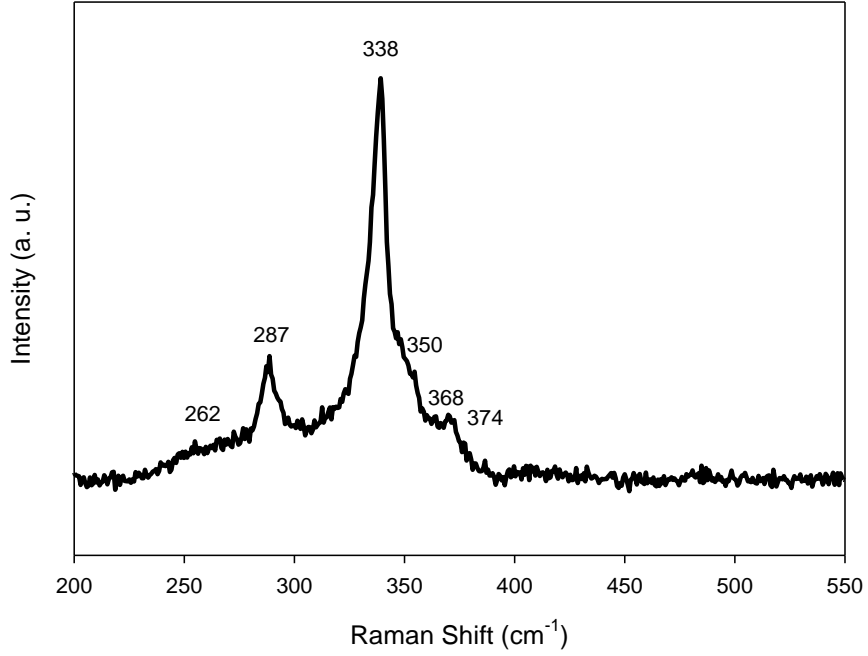
Örnek	Atomik Yüzde						
	Cu	Zn	Sn	S	$\frac{Cu}{Zn+Sn}$	$\frac{S}{Cu+Zn+Sn}$	$\frac{Zn}{Sn}$
Cu-zengini	26.56	10.05	13.21	50.18	1.14	~1.00	0.76

#### *XRD ve Raman Analizi*

Daha önce sonuçları verilen kristal örneklerinde olduğu gibi Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal CZTS örneği için de yapıda mevcut fazın ne olduğu ve ZnS gibi ikincil fazların olup olmadığının tespiti için XRD ve Raman ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Ölçümler sonucu kaydedilen XRD deseni ve Raman saçılma spektrumu sırasıyla **Şekil 4.2.13** ve **Şekil 4.2.14**'te verilmiştir. Daha önce ifade edildiği gibi kullanılan XRD sisteminin veritabanında yer alan ICDD kartlarıyla karşılaştırılarak kristaldeki mevcut fazın (00-026-0575) card numaralı kesterit CZTS'e ait olduğu tespit edilmiştir. Sunulan Raman spektrumdan da ise 262, 287, 338, 350, 368 ve 374  $cm^{-1}$  değerlerinde belirgin pikler gözlenmiştir. Daha önce de ifade edildiği gibi bu pikler CZTS fazına aittir (Moreno et al., 2016). Spektrumda baskın olarak ortaya çıkan piklerin 338 ve 287  $cm^{-1}$  değerlerinde yer aldığı görülüyor. Bunların A1 moduna ait olduğu ve CZTS yapısındaki S'nin titreşiminden kaynaklandığı daha önceki bölümlerde de ifade edilmişti. Benzer şekilde ortaya çıkan 368 ve 374  $cm^{-1}$  piklerinin ise sırasıyla B1 ve B2 salınım modlarına ait olup katyonların sadece z-yönündeki titreşimlerinden kaynaklandığı bilinmektedir (Moreno et al., 2016). *Dolaysıyla yapılan XRD ve Raman ölçümler sonucu Cu-zengini ve Zn-fakiri bir içerikte büyütülen CZTS kristalinin tek-fazda üretildiği ortaya konulmuştur.*



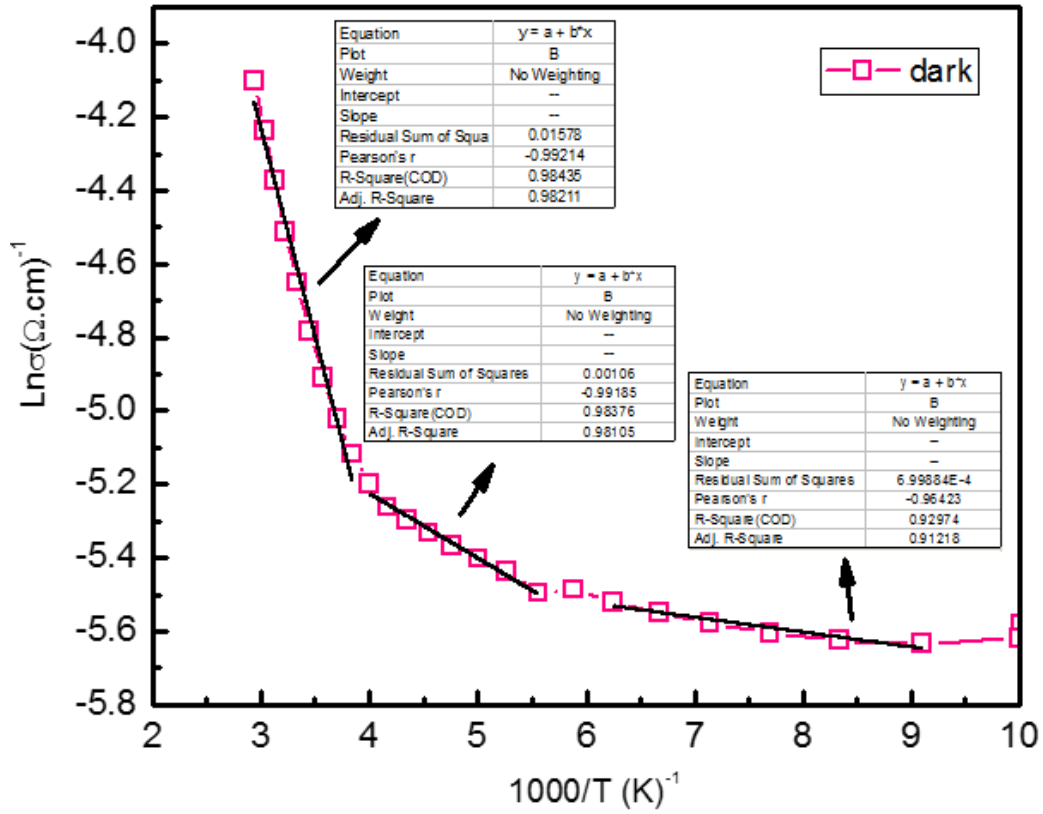
**Şekil 4.2.13:** Cu-zengini olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan XRD deseni.



**Şekil 4.2.14:** Cu-zengini olarak hazırlanan kristalden elde edilen bir örnekten alınan Raman spektrumu.

### Hall ve Photo-iletkenlik Ölçümleri

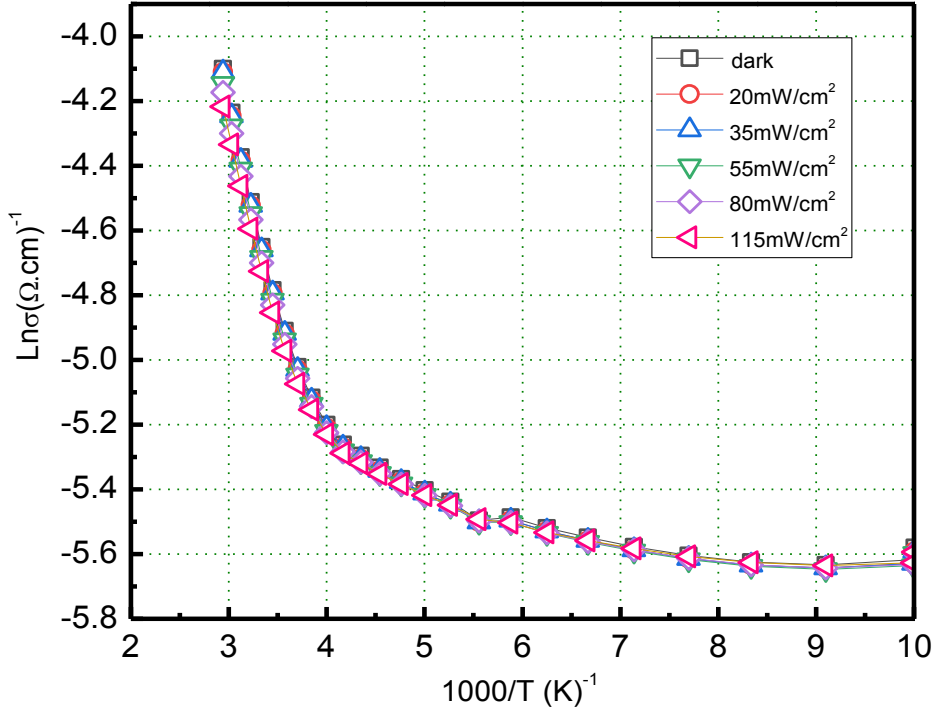
Cu-zengini olarak büyütülen CZTS kristali için aşamaları diğer bölümlerde belirtildiği şekilde photo-iletkenlik ve Hall ölçümleri gerçekleştirilmiştir. İlk önce hot-probe yöntemi uygulanarak üretilen kristalin iletkenlik karakterinin p-tipi olduğu tespit edildi. Daha sonra ısıl buharlaştırma yöntemi ile 150 nm'lik *In* kontaklar van der Pauw geometrisinde **Şekil 4.2.12**'de görüntüsü verilen CZTS örneğine kaplandı. İlk önce karanlıkta sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümü gerçekleştirildi. Elde edilen sonuçlar **Şekil 4.2.15**'te  $\ln(\sigma)-1000/T$  eğrisi şeklinde sunulmuştur.



**Şekil 4.2.15:** Cu-zengini kristalin karanlıkta (dark) sıcaklığın (T) bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenliği ( $\sigma$ ).

Çizilen eğriden de anlaşılacağı gibi sıcaklık artışı ile beraber iletkenlik artmaktadır. Bu durum büyütülen CZTS kristalinin yarıiletken bir davranış sergilediğini göstermektedir. Ayrıca ortaya çıkan eğriden de anlaşılacağı üzere  $\ln(\sigma)-1000/T$  ilişkisinden *100-150K*, *180-220K*, *250-340K* aralıklarında lineer olarak 3 farklı sıcaklık bölgesi ortaya çıkmaktadır. Daha önceden de ifade edildiği gibi ortaya çıkan bu farklı lineer sıcaklık bölgelerinin herbiri farklı sıcaklık değerlerinde aktive olan farklı akım mekanizmalarının var olduğuna işaret etmektedir. Başka bir deyişle herbirinin aktivasyon enerjisi farklı olan 3 farklı

enerji seviyesinin var olduğunu göstermektedir. Üretilen kristalin *Hot-probe* yöntemi uygulanarak iletkenlik karakterinin p-tipi olduğu tespit edildiği için karanlıkta ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümünden ortaya çıkan lineer bölgenin 3 farklı alıcı (acceptor) enerji seviyesine ait olduğunu ortaya koymaktadır. Arrhenius denklemi yardımı ile 100-150 K, 180-220 K, 250-340 K bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerjileri sırasıyla ~5, 15 ve ~100 meV olarak hesaplandı. Yüksek sıcaklık bölgesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi (100 meV) literatürde CZTS kristalinde *Cu<sub>Zn</sub> nokta antisayt kusuru kökenli alıcı enerji seviyeleri* için rapor edilen 110 meV'lik değere oldukça yakındır (Nagaoka et al., 2013a). Düşük sıcaklık bölgeleri için hesaplanan düşük aktivasyon değerli (5 ve 15 meV) enerji seviyeleri ise literatürde genellikle *V<sub>Cu</sub> nokta kusurları kökenli alıcı enerji seviyeleri* olarak belirlenmiştir (Chen et al., 2012). Proje önerisinde ve önceki bölümlerde de açıkça ifade edildiği üzere Cu<sub>Zn</sub> ve V<sub>Cu</sub> nokta kusur kökenli alıcı enerji seviyeleri CZTS bileşiğinin p-tipi bir iletkenlik karakterde olmasının başlıca nedenidir. Üretilen bileşiğin içerik element yüzde oranlarına göre bazı durumlarda Cu<sub>Zn</sub> ya da V<sub>Cu</sub> baskın olarak bulunabiliyor. Oluşum enerjileri açısından değerlendirildiğinde Cu<sub>Zn</sub> seviyesinin değeri V<sub>Cu</sub>'ye göre daha düşük olması nedeniyle yapıda bulunma olasılıkları daha yüksektir. Ama bizde gözlemlendiği gibi bazı durumlarda bileşiğin stokometrisine bağlı olarak her iki tür seviye birlikte de yapıda bulunabiliyor (Nagaoka et al., 2013a). Bu çalışma kapsamında büyütülen kristalinin Cu-zengini ve oluşum enerjilerinin düşük olması nedeniyle Cu<sub>Zn</sub> seviyelerinin oluşması tetiklenmiş olabilir. Ayrıca oluşum enerjilerinin Cu<sub>Zn</sub> kusurlarinkine göre daha yüksek olmasına rağmen V<sub>Cu</sub> kusurların yapıda tespit edilmiş olunması içerik elementlerin bütün kristal boyunca homojen olarak dağılmadığı ihtimalini akıllara getirmektedir. Daha sonraki bölümlerde sonuçları verilecek olan XPS ölçümünden de yüzeyde son derece yüksek oranda Cu'nun mevcut olduğunu ortaya çıkarması bu olasılığı destekler niteliktedir. Dolayısıyla, yerel olarak Cu-eksiği bulunan bölgelerin varlığında belirtilen V<sub>Cu</sub> seviyelerin oluşumu tetiklenmiş olabilir.



**Şekil 4.2.16:** Cu-zengini kristalin çeşitli ışık şiddetlerinde sıcaklığın bir fonksiyonu olarak ölçülen iletkenliği.

Karanlık ışık altında iletkenliği ölçülen ve yukarıda sonuçları tartışılan Cu-zengini içerikte büyütülen CZTS kristalinin ayrıca farklı halojen lamba ışık şiddetleri altında kristalin ışığa olan duyarlılığın tespiti için sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümleri de alındı. **Şekil 4.2.16**'da sunulan değişimden de açıkça görüleceği gibi ortam sıcaklığı arttıkça iletkenlik değerlerinin arttığı fakat ışık şiddetlerine göre bir değişim olmadığı ortaya çıkmaktadır. Başka bir deyişle kristalin görünür ışığa duyarlılığının olmadığı görülmüştür. Kristalin ışığa tepki vermemesinin bir çok nedeni olabilir. Bunlardan biri Cu-fakiri içerikte üretilen CZTS kristalinin sonuçları aktarılırken ifade edildiği gibi daha önce varlıkları tespit edilen  $V_{Cu}$  alıcı durumların yanı sıra kristal yapıda bölgesel olarak verici enerji seviyesi (donor energy levels) karakterli  $Zn_{Cu}$ ,  $Sn_{Cu}$ ,  $Sn_{Zn}$  gibi başka antisayt,  $V_S$  gibi boşluk, ve  $Cu_i$ ,  $Zn_i$  interstityaller (interstitials) gibi kusurlar kaynaklı sığ yada derin enerji seviyelerine sahip tuzaklar (traps) ve rekombinasyon-merkezlerin varlığından kaynaklanabilir. Yapıda  $Cu_{Zn}$  ve  $V_{Cu}$  nokta kusur kökenli alıcı enerji seviyeleri (accepter energy levels) ile birlikte  $Zn_{Cu}$ ,  $Sn_{Cu}$ ,  $Sn_{Zn}$ ,  $V_{Se}$ ,  $Cu_i$  ve  $Zn_i$  gibi verici enerji seviyelerinin bulunması sıcaklık artışı ile beraber hem alıcı hem de verici seviyelerinin aktive olması, sırasıyla deşik ve elektron yaratmaları ve bunun akabinde yapıda yer alan rekombinasyon-merkezleri aracılığıyla birleşmeleri sonucu akıma katkı sağlayamamalarına neden olmuş olabilir. Yada farklı derinliklerde mevcut olan tuzak seviyelerin sıcaklık artışı ile beraber rehin tutmuş olduğu azınlık taşıyıcıları azad etmesi sonucu mevcut  $Cu_{Zn}$  ve  $V_{Cu}$  seviyelerin

sıcaklık artışıyla beraber aktive olmaları neticesinde yaratmış olduğu değişikliklerle birleşmesi sonucu akıma katkı sağlayamamış olabilir.

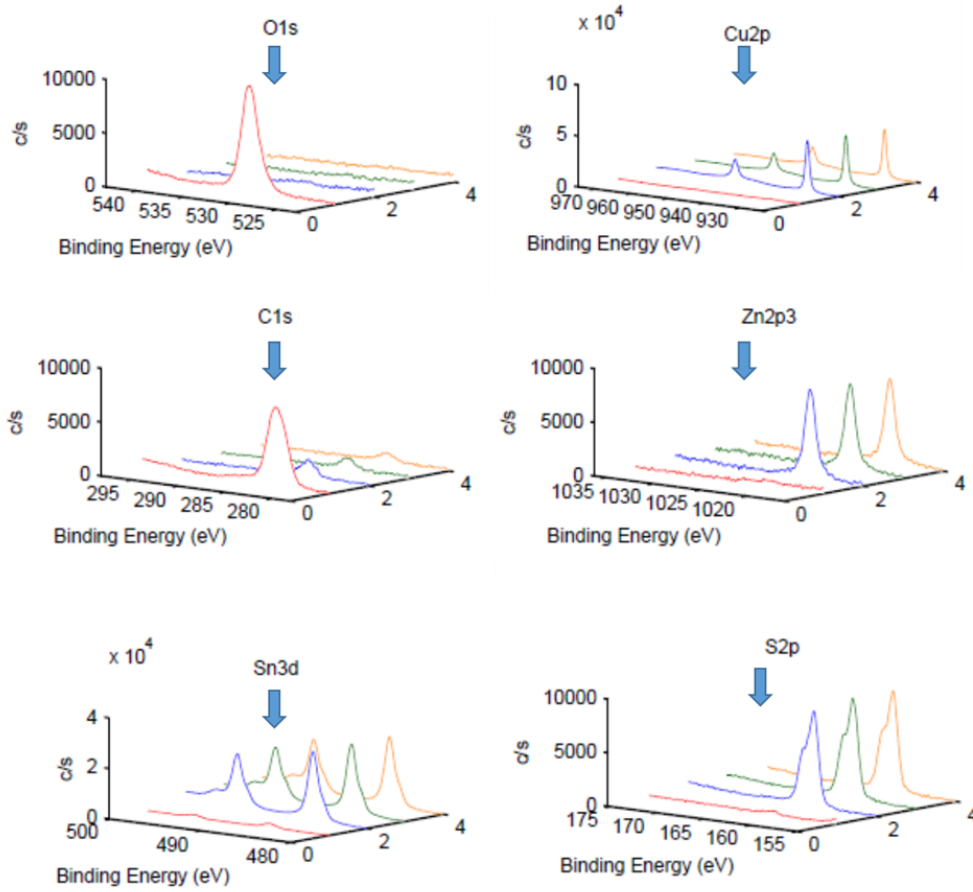
**Tablo 4.2.4** Cu-zengini içerikte hazırlanan kristal için elde edilen külçeden alınan örnek için yapılan Hall ölçümü sonucu hesaplanan iletkenlik parametreleri.

Sıcaklık (K)	Taşıyıcı yoğunluğu (cm <sup>-3</sup> )	Özdirenç (Ohm.cm)	Mobilite (cm <sup>2</sup> /V.s)	Taşıyıcı tipi
240	2.46 x10 <sup>17</sup>	3.06x10 <sup>1</sup>	8.29 x10 <sup>-1</sup>	p-tipi
260	7.56 x10 <sup>16</sup>	2.91 x10 <sup>1</sup>	2.83	p-tipi
280	1.09 x10 <sup>17</sup>	2.10 x10 <sup>1</sup>	2.73	p-tipi
300	3.13 x10 <sup>17</sup>	1.62 x10 <sup>1</sup>	1.23	p-tipi
320	1.30 x10 <sup>17</sup>	1.2 x10 <sup>1</sup>	3.82	p-tipi
340	1.92 x10 <sup>17</sup>	9.78 x10 <sup>0</sup>	3.32	p-tipi
360	3.37 x10 <sup>17</sup>	7.77 x10 <sup>0</sup>	2.38	p-tipi

Cu-zengini bir içerikte hazırlanan CZTS kristali için 240-360 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen Hall ölçümünden hesaplanan bazı elektriksel parametreler **Tablo 4.2.4**'te özetlenmiştir. Oda sıcaklığında bu kristal için taşıyıcı yoğunluğu, özdirenç, mobilite ve iletkenlik karakteri sırasıyla 3.13x10<sup>17</sup> cm<sup>-3</sup>, 16.2 Ω.cm, 1.23 (cm<sup>2</sup>/V.s), ve p-tipi olarak tespit edilmiştir. Hesaplanan bu değerler literatürde farklı yöntemler kullanılarak büyütülen CZTS kristaller için rapor edilen değerlerden çok büyük bir farklılık göstermemektedir. Tabloda verilen değerlerden de görülebileceği gibi farklı sıcaklıklarda farklı değerler sözkonusudur. İletkenliği belirleyen mobilite ve taşıyıcı yoğunluğu parametrelerin ikisi de sıcaklıkla beraber değişiklik sergilemesi beklenen bir davranıştır. Çünkü farklı sıcaklıklarda farklı seviyelerin aktive olmasıyla farklı oranlarda taşıyıcı yoğunluğu yaratılabilir. Mobilitayı ise farklı sıcaklıklarda baskın olan farklı saçılma mekanizmalarının varlığından kaynaklı olarak farklı sıcaklıklarda farklı değerlerde olabilmektedir. Örneğin, düşük sıcaklık aralıklarında sıcaklığın artmasıyla beraber yük taşıyıcıların sıcaklık artışıyla beraber kazandığı hız örgüde yer bulan kirlilikler, kusurlar yada atomlara çekilme olasılığını azalttığı için mobilitenin artmasını bekleriz. Öte yandan sıcaklığın artırılması devam ettirildiğinde bu sefer örgü noktalarında yer alan atomların yüksek gelinliklerle salınımı sonucu yük taşıyıcılarla çarpışması ve dolayısıyla mobilite değerini düşürmesini bekleriz. Hem yük taşıyıcı yoğunluğunun hem de mobilitenin belirtilen farklı sıcaklıklardaki bu davranışların ortak bir sonucu olarak tabloda ortaya çıkan sonuçlar ortaya çıkabiliyor.

### XPS Ölçüm Analizi

Büyütülen Cu-zengini ve Zn-fakiri CZTS kristalin yüzey içerik element bulundurma oranlarının tespitini yapmak adına yüzeysel tarama (survey scan) şeklinde XPS ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçüm detayları bir önceki bölümde tanıtilan kristal için aktarılmıştı. Daha önce de ifade edildiği gibi örnek hazırlama veya büyüme aşamasında C ve O'nun yapıya kirlilik olarak girme olasılığı çok yüksektir. **Şekil 4.2.17**'de farklı içerik elementlerine ait olan foto-elektron piklerin farklı sürelerde yüzeyin aşındırılması sonucu elde edilen değişim sunulmuştur.

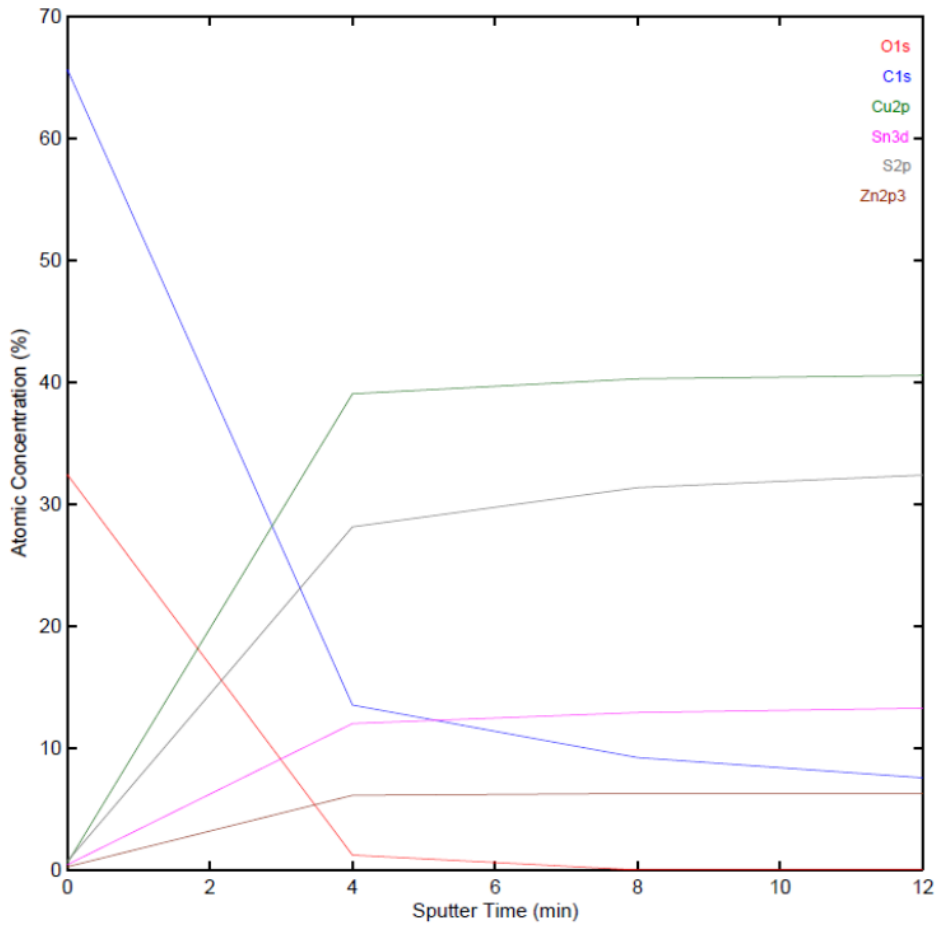


**Şekil 4.2.17:** Cu-zengini ve Zn-fakiri içerikte üretilen CZTS kristali için içerik elementlerine ait foto-elektron piklerini farklı aşındırma süreleri için kaydedilen XPS spektrumları.

Karbon (C) ve oksijenin (O) kristal yüzeyinden atılması amaçlı olarak örneklerin yüzeyleri farklı süreler boyunca (1-7 dakika aralığında) yüksek enerjili iyonlarla (2 keV enerjiye sahip Argon (Ar) iyonları) dövülerek bu iki elemente ait konsantrasyonun azaltılması hatta yok edilmesine çalışıldı. Grafiklerde yer alan O1s, C1s, Cu2p, Sn3d, Zn2p3 ve S2p foto-elektron piklerin aşındırma zamanının bir fonksiyonu olarak değişimlerine bakıldığında görülebileceği gibi yüzey



aşındırılmadan önce yüksek oranda O ve C içermektedir. Kirlilik miktarı öyle yüksek ki CZTS bileşiğin içerik elementlerine ait olan foto-elektron pikleri spektrumda zor farkedilebiliyor. **Şekil 4.2.17**'den de anlaşılacağı üzere yüzeyin yüksek Ar iyonlarla dövülerek aşındırılması sonucunda C ve O elementler yüzeyden neredeyse tamamıyla temizlenme noktasına gelindi. C ve O'nun yüzeyden atılması için yaklaşık 2 dakikalık bir aşındırma süresinin yeterli olduğu görülüyor. Bu aşamadan sonra aşındırma süresi artırıldığı halde içerik elementlere ait piklerde çok büyük bir değişiklik yaşanmadığı görülüyor. Yüzeyde yer alan göreceli element oranlarının aşındırma süresinin bir fonksiyonu olarak değişimi daha iyi bir şekilde yansıtan grafik **Şekil 4.2.18**'de sunulmuştur.



**Şekil 4.2.18:** Cu-zengini ve Zn-fakiri içerikte üretilen CZTS kristali için yüzey içerik element yüzde oranların (atomic concentration) nasıl değiştiğini anlamak adına elementlerin aşındırma süresine (sputter time) (0-12 dakika aralığında) bağlı kaydedilen bulunma yüzde oranların değişimi.

Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde anlaşılacağı üzere Cu yüzeyde en yüksek oranda ve ondan sonra da S bulunmaktadır. Bu da yüzeyin bakırca son derece zengin olduğu ve diğer geriye kalan Zn, Sn ve S içerik elementlerince fakir olduğunu ortaya koymaktadır. Özellikle yüzeyde S'nin beklenen değer



oldukça altında olduğu görülmektedir. Daha önce de ifade edildiği gibi EDXA ve XPS sonuçların aynı olmasını bekleyemeyiz çünkü XPS yüzey-hassas bir teknik olup sadece yüzey ve yüzeye çok yakın bölgeden kristale ait içeriği yansıtmaktadır. *Ama her iki ölçüm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde Cu-zengini olarak hazırlanan CZTS kristalinin hem hacimce hem de yüzeysel olarak Cu-zengini bir içerikte büyütülmüş olduğu ortaya çıkmaktadır.*

### 4.3 CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu

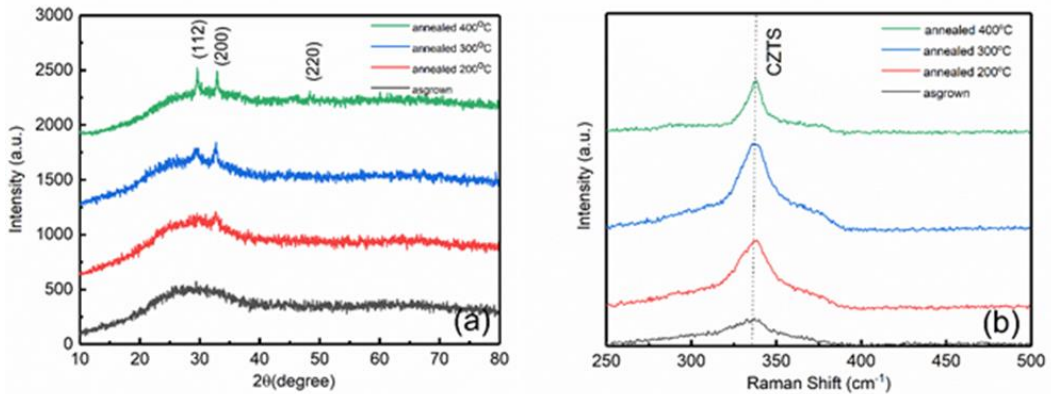
Yürütülen proje kapsamında CZTS ince filmleri elde etmek amacı ile Bridgman yöntemi kullanılarak farklı stokometrilere büyütülen CZTS kristalleri toz haline getirilerek ve elektron demeti (e-beam) buharlaştırma tekniği için kaynak toz olarak kullanılmasıyla farklı kalınlıklarda CZTS ince filmleri cam (glass) ve silisyum (Si) alttaşlar üzerine büyütüldü. Daha sonra, ısıtma işleminin (tavlama) cam üzerine büyütülen CZTS filmlerin özellikleri üzerine etkisinin incelenmesi adına farklı sıcaklıklarda N<sub>2</sub> gazı altında yarım saat tavlama işlemleri gerçekleştirildi. Farklı kalınlıklardaki CZTS filmlerinin farklı sıcaklıklardaki yapısal optiksel ve elektriksel özellikleri incelendi. Bunun analizlerin sonucunda, cam alttaşlar üzerine kaplanan filmler için en iyi film özelliklerinin elde edilmesini sağlayan tavlama işlemi belirlenip aynı işlem Si üzerine büyütülen CZTS filmlerine de uygulanarak filmlerin yapısal optiksel ve elektriksel özellikleri incelendi. Raporun bu bölümünde sonuçları aktarılacak olan çalışma ***iş paketi-3*** (*Çekirdek-kabuk n-Si/p-CZTS güneş hücresi yapısındaki kabuk bileşenini oluşturan CZTS ince filmlerin farklı kalınlık ve stokometrilere elektron-demeti yöntemiyle hem cam hem de Si wafer alttaşlar üzerine kaplanarak optimize edilmeleri*) kapsamında gerçekleştirilmiştir. Raporun bu kısmının ilk bölümünde (**4.3.1**) ilk önce proje önerisinde ortaya konulan hedefin tutturulması adına cam ve silisyum alttaşlar üzerine farklı kalınlıklarda *Cu-fakiri kristalden* alınan tozun e-demetiyle buharlaştırılması sonucu denenen CZTS ince filmlerin optimizasyon aşamalarının bazıları ve uygulanan bazı fiziksel karakterizasyon teknikler sonucunda elde edilen bulgular verilecektir. Bunun akabinde bu aşamalar sonucu edinilen tecrübe doğrultusunda üretilmesi başarılan Cu-fakiri ve Zn-zengini içeriğe sahip CZTS ince filmleri ayrı bir başlık altında sunulacaktır (**4.3.2**). İlgili bölümde görülebileceği gibi kaynak olarak kullanılan *CZTS kristalinin içerik element oranlarına yakın oranlarda içeriklere sahip (Cu-fakiri ve Zn-zengini) CZTS ince filmlerin e-demeti yöntemiyle üretilmeleri başarılıdır.*

#### 4.3.1 Farklı Stokometrilere Üretilen CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Elektron demeti buharlaştırma tekniği ile büyütülecek filmleri farklı kalınlıkta elde edebilmek için kaynak olarak kullanılan toz haline getirilmiş CZTS kristalinden farklı miktarlarda buharlaştırmak üzere sistemdeki grafit botlara konuldu. Kullanılacak kaynak malzeme olarak kristal CZTS tozu, ilk üretimde 0.05 gram, ikinci üretimde 0.1 gram ve üçüncü üretimde ise 0.15 gram olarak belirlendi. Bu üretimler sırası ile 1P, 2P ve 3P olarak adlandırıldı. Üretimler sonucu elde edilen filmlerin kalınlıkları Dektak profilometre yardımıyla sırasıyla yaklaşık olarak 250, 450 ve ~700 nm olarak belirlendi. Film özelliklerini en iyi şekilde elde edebilmek için filmlerden bazıları 200, 300 ve 400°C'de N<sub>2</sub> gazı altında tavlama işlemine bırakıldı. En iyi sıcaklık belirlendikten sonra, Si alttaş üzerine olan filmler aynı sıcaklıkta ve aynı sürede tavlansın film özellikleri incelendi. Bundan sonraki bölümde CZTS ince filmlere ait sonuçlar üretim sırasına göre aktarılacaktır (1P, 2P ve 3P).

#### 250 nm Kalınlıkta (1P) Üretilen CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Üretim esnasında kaynak olarak 0.05 gram CZTS toz kristal kullanılarak kaplanan filmler 1P olarak adlandırılmıştır. Yaklaşık olarak 250 nm kalınlıkta kaplanan bu filmlere ait XRD ve Raman spektroskopi sonuçları **Şekil 4.3.1**'de sunulmuştur.



**Şekil 4.3.1:** 1P üretimine ait CZTS filmlerin tavlama sıcaklığına göre (a) XRD ve (b) Raman Spektrumu.

**Şekil 4.3.1(a)**'da görüldüğü gibi tavlama işlemi görmemiş (asgrown) ve 200°C de tavlanan örnekler amorf bir yapıdadır. 300 ve 400°C de tavlanan örneklerin XRD spektrumuna bakıldığında ise kristalleşmeye başladığı ve polikristal yapıda olduğu gözlemlendi. 28.8° ve 32.9° ve 47.5° derecede sırasıyla (112), (200) ve (220) düzlemlerine karşılık gelen ve kesterit CZTS yapısına ait pikler gözlemlendi (ICDD Card No: 00-026-0575 CZTS). Daha önce de belirttiği

gibi XRD tek başına CZTS bileşiğinin belirlenmesinde yeterli olamamaktadır. Bunun tespiti için Raman saçılma spektrumuna da ihtiyaç duyulmaktadır. **Şekil 4.3.1 (b)**'de, ince filmlerin Raman spektrumunda,  $338\text{cm}^{-1}$  de merkezlenen CZTS fazına ait olan pik gözlemlendi. Bu pik sülfür (S) atomunun titreşiminden kaynaklanan  $A_1$  moduna karşılık gelmektedir (Terlemezoğlu et al., 2018). ZnS ve SnS gibi ikincil fazlara karşılık gelen Raman piklerine rastlanmaması üretilen CZTS filmlerin tek-faz kesterit CZTS bileşiği olduğunu ortaya koymaktadır. Bu üretime ait ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış filmlere ait EDS analiz sonuçları **Tablo 4.3.1**'de verilmiştir. Bu sonuçlardan açıkça görülebileceği gibi kendisinden türetilen kristalden farklı oranlarda bir içerik element oranlarına sahip olsalar da filmler Cu-fakiri ve Zn-zengini bir içeriğe sahiptirler. Tavlama sıcaklığının artmasıyla beraber içerik element oranların yapıda değiştiği de açıkça görülmektedir. Buna sebep olarak kristalleşmenin başladığı ilk aşamalarında amorf yapıda yeralan ve çeşitli ikili ve üçlü-elementli bileşiklerin CZTS yapısını oluşturmak üzere çekirdeklerinin birleşmesi esnasında geçiçi olarak ortaya çıkan uçucu bazı fazların (SnS gibi) sıcaklığın artmasına bağlı olarak ya yapıdan ayrılmasına ya da hacimden (bulk) yüzeye doğru segregasyon olmasına bağlanabilir.

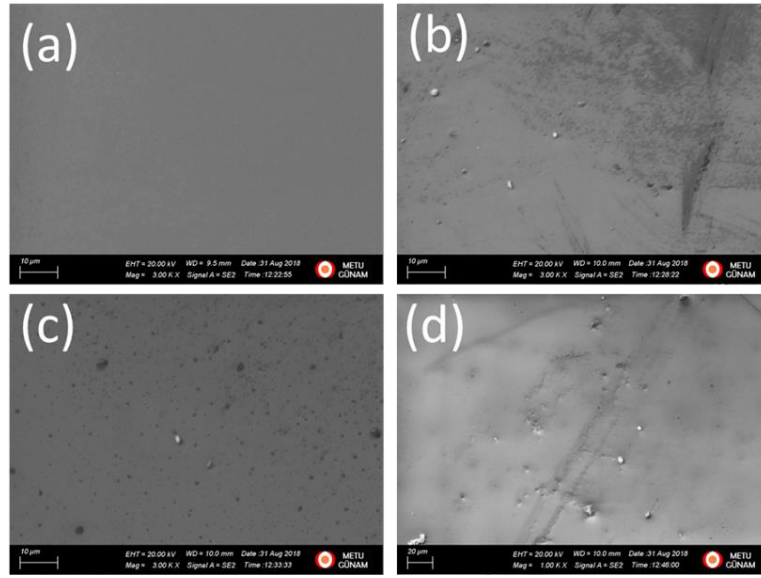
**Tablo 4.3.1** 1P üretimine ait CZTS filmlerinin farklı tavlama sıcaklıklarındaki (200-400 °C) EDS ölçüm sonuçları.

Örnekler	Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	S (at%)
Asgrown	10.8	17.8	24.9	46.5
Annl.200°C	13.3	16.9	23.5	46.3
Annl.300°C	14.4	17.8	17.6	50.2
Annl.400°C	14.1	20.2	18.4	47.3

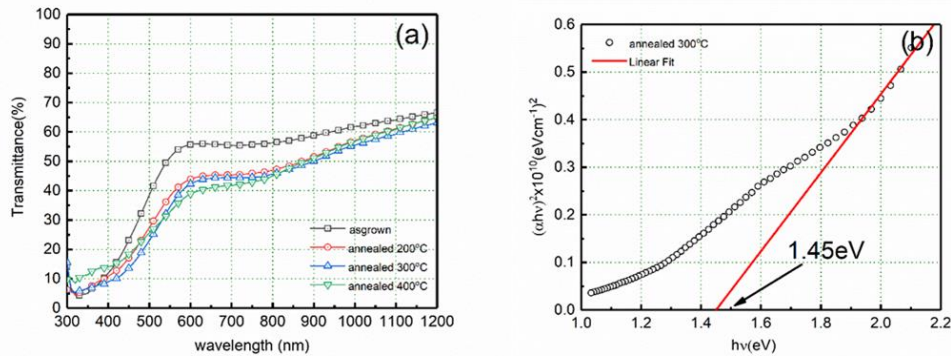
Üretilen filmlerin yüzey morfolojisinin ortaya konması adına ayrıca SEM ölçümleri alınmıştır. CZTS filmlerine ait bu görüntüler **Şekil 4.3.2**'de verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi film yüzeyi ısıtılmamış (as-grown) örnek için pürüzsüz iken farklı sıcaklıklarda tavllanmış örneklerinde farklı büyüklüklere sahip topaklanmalardan oluşmaktadır. Bu topaklanmalar biraz önceki bölümde bahsi geçen tavlama sıcaklığıyla beraber tetiklenen içerik element segregasyonu sonucu yüzeyde oluşan SnS gibi yüzey fazlarına ait olabilir.

Filmlerin optik özelliklerini belirlemek için, CZTS filmlerine geçirgenlik ölçümü 300-1200 nm arasında ölçüldü (**Şekil 4.3.3 (a)**). Şekilden de görülebileceği gibi tavlama sıcaklığı arttıkça geçirgenliğin azaldığı gözlemlendi. Geçirgenlikte gözlenen bu değişiklik tavlama sıcaklığının artmasıyla XRD sonuçlarından da ortaya çıkarılan yapıda meydana gelen değişimlere (amorftan-kristale geçişte) bağlanabilir. Geçirgenlik analizi sonuçlarını kullanarak (yansıma değerleri %10'un altında olduğu için hesaplamaya katılmamıştır) örnek bir gösterim olarak 300°C

de tavlanan CZTS filmi için yasak enerji aralığı tespit edildi ve bu değerin 1.45eV olduğu görüldü. Bu değerin literatür de raporlanan degerlerle (1.4-1.6) uyumlu olduğu görüldü (Liu et al., 2016, Shi et al., 2017, Zhao and Persson, 2011). Yapısal ve optiksel özellikler göz önüne alındığında en iyi film özelliklerine sahip filmin 300 ve 400°C de tavlanan filmler olduğu gözlenmesine rağmen, 400°C derecede tavlamanın filmlerin bazı bölgelerinde cam ile tutunma sorunu yaşandığı gözlemlendi. Bu sebeple elektriksel ölçümler 300°C de tavlanan CZTS filmi kullanılarak yapıldı. Filmlerin direnç değerleri yüksek olduğundan, Hall etkisi ölçümleri yapılsa da anlamlı sonuçlar elde edilemedi. Filmlerin yarıiletken tipini belirlemek için, sıcak prob yöntemi (hot point probe) uygulandı ve p-tipi iletkenlik davranışı gösterdiği tespit edildi.



**Şekil 4.3.2:** 1P üretimine ait (a)tavlama işlemi görmemiş (as-grown), (b) 200°C de tavllanmış, (c) 300°C de tavllanmış ve (d) 400°C de tavllanmış örneklerin SEM görüntüleri.



**Şekil 4.3.3:** 1P üretimine ait (a) CZTS filmlerinin dalgaboyuna göre geçirgenlik (transmittance) grafiği, (b) 300°C de ısıtılmış film için yasak enerji aralığı.



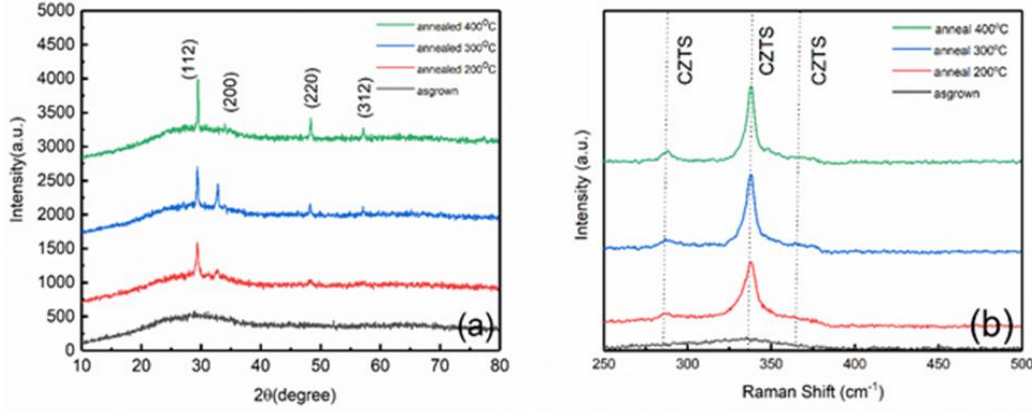
**Şekil 4.3.4:** 1P üretimine ait 300 °C'de tavlanan CZTS filminin (a) fotoiletkenliğinin sıcaklık ve ışık şiddetine göre değişimi ve (b) karanlıkta (dark) ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimi.

300°C de tavlanan CZTS filminin 100-340 K arası karanlık (dark) ve farklı aydınlatma (20-115 mW/cm<sup>2</sup> – Halojen Lamba) şiddetleri altındaki iletkenlik ölçümlerinin sonucu **Şekil 4.3.4** (a)' da verilmiştir. Ortam sıcaklığı ve aydınlatma şiddeti arttıkça iletkenlik değerlerinin arttığı gözlemlendi. Özellikle ışık şiddeti artışı ile beraber iletkenlikte meydana gelen ciddi derecedeki artış kaplanan filmlerin ışığa olan yüksek duyarlılığını ortaya koymaktadır. Sıcaklıkla birlikte iletkenlikteki değişim **Şekil 4.3.4** (b)'de de görüldüğü gibi iki farklı bölgeden oluşmaktadır. Karanlık ölçümünden elde edilen iletkenlik profili kullanılarak (**Şekil 4.3.4** (b)), Arrhenius denklemi yardımı ile düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine karşılık gelen ve farklı akım mekanizmalarının varlığına işaret eden bu enerji seviyelerinin aktivasyon enerjileri sırasıyla 28 ve 143 meV olarak hesaplandı. Tek kristal sonuçların aktarıldığı rapor bölümünde de belirtildiği üzere yüksek sıcaklık bölgesi için hesaplanan aktivasyon enerjisi (143 meV) literatürde CZTS kristalinde *Cu<sub>Zn</sub> nokta antisayt kusuru kökenli alıcı enerji seviyeleri* için rapor edilen 110-150 meV'lik değere oldukça yakındır. Düşük sıcaklık bölgeleri için hesaplanan düşük aktivasyon değerli (28 meV) enerji seviyeleri ise literatürde genellikle *V<sub>Cu</sub> nokta kusurları kökenli alıcı enerji seviyeleri* için bildirilen 10-50 meV değerlere yakındır. Bu da yapıda hem *Cu<sub>Zn</sub> nokta antisayt kusuru kökenli ve V<sub>Cu</sub> nokta kusurları kökenli alıcı enerji seviyelerinin varlığına işaret etmektedir.*

### 450 nm Kalınlıkta (2P) Üretilen CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Kaynak malzeme olarak 0.1gram CZTS kristal tozu kullanılarak yaklaşık 450 nm kalınlığında CZTS ince filmler üretildi. Üretilen filmler **2P** olarak etiketlendi. Elde edilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri araştırıldı.

**Şekil 4.3.5**'de 2P üretimine ait filmlerin, farklı tavlama işlemleri altındaki XRD deseni ve Raman spektroskopisi sonuçları sunulmuştur.



**Şekil 4.3.5:** 2P üretimine ait farklı sıcaklıklarda tavlanan CZTS filmlerin (a) XRD deseni ve (b) kaydedilen Raman spektrumu.

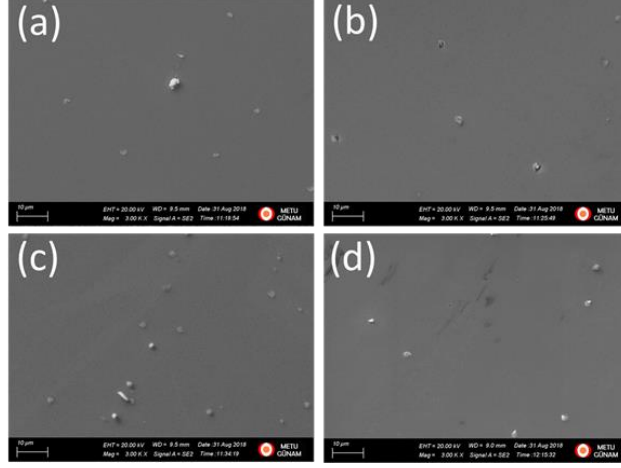
**Şekil 4.3.5 (a)**'da açıkça görüldüğü gibi tavlama işlemi görmemiş film amorf (düzensiz) yapıda olup, filmlerin tavlama sıcaklığı yükseldikçe kristalliğinin arttığı ve filmlerin çoklukristal yapıda olduğu saptandı. 29.8°, 47.9° ve 56.5° derecede sırasıyla CZTS yapısının ana piklerine karşılık gelen (112), (220) ve (312) düzlemleri tespit edildi.

**Tablo 4.3.2** 2P üretimine ait filmlerin farklı tavlama sıcaklıkları için kaydedilen EDS ölçüm sonuçları

Örnekler	Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	S (at%)
Asgrown	29.4	14.0	11.9	44.7
Annl.200°C	29.6	12.8	13.9	43.7
Annl.300°C	29.2	12.3	13.7	44.8
Annl.400°C	30.3	12.0	13.3	44.4

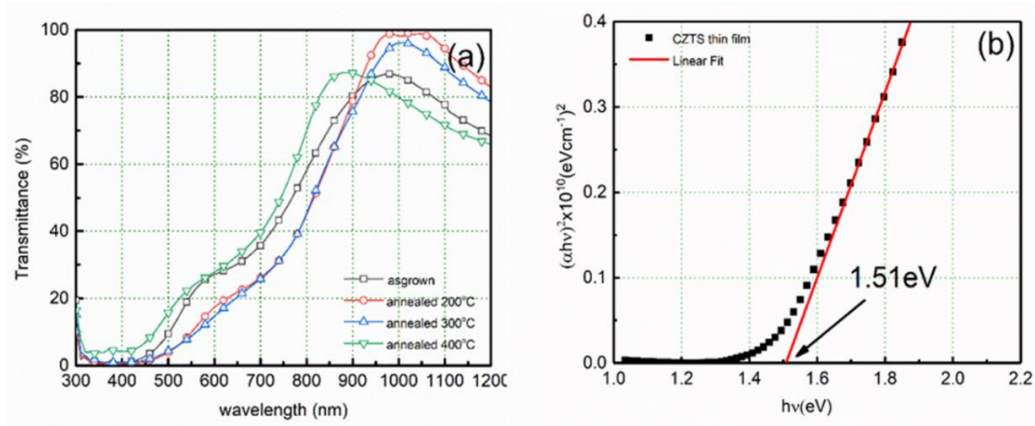
**Şekil 4.3.5 (b)**'de ise filmlerin Raman saçılması ölçümü sonuçları verildi. Burada da tavlama işlemi gören filmlerde 287cm<sup>-1</sup> ve 338cm<sup>-1</sup> de CZTS fazına karşılık gelen pikler açıkça gözlemlendi (Grossberg et al., 2011). Bu iki ölçüm sonucu daha öncede belirtilen nedenler dolayısıyla yapıda tek-faz kesterit CZTS oluşumunu ortaya koymaktadır.



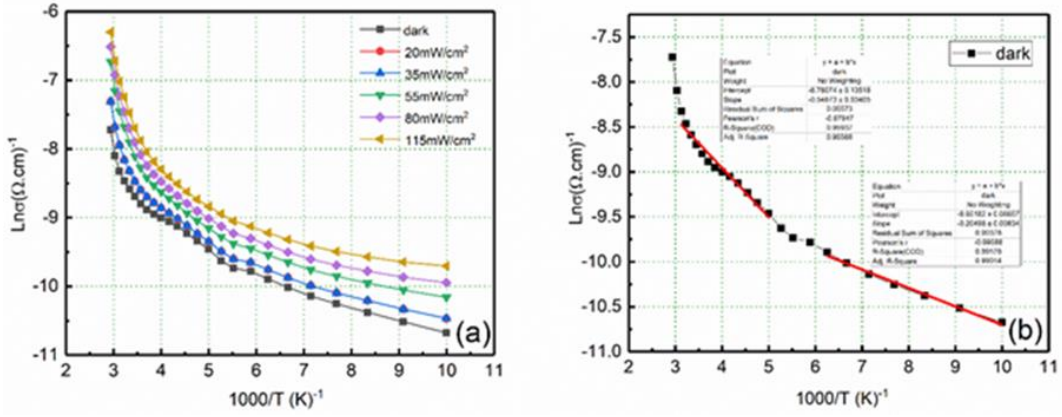


**Şekil 4.3.6:** 2P üretimine ait (a) tavlama işlemi görmemiş, (b) 200 °C de tavllanmış, (c) 300 °C de tavllanmış ve (d) 400 °C de tavllanmış örneklerin SEM görüntüleri.

Bu filmlerin EDX ölçüm sonuçları **Tablo 4.3.2'**de verildi. Bu sonuçlara göre tüm filmlerin kompozisyonunda Cu fazlalığı ve S eksikliği gözlemlendi. Bu sonuçlar yüksek bir uçuculuğa sahip olan sülfürün kaplama işlemi esnasında yapıdan ayrıldığını ortaya koymaktadır. Özellikle sülfürün yüzeyden tekrar-buharlaştırma (re-evaporation) yoluyla yapıdan ayrılması CZTS bileşiği için çokça rapor edilen bir durumdur. Filmlerin SEM ölçüm görüntülerinde ise kompakt ve yoğun bir yapı gözlemlendi. Fakat filmlerin bazı bölgelerinde topaklanma şeklinde yapılar (agglomeration) olduğu belirlendi (**Şekil 4.3.6**). Daha önce de belirtildiği üzere bu topaklar tane-sınırları aralarından yolunu bularak segregasyon olan ve yüzeyde oluşmuş olan yüzey ikili yada üçlü Zn-zengini fazlara ait olabilir. Yüzeyin bakırca zengin olması bu olasılığı artırmaktadır. Bakırın kalkoprit ve kesterit yapıda çok difüzyon olması bu olasılığı daha da güçlendirmektedir.



**Şekil 4.3.7:** 2P üretimine ait (a) CZTS filmlerinin dalgaboyuna göre geçirgenlik grafiği, (b) 300°C de ısıl işlem görmüş filmin yasak enerji aralığı.



**Şekil 4.3.8:** 2P üretimine ait 300 °C'de tavlanan CZTS filminin (a) fotoiletkenliğin sıcaklık ve ışık şiddetine göre değişimi ve (b) karanlıkta ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimi.

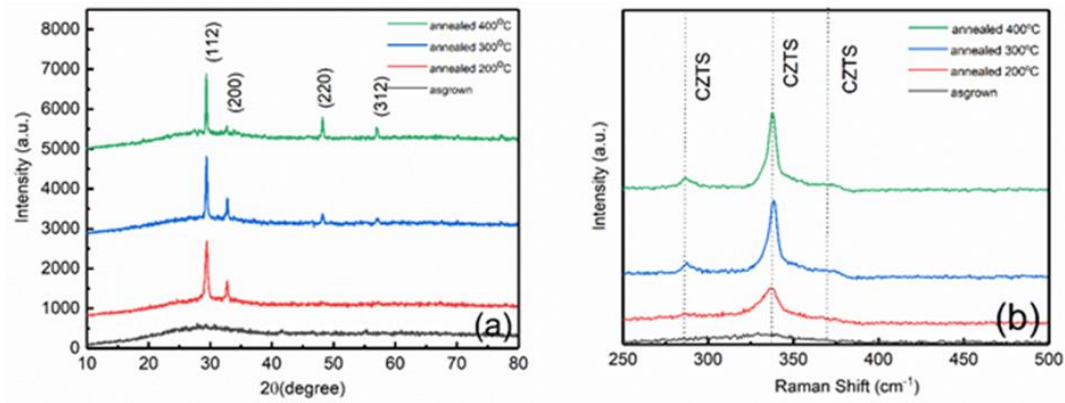
Bu filmlerin spektral geçirgenliği ve 300°C de tavlanan filmin Taoc plot yardımı ile hesaplanan yasak enerji aralığı **Şekil 4.3.7'**de verilmiştir. Geçirgenlik grafiğine bakıldığında, ısıl işlem görmemiş filmin geçirgenliğinin daha yüksek olduğunu, tavlama işlemi uygulandıkça geçirgenliğin azaldığı fakat tavlama işlemi 400°C de yapıldığında geçirgenliğin yine arttığı gözlemlenmekte. 300°C de tavlanan CZTS filminin yasak enerji aralığı 1.51eV olarak hesaplandı.

Bu üretime ait filmlerin elektriksel özellikleri, 300 °C de ısıl işlem gören film üzerinden yapıldı. Yaklaşık 450 nm kalınlıkta olan ve 300°C de tavllanmış CZTS filminin 100-340 K arası farklı ışık şiddetleri altındaki iletkenlik ölçümlerinin sonucu **Şekil 4.3.8'**de sunulmuştur. Ortam sıcaklığı ve ışık şiddeti arttıkça iletkenlik değerlerinin arttığı gözlemlendi. Sıcaklıkla beraber iletkenliğin artması filmlerin yarı-iletken özellik sergilediğini ortaya koymaktadır. Sistematik olarak iletkenliğin ışık şiddetiyle orantılı olarak artması ise bu set örneklerin ışığa tepkisinin var olduğunu açıkça ortaya koymaktadır. Karanlık (dark) ölçümünden elde edilen iletkenlik profilinden düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerine karşılık gelen aktivasyon enerjileri sırasıyla 17 ve 46 meV olarak hesaplandı. Bu da daha önce de ifade edildiği gibi yapıda *bakır-boşlukların* ( $V_{Cu}$ ) *neden olduğu siğ-enerji seviyelerin* var olduğuna işaret etmektedir.

### 700 nm Kalınlıkta (3P) Üretilen CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Kaynak malzeme olarak 0.15gram CZTS kristal tozu kullanılarak yaklaşık 700 nm kalınlığında CZTS ince filmler üretildi. Üretilen filmler **3P** olarak etiketlendi. Elde edilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri araştırıldı.

**Şekil 4.3.9** (a)'da tavlama işlemi uygulanan ve uygulanmayan CZTS ince filmler için kaydedilen XRD desenleri sunulmuştur. Bu sonuca göre tavlama işlemi görmeyen örneğin amorf yapıya sahip olduğu ve tavlama sıcaklığı arttıkça polikristal yapının ortaya çıktığı ve CZTS kesterit fazına ait olan (112), (220) ve (312) yansıma pikleri görüldü. Mevcut fazın CZTS'e ait olduğunu doğrulamak adına Raman ölçümleri de gerçekleştirdi. **Şekil 4.3.9** (b)'de görülen Raman spektrumunda 300 ve 400°C'de tavlanan örneklerde 287cm<sup>-1</sup> ve 338cm<sup>-1</sup> de CZTS fazına ait Raman pikleri gözlemlendi. Ayrıca yaklaşık 368cm<sup>-1</sup> de görülen ve CZTS fazına ait olan uzantı (shoulder) da belirlendi. Bu iki ölçüm sonuçları kaplanan filmlerin tek-faz CZTS yapısında olduğunu ortaya koymuştur.



**Şekil 4.3.9:** 3P üretimine ait farklı sıcaklıklarda tavlanan CZTS ince filmlerin (a) XRD desenleri ve (b) Raman spektrumları

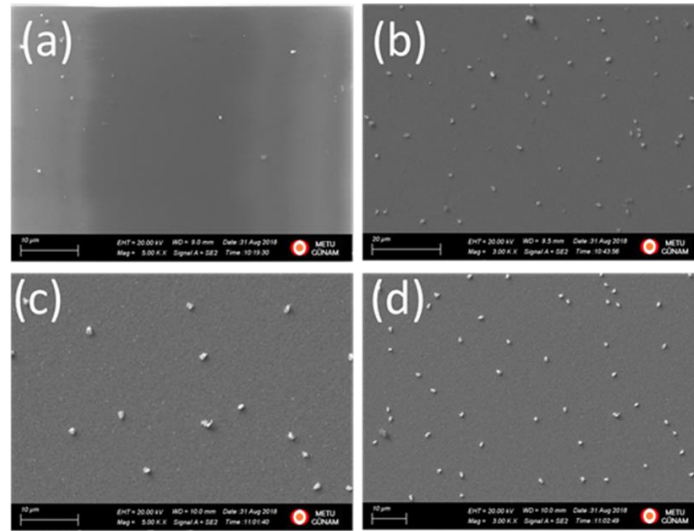
**Tablo 4.3.3** 3P üretimine ait filmlerin tavlama (Annl.) sıcaklığına bağlı olarak EDS ölçüm sonuçları

Örnekler	Cu (at%)	Zn (at%)	Sn (at%)	S (at%)
Asgrown	27.7	18.7	13.7	39.9
Annl.200°C	27.0	15.5	11.8	45.7
Annl.300°C	26.5	14.8	13.5	45.2
Annl.400°C	27.1	15.7	12.7	44.5

Filmlerin elemental içerikleri EDS ölçümleri sonucu belirlendi ve Cu-zengini bir içerikte oldukları tespit edildi (**Tablo 4.3.3**). Isıl işlem görmeyen filmde Zn fazlalığı olmasına karşın, tavlama işlemi uygulandıkça Zn oranı nisbeten istenen içerik oranına yaklaşmıştır. Tavlama sıcaklığın değişimine bağlı olarak saptanan içerik element oranlarındaki değişiklik amorf yapıdan çokli-kristal yapıya geçişte

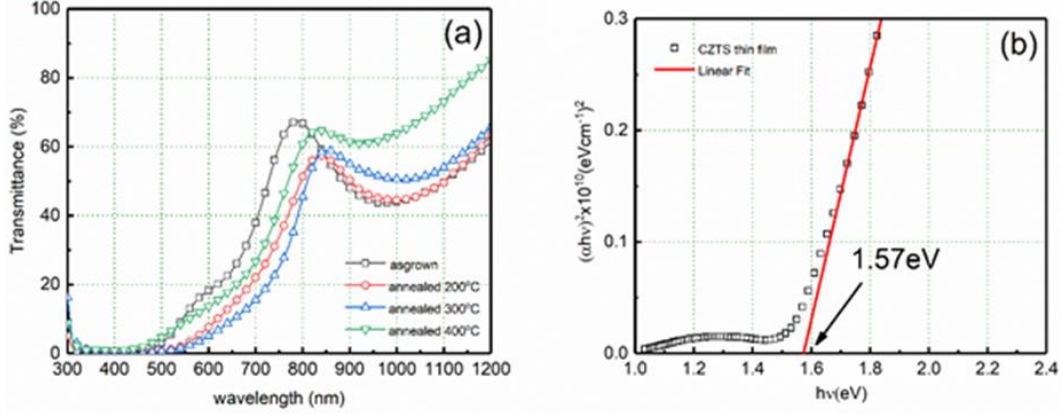
önceden amorf matriksinde oluşmuş ve çeşitli ikincil fazlara ait olan küçük yapıdaki kristal taneciklerin sıcaklık artışıyla beraber CZTS yapısını oluşturmak adına bozunması esnasında açıkta kalan bazı içerik elementlerin yüzeye difüzyonuna bağlanabilir. **Şekil 4.3.10**'da sunulan SEM görüntüleri bu yorumu destekler niteliktedir. Film yüzeyleri yoğun bir yapıya sahip olmalarına karşın yüzeyde bazı bölgelerde farklı büyüklüklerde topaklanmalar görülmektedir. Bu topaklanmalar hacimden yüzeye doğru segregasyon olan bazı elementlerin oluşturduğu yüzey fazlarına ait olma olasılığı yüksektir. Filmlerin içerik olarak bakır zengini olması ve bakırın CZTS yapısında sahip gevşek bağlardan kaynaklı olarak yüksek bir hareketliliğe sahip olması bu yüzey fazların Cu-tabanlı ikincil fazlara ait olma olasılığını artırmaktadır.

Tavlama işlemi (as-grown) ve 200-400 °C sıcaklık aralığında tavlama işlemi yapılmış filmlerin dalga boyuna göre optik geçirgenliği **Şekil 4.3.11**'de verilmiştir. Aynı şekilde verilen çizimden de görülebileceği gibi soğurma katsayısı-foton enerjisi ilişkisinden faydalanılarak 300 °C de tavlama işlemi yapılmış CZTS filmleri için yasak enerji bant aralığı hesaplandı ve bu değerin 1.57eV olduğu saptandı. Daha önce de ifade edildiği gibi hesaplanan bu değer literatürde bu bileşik için rapor edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Bir önceki kısımlarda 250 nm ve 450 nm kalınlıktaki örnekler için bu değerler sırasıyla 1.45 eV ve 1.51 eV olarak hesaplanmıştı. Bu da içerik olarak Zn/Sn oranı arttıkça bant aralığının genişlediğini açıkça ortaya koymaktadır. Benzer sonuçlar literatürdeki çeşitli çalışmalarda da rapor edilmiştir (Daranfed et al., 2012).

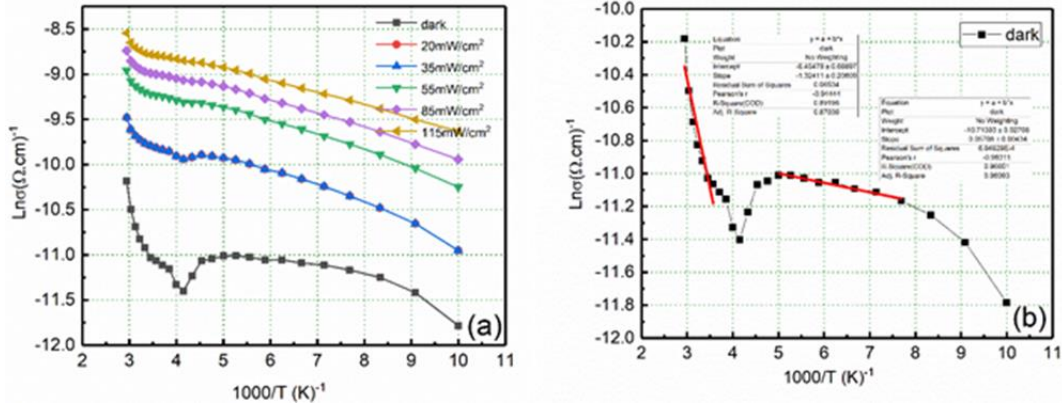


**Şekil 4.3.10:** 3P üretimine ait (a) tavlama işlemi görmemiş (as-grown), (b)200 °C'de tavlama işlemi yapılmış, (c) 300 °C'de tavlama işlemi yapılmış ve (d) 400 °C'de tavlama işlemi yapılmış CZTS ince filmleri için kaydedilen SEM görüntüleri.

Yaklaşık 700 nm kalınlıkta olan CZTS filminin 100-340 K arası farklı ışık şiddetleri altındaki iletkenlik ölçümlerinin sonucu **Şekil 4.3.12**'de sunulmuştur. Açıkça görülebileceği gibi filmlerin ışığa yüksek derecede tepkisi sözkonusudur. Aynı şeklin (b) kısmında sunulan karanlıkta ölçülen iletkenlik-sıcaklık ilişkisinden faydalanarak daha önceki filmlerde olduğu gibi düşük ve yüksek sıcaklıklarda ortaya çıkan lineer bölgelerin eğimlerinden mevcut akım mekanizmalarının aktivasyon enerjileri sırasıyla 4 ve 113 meV olarak hesaplandı.



**Şekil 4.3.11:** 3P üretimine ait (a) CZTS filmlerin dalgaboyuna göre geçirgenlik spektrumu ve (b) 300 °C'de ısıl işlem görmüş filmin yasak bant aralığının tespiti.



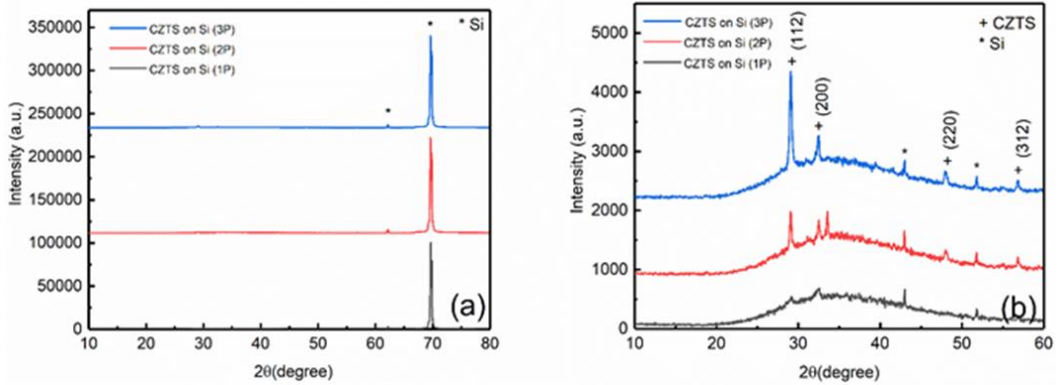
**Şekil 4.3.12:** 3P üretimine ait 300 °C'de tavlanan CZTS ince filmin (a) fotoiletkenliğin sıcaklık ve ışık şiddetine göre değişimi, (b) karanlıkta ölçülen sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimi.

Filmlerin p-tipi karakterde olduğu bilindiği için CZTS yapısında bunu belirleyen 2-tip nokta-kusur kökenli alıcı-enerji seviyesinden bahsedebiliriz. Genellikle  $V_{\text{Cu}}$  kusurlarının neden olduğu alıcı-seviyelerin aktivasyon enerji değerleri son derece düşüktür. Dolayısıyla düşük sıcaklık bölgesi için hesaplanan 4 meV'lik enerji seviyesinin  $V_{\text{Cu}}$ 'ya ait olduğunu söyleyebiliriz. Öte yandan yüksek sıcaklık bölgesi için hesaplanan 110 meV değeri  $\text{Cu}_{\text{Zn}}$  kusur kaynaklı alıcı seviyesi için literatürde bildirilen 110 meV'lik değerle hemen hemen aynıdır. Bu da CZTS yapısında hem

bakır-boşlukları hem de Cu'nun Zn'nin yerine geçmesi nedeniyle oluşan kusurlar kaynaklı alıcı seviyelerin birlikte var olduğunu açıkça ortaya koymaktadır.

### ***Si Alttaşlar Üzerine Kaplanan CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu***

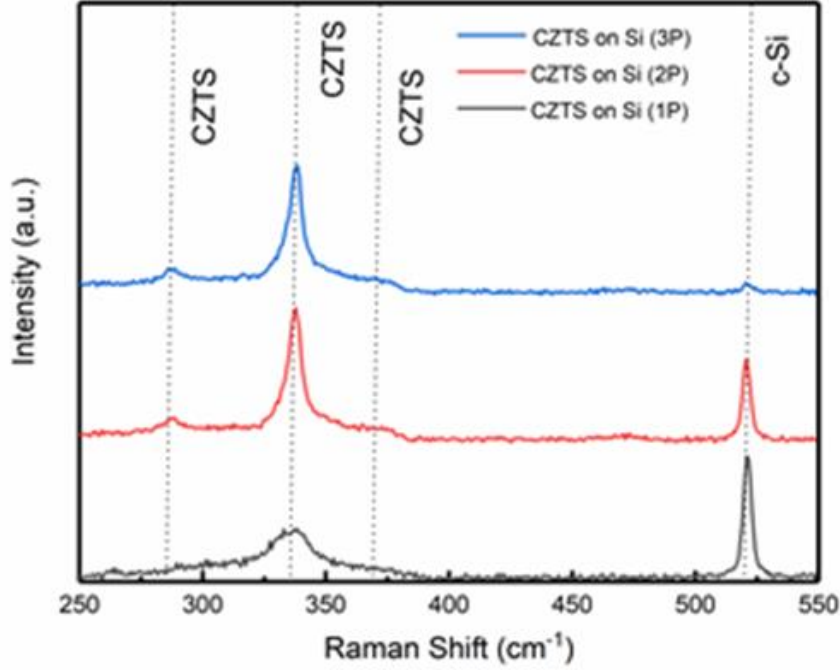
Cam alttaşlar üzerine aynı üretim parametreleri ile üç farklı kalınlıkta büyütülen CZTS ince filmlerinin karakterizasyonu sonucu genelde en iyi tavlama sıcaklığının 300°C olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu özelliklerin, silisyum (Si) alttaşlar üzerinde değişimini gözlemlemek için, belirtilen tüm üretim denemelerinde (1P, 2P ve 3P) Si alttaşlar da alttaş olarak yerleştirilmiştir. 1P, 2P, ve 3P üretimlerinde Si üzerine CZTS ince filmi büyütülen örnekler aynı şekilde N<sub>2</sub> gazı altında yarım saat 300 °C'de tavlandı. Bu numunelerin yapısal özelliklerinin yanı sıra optik ve elektriksel özellikleri incelendi. **Şekil 4.3.13**'de Si üzerine farklı kalınlıklarda büyütülen CZTS filmlerinin XRD desenleri sunulmuştur.



**Şekil 4.3.13:** 1P, 2P ve 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlere ait kaydedilen XRD desenleri.

**Şekil 4.3.13** (a)'da görüldüğü gibi Si alttaşın tercihli yönelimi oldukça yüksek olduğu için, CZTS filmlerinin XRD spektrumu ayırd edilememektedir. Bu yüzden **Şekil 4.3.13** (b)'de numunelerin XRD desenleri 10-60° arasında verildi. Buradan, Si alttaş üzerine büyüyen CZTS filmlerin XRD desenleri ile cam alttaş üzerine büyüyen CZTS filmlerinin XRD desenleri ile benzer olduğu görüldü. Silisyum alttaş üzerine büyüyen CZTS filmlerinin Raman spektrumları ise **Şekil 4.3.14**'de görülmektedir. Raman spektroskopisinde lazerin dalga boyuna bağlı olarak malzemenin içine yayılma derinliğini göze alırsak, beklenildiği gibi en kalın olan 3P üretimine ait CZTS filmde kristal Si'nin 521cm<sup>-1</sup> de görülen Raman piki sinyalinin oldukça az olarak görüldü. Kalınlık olarak daha ince olan 1P ve 2P

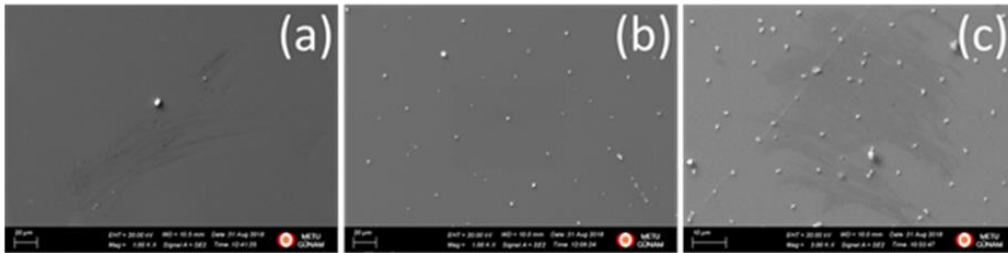
üretimine ait CZTS filmlerinde ise  $521\text{cm}^{-1}$  de merkezlenen Kristal Si Raman piki belirgin olarak gözlemlendi.



**Şekil 4.3.14:** (a) 1P, (b) 2P ve (c) 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlere ait Raman spektrumları.

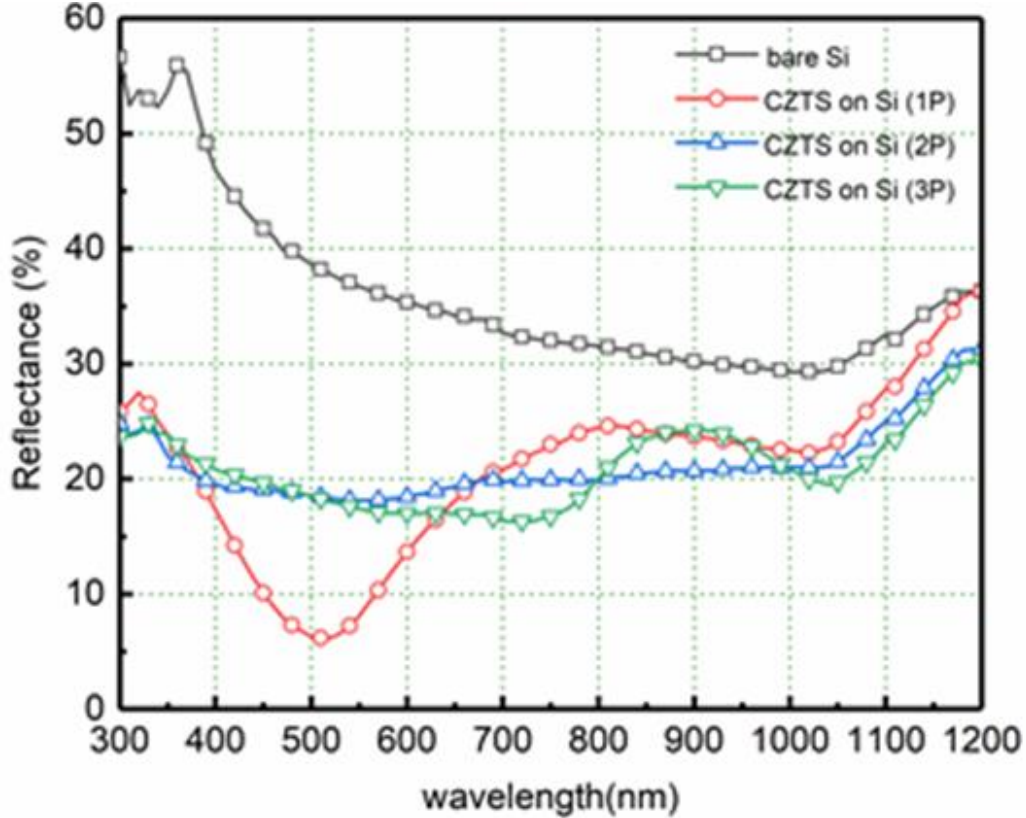
CZTS fazına ait Raman pikleri ise tüm filmlerde cam alttaş üzerine büyüyen filmlerde olduğu gibi gözlemlendi (**Şekil 4.3.14**). Bu sonuçlar tek faz kesterit CZTS fazın Si alttaşlar üzerine de başarılı bir şekilde oluşturulduğunu ortaya koymaktadır.

**Şekil 4.3.15**'te CZTS/Si filmlerine ait kaydedilen SEM görüntüleri sunulmuştur. Yüzey görüntülerinden de görüldüğü gibi, film üzerinde bazı bölgelerde cam alttaş üzerine büyüyen filmlerde olduğu gibi topaklanmalar (agglomeration) mevcuttur. Bunların nedeni cam alttaşlar üzerine büyütülen filmler için ifade edilmişti. Kalınlık artıkça bu topaklanmalarının yoğunluğunda arttığı görülmektedir.



**Şekil 4.3.15:** (a) 1P, (b) 2P ve (c) 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlere ait kaydedilen SEM görüntüleri.

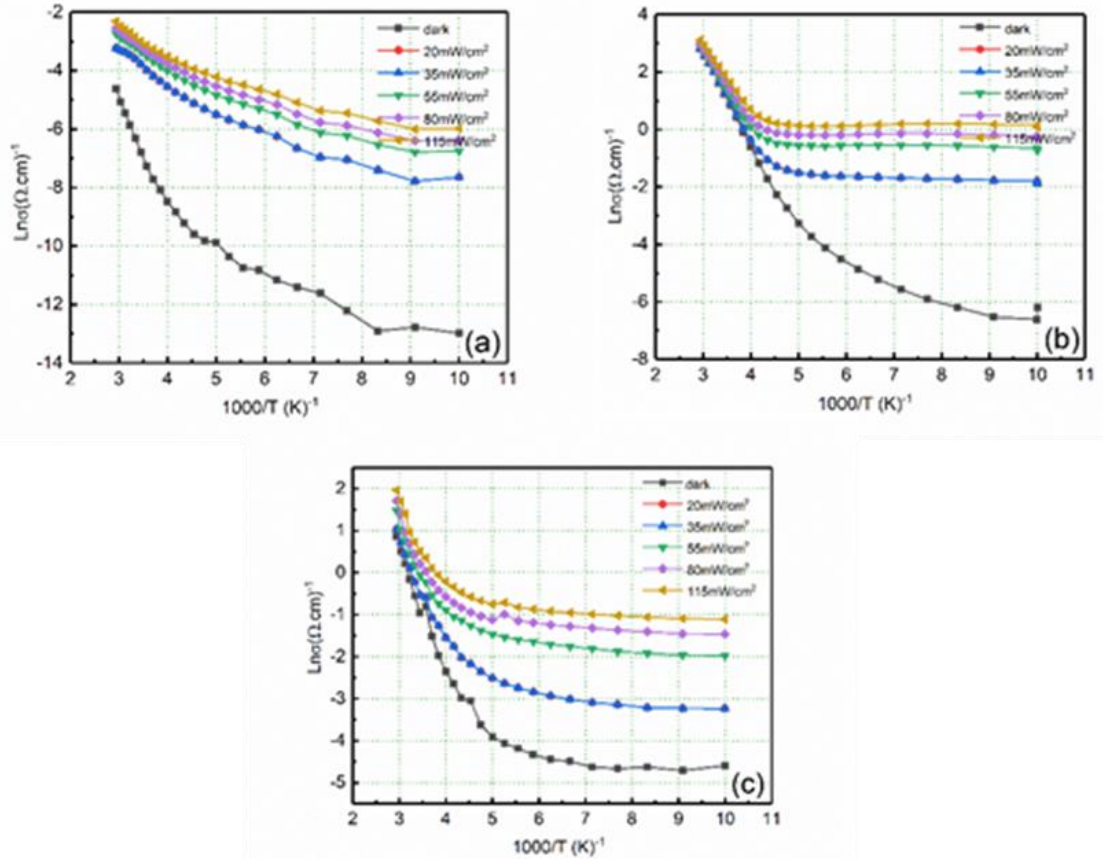
Silisyum alttaş üzerine büyüyen ince filmlerin optik özelliklerini incelemek için, dalgaboyuna bağlı yansımaya ölçümü yapıldı. **Şekil 4.3.16**'da görüldüğü gibi, hiç işlem görmemiş Si alttaşın (bare Si) yansımaları yüzde 30-40 aralığında değişmekte iken, üzerine CZTS filmi büyüyen alttaşların yansımaları değerlerinin yüzde 10-20 civarına düştüğü gözlemlendi. Yüzeyde yeralan topakların yoğunluğuna bağlı olarak yansımaların şekide sergilendiği gibi örnekten örneğe değişimi beklemek gayet mantıklı bir istek olur.



**Şekil 4.3.16:** Farklı kalınlıklardaki CZTS/Si filmlerin dalga boyuna göre yansımaya spektrumları.

Silisyum üzerine büyüyen CZTS filmlerinin sıcaklığa bağlı karanlıkta ve farklı ışık şiddetleri altında iletkenlik ölçümlerinin sonuçları **Şekil 4.3.17**'de sunulmuştur. Grafiklerde açıkça görülebileceği gibi CZTS kalınlığı arttıkça iletkenlik artmaktadır. Dolayısıyla ışık altındaki iletkenlik değişimi direnci daha yüksek olan 1P'de en yüksek derece görmek gayet mantıklı bir sonuçtur. Her 3 kalınlıktaki CZTS filmleri için de son derece yüksek bir foto-iletkenlik olduğu görülmektedir. Bu da Si/CZTS yapısında oluşturulacak olan p-n heteroeklem tabanlı güneş hücrelerinde fotovoltaik etkinin gözlemlenmesi noktasında bizleri umutlandırmıştır.

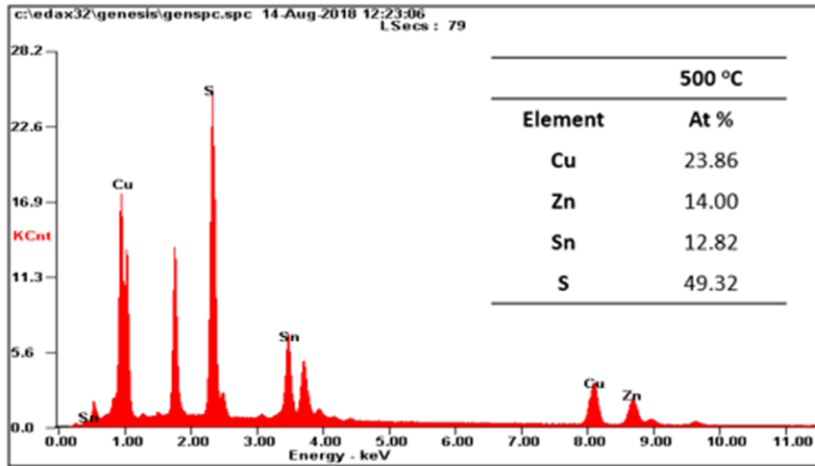




**Şekil 4.3.17:** (a) 1P, (b) 2P ve (c) 3P üretimine ait Si alttaş üzerine kaplanan CZTS ince filmlerin fotoiletkenliklerinin sıcaklığa ve ışık şiddetine bağımlı değişimi.

#### 4.3.2 Cu-Fakiri ve Zn-Zengini İçerikte Üretilen CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Bridgman yöntemi ile büyütülen ve kristal kısmında da sonuçları verilen bakır yönünden fakir CZTS kristalinden alınan bir parça, kaynak olarak kullanılarak elektron demeti (e-beam) yöntemi ile cam alttaşlar üzerine kaplandı. Kaplama parametreleri  $5 \times 10^{-6}$  Torr ve 0.2 A/s olarak belirlendi. Kaplanacak film kalınlığı anlık olarak kalınlık monitörden (Infico quartz thickness monitor) takip edildi. Kaplama işlemi bittikten sonra kaplanan filmlerin kalınlığı Dektak profilometre ile ölçülerek 600 nm olarak tespit edildi. Kaplanan CZTS ince filmlerin üzerinde tavlama etkisini araştırmak için filmler ısıtma işlemine tabii tutuldu. CZTS ince filmler 250-500 °C sıcaklık aralığında  $N_2$  altında yarım saat boyunca tavlandı. **Şekil 4.3.18**'de 600 nm kalınlığındaki CZTS filmlerin, 500 °C'de yarım saat ısıtma işlemi uygulandıktan sonraki elementel analiz (EDS) değerleri verilmiştir. *Bu film için kaynak olarak Cu yönünden fakir kristal kullanılmıştı. Raporun kristal kısmında sunulduğu gibi elde edilen kristalin içerik element oranları Cu, Zn, Sn ve S için sırasıyla %24.30, %12.62, %12.06 ve % 51.01 olarak ölçülmüştü.* Tabloya bakıldığında bu kristalden alınan bir miktar tozun e-demeti yöntemiyle buharlaştırılması sonucu üretilen CZTS filmlerin kompozisyonunda da benzer oranların olduğu ve dolayısıyla Cu yönünden fakir bir içerikte olduğu görülmektedir. *Kaynak olarak kullanılan kristalin kompozisyonu ile alttaşlar üzerine kaplanan filmlerin kompozisyonlarının tutarlı olması, elektron demeti yönteminin öngörüldüğü şekilde başarısını açıkça ortaya koymaktadır.* Film 500 °C'de yarım saat tavlandıktan sonra Cu oranının atomik olarak % 23.86 olduğu görülmektedir (**Tablo 4.3.3**). Stokiyometrik olan bir kristalden alınan bir parça kaynak olarak kullanılıyorsa Cu oranının atomik olarak % 25 civarında olması beklenirdi.

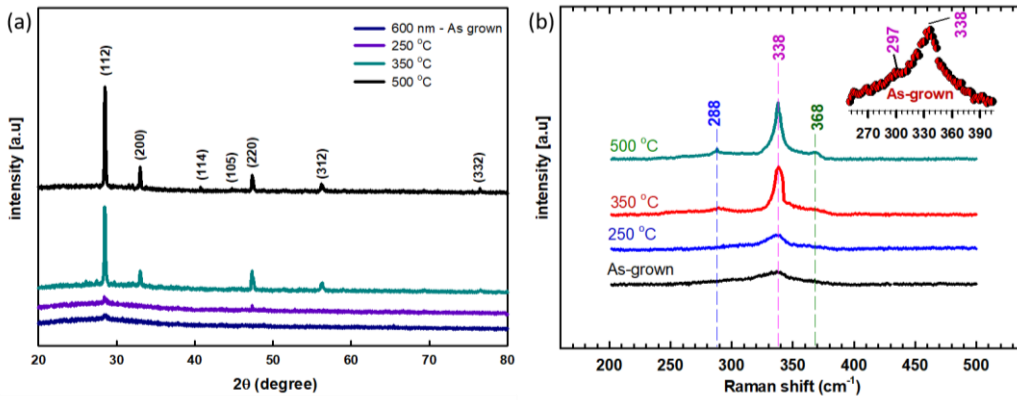


**Şekil 4.3.18:** Elektron-demeti yöntemiyle cam alttaşlar üzerine kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin EDS spektrumu ve atomik kompozisyon analizi.

**Tablo 4.3.4:** Farklı sıcaklıklarda tavllanmış CZTS filmleri için kaydedilen EDS sonuçları

Element (%)	Cu	Zn	Sn	S	Cu/(Zn+Sn)
As-grown	24.21	14.44	10.11	51.24	0.99
250 °C	24.08	14.38	10.69	50.85	0.96
350 °C	23.92	14.10	12.01	49.97	0.92
500 °C	23.86	14.00	12.82	49.32	0.89

Farklı sıcaklıklardaki tavlama işleminin filmin yapısına etkisini araştırmak için 600 nm kalınlığındaki CZTS filmlerin 20-80° aralığında XRD analizi yapıldı. **Şekil 4.3.19'**(a) da N<sub>2</sub> altında oda sıcaklığı ve 500 °C sıcaklıklarda yarım saat boyunca tavllanmış CZTS filmlerin XRD spektrumu verilmiştir.



**Şekil 4.3.19:** (a) Elektron demeti yöntemiyle kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin XRD spektrumları ve (b) kaydedilen Raman spektrumları.

Spektruma bakıldığında, hiç ısıtılmamış filmlerin amorf yapı sergilediği görülmektedir. 350 °C'de ise filmlerin artık polikristalen bir yapı sergilediği görülmektedir. Farklı sıcaklıklarda tavllanmış filmlerin kırınım pikleri ve 2θ değerleri **Tablo 4.3.5'**te verilmiştir. (112), (200), (114), (105), (220), (312) ve (332) kırınım piklerinin kesterit CZTS 026-0575 numaralı kart ile uyduğu görülmektedir. Sıcaklık artışı ile birlikte piklerin şiddetleri artmış, yarı maksimum genişliği (FWHM) ise azalmıştır. Yarı maksimum genişliğinin azalması, kristallik derecesinin ve tanecik boyutunun arttığını göstermektedir. 350 °C'de tavllanmış filmlerde (112) ana kırınım piki için yarı maksimum genişliği 0.41 iken 500 °C'de tavllanmış filmlerde ise 0.197 derece olarak ölçülmüştür yani bu durumda 500 °C'de tavllanmış filmler en büyük tanecik boyutuna sahip olmalıdır. Bunu göstermek için bu değerler kullanılarak, Scherrer formülü;

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$$

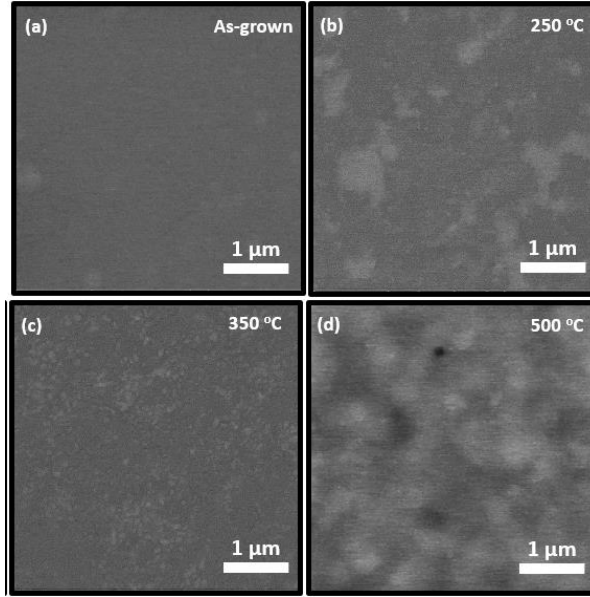
kullanılarak tanecik boyutu hesaplandı. Formülde  $\lambda$ , X-ray dalga boyu ( $\lambda=0,154056$  nm),  $\beta$  filmin kırınım pikinin yarı maksimum genişliği,  $\theta$  ise Bragg kırınım açısı değerinin ( $2\theta$ ) yarısıdır. Bu değerler yerine konduğunda, 350 °C'de tavllanmış filmler için ortalama tanecik boyutu 21nm, 500 °C'de tavllanmış filmler için ise yaklaşık olarak 44 nm olarak hesaplanmıştır. CZTS fazı oluşmadan, ikili ve üçlü fazların oluşma ihtimali yüksektir ve bu fazların yapısı CZTS yapısına çok benzediği için XRD spektrumunda da benzer değerlerde kırınım piki ortaya çıkmaktadır yani sadece XRD analizi ile bu fazları ayırt etmek imkansızdır. Bunun için XRD analizinin yanında Raman analizine de ihtiyaç duyulmaktadır. Raman spektrumu, kristalen örneklerin titreşimsel özellikleri hakkında bilgi sağlar ve bu nedenle ince filmlerde ikili ve üçlü fazların varlığını belirlemek için kullanılır. Literatürde CZTS için Raman pikleri 288, 338 ve 368  $\text{cm}^{-1}$  değerlerindedir (Li et al., 2014). **Şekil 4.3.19 (b)**'de 532 nm dalga boylu lazerle alınmış Raman spektrumuna bakıldığında, 338  $\text{cm}^{-1}$ 'de şiddetli bir pik ve bu pikin sağ ve sol kenarlarında yani 288 ve 368  $\text{cm}^{-1}$ 'de de iki zayıf pik görülmektedir. Bu pikler literatürdeki değerlerle bire bir örtüşmektedir. 338  $\text{cm}^{-1}$ 'de yer alan ana pik sülfür atomlarının titreşimlerinden meydana gelmektedir (Fernandes et al., 2011). Raman analizi ile ortaya çıkan bu üç pik CZTS fazının göstergesidir. Sonuçlara göre 500 °C tavlama sıcaklığı için film içerisinde ikincil ve üçüncül fazlara rastlanmamıştır. Sadece ısıtılmamış örnekte CTS ( $\text{Cu}_2\text{SnS}_3$ ) fazına rastlanmakta. Bu faz da tavlama sıcaklığının artırılmasıyla kaybolduğu **Şekil 4.3.19 (b)**'de açıkça görülmektedir.

**Tablo 4.3.5** CZTS ince filmlerin XRD analizi sonucu elde edilen kırınım pikleriyle, veri tabanında bulunan 026-0575 numaralı kartta belirtilen kırınım piklerinin  $2\theta$  değerlerinin karşılaştırılması.

Örnek	Miller İndisleri						
	(112)	(200)	(114)	(105)	(220)	(312)	(332)
<b>Kart No: 026-0575</b>	28.53	32.99	40.76	44.99	47.33	56.17	76.44
<b>As-grown</b>	28.44	-----	-----	-----	-----	-----	-----
<b>250 °C</b>	28.46	-----	-----	-----	47.30	-----	-----
<b>350 °C</b>	28.48	33.00	-----	-----	47.30	56.14	76.40
<b>500 °C</b>	28.52	33.02	40.74	44.86	47.32	56.16	76.42

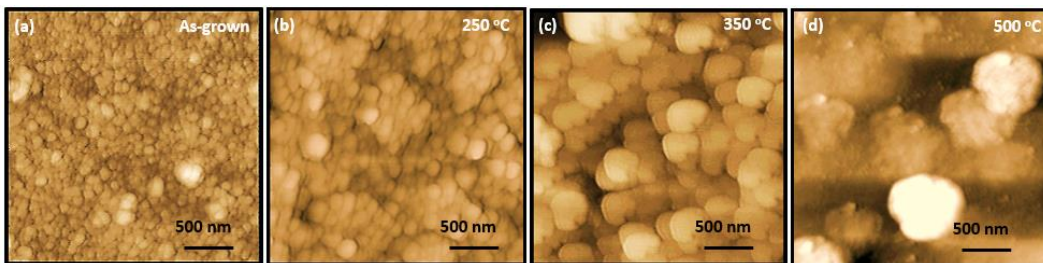
CZTS ince filmlerin yapısal analizi tamamlandıktan sonra morfolojik özellikleri incelenmeye başlandı.  $\text{N}_2$  atmosferi altında, 250 °C, 350 °C ve 500 °C'de 30 dakika bekletilerek ısıtılma işlemi uygulanmış ve uygulanmamış, cam alttaşlar üzerine kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin morfolojik özellikleri SEM ve AFM yardımıyla incelenmiştir. Isıtılma işleminin, CZTS filmlerin morfolojisi üzerinde de

çok büyük etkisi olduğu açıktır. **Şekil 4.3.20** ısıtılma işlemi uygulanmış ve uygulanmamış filmlerin kuşbakışı SEM görüntülerini göstermektedir.



**Şekil 4.3.20:** (a) ısıtılmamış (as-grown), (b) 250 °C’de, (c) 350 °C’de ve (d) 500 °C’ de ısıtılmış 600 nm kalınlığındaki CZTS filmlerin SEM görüntüleri.

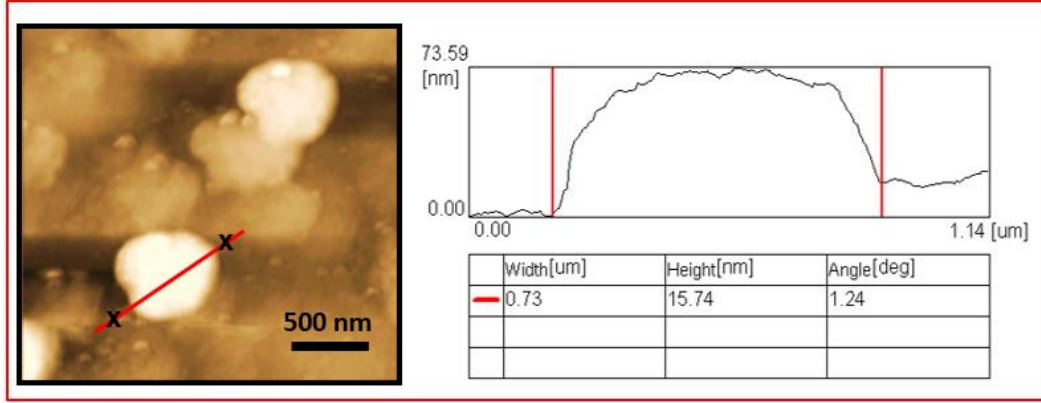
Filmlerin boşluksuz bir şekilde yüzeye kaplandığı ve ısıtılma işlemiyle beraber özellikle de 500 °C’ de ısıtılmış filmlerde, topaklanmanın olduğu gözlenmiştir. **Şekil 4.3.21** ise, ısıtılmış ve ısıtılmamış filmlerin tapping (dinamik) moda alınmış 2 boyutlu AFM görüntülerini göstermektedir. ısıtılmış ve ısıtılmamış olmak üzere bütün AFM görüntüleri için tarama alanı 5µm x 5µm olmak üzere 25µm<sup>2</sup>’dir.



**Şekil 4.3.21:** (a) ısıtılmamış, (b) 250 °C’de, (c) 350 °C’de ve (d) 500 °C’ de ısıtılmış 600 nm kalınlığındaki CZTS filmlerin AFM görüntüleri.

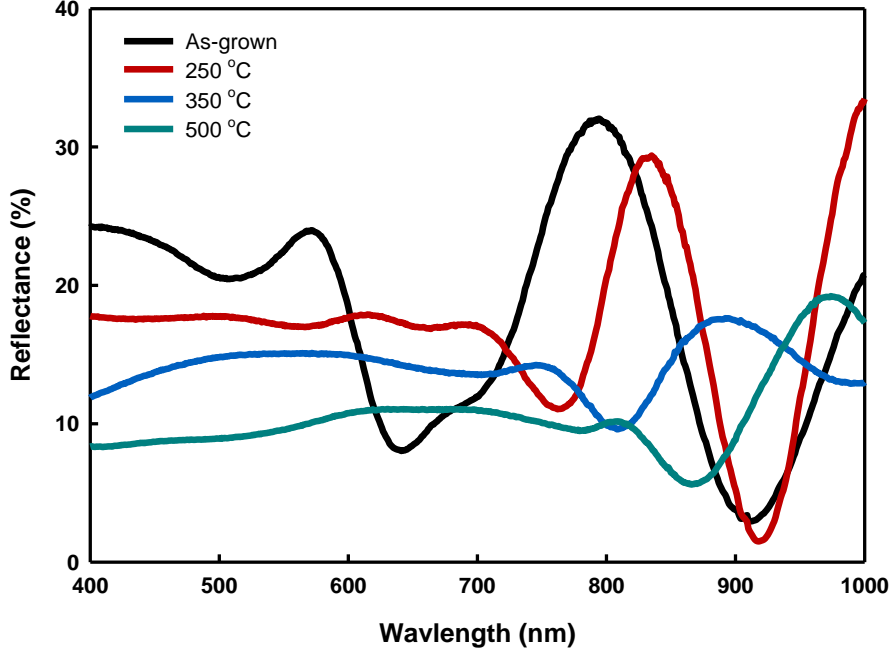
**Şekil 4.3.21 (a)**’daki hiç ısıtılmamış CZTS filmlerin morfolojilerine bakıldığında, çok küçük taneciklerden oluşan düzenli bir yüzey görüntüsü göze çarpmaktadır. Ortalama tanecik çapı 0.1µm, yüzey pürüzlülüğü ise 9.814 nm (RMS-root mean square) olarak ölçülmüştür. Düşük sıcaklıklarda kinetik enerji taneciklerin adacık şeklinde birleşmesi için yetersiz kalır (Rondiya et al., 2017). Bu nedenle ısıtılmamış filmlerde de yüzeydeki tanecik boyutunun küçük olması beklenen bir

durumdur. Tavlama sıcaklığı arttıkça kinetik enerji de difüzyon enerjisi de artacaktır (N.Preetha, 2017).

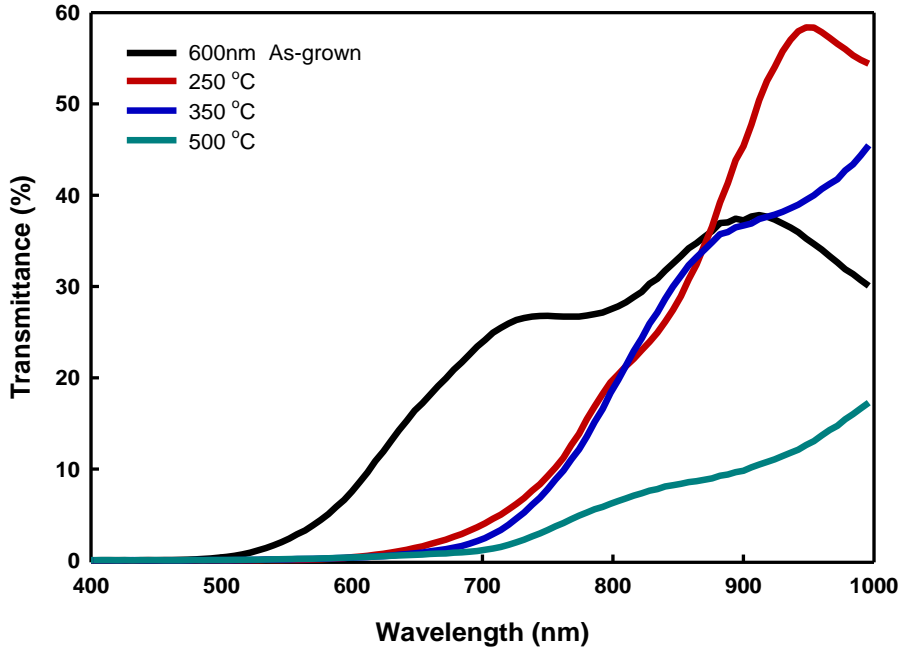


**Şekil 4.3.22:** 600 nm kalınlığında ve 500 °C'de ısıtılmış CZTS filmlerin tanecik boyut analizi.

Böylece yüzeydeki küçük taneciklerin de mobilitesi artar ve bir araya gelip topaklanmaya başlarlar. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen küçük adacıkların oluşumu yüzey pürüzlülüğünün de artmasına neden olmaktadır. 250 °C'de ısıtılan filmlere bakıldığında, tanecik boyutunun artmaya başladığı gözlenebilir. **Şekil 4.3.22'**de 500 °C'de ısıtılan filmlerin profil analizi verilmiştir. Hiç ısı işlem görmemiş filmlerde ölçülen 0.1 μm' lik tanecik boyutu, 500 °C'de ısıtılan filmlerde 0.73 μm olarak ölçülmektedir yani tavlama sıcaklığının artmaya devam etmesiyle tanecik boyutu ve oluşan topakların büyüklüğü de gitgide artmaktadır. Bu durum her ne kadar yüzeydeki taneciklerle ilgili olsa da XRD sonuçları ile de örtüşmektedir. XRD sonuçlarına göre, sıcaklık artışı ile FWHM değerlerinin azaldığı bu da yapıdaki tanecik boyutunda ve kristalleşme derecesinde bir artışın olduğunu bize göstermişti. Sıcaklık artışı ile yüzey pürüzlülüğüne bakıldığında ise, RMS değerlerinin 250 °C'de ısıtılan filmlerde 81.988 nm, 350 °C'de ısıtılan filmlerde 117.278 nm ve 500 °C'de ısıtılan filmlerde ise 278.296 nm olduğu görülmüştür. Elektron demeti yöntemiyle cam alttaşlar üzerine kaplanan 600 nm kalınlığındaki CZTS filmlerin optik özellikleri NKD-Spektrofotometre yardımıyla incelendi. **Şekil 4.3.23'**te ısı işlem görmüş ve görmemiş CZTS ince filmlerin 400-1000 nm dalga boyları arasındaki yansıtma, **Şekil 4.3.24'**te de geçirgenlik spektrumları verilmiştir. Yansıtma spektrumuna bakıldığında hiç ısıtılmamış filmler için görünür bölgede yansıtma değeri %30'larda çıkarken, filmler 500 °C'de tavlandığında bu değer % 10'lara kadar düştüğü gözlenebiliyor. Bu bulunan yansıtma değerleri literatürde de belirtilen değerler arasındadır (Touati et al., 2014). Isıl işlemin özellikle de morfolojiye nasıl etki ettiğini inceledik ve bu etkinin yansıtma değerlerine etkisi de çok büyük.



**Şekil 4.3.23:** Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış, cam üzerine kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin yansıtma spektrumu.



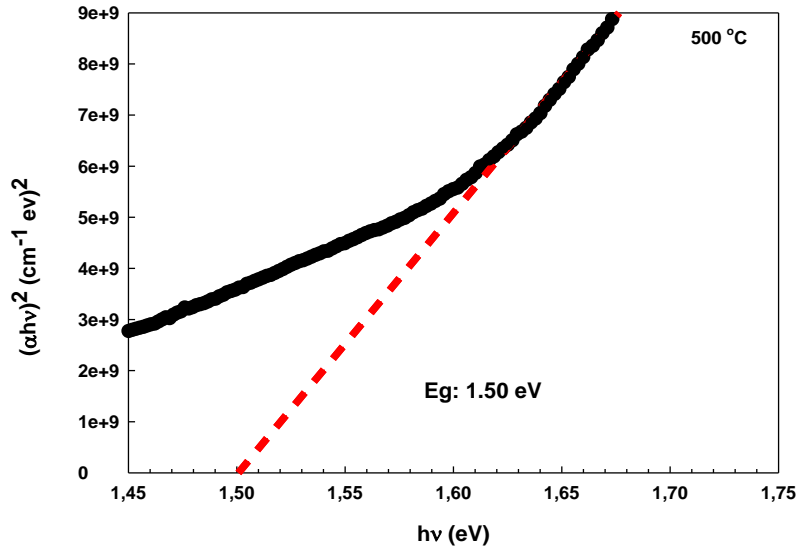
**Şekil 4.3.24 :** Isıl işlem uygulanmış ve uygulanmamış, cam üzerine kaplanmış 600 nm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin geçirgenlik spektrumu.

Geçirgenlik spektrumu incelendiğinde ise, hiç ısıl işlem görmemiş filmlerde geçirgenliğin % 40 civarında olduğu gözlenmektedir. 500 °C' nin geçirgenliği en düşük gibi görünse de cihazın spektrumu bu filmin geçirgenliğinin tamamını ölçmek için yetersiz kalmıştır. Isıl işlem sıcaklıkları arttıkça, spektrumda soğurum kenarlarının sağ tarafa yani büyük dalga boylarına doğru kaydığı görülmektedir.

Soğurum kenarlarının büyük dalga boylarına doğru kayması da band aralığının küçük enerji değerlerine doğru kaydığının göstergesidir. Enerji band aralığının azalması, tavlama sıcaklığının artmasıyla tanecik boyutunun artmasından ve tanecik sınırlarının (grain boundary) azalmasından kaynaklanabilir. CZTS ince filmlerin enerji band aralıkları 1.4-1.5 eV aralığında değişmektedir (Lin et al., 2016). CZTS filmlere ısıtılma işlemi uygulanmadan ve uygulandıktan sonra geçirme ve yansımaya ölçümleri yapılmıştır. Bu sonuçlar kullanılarak 500°C'ye ısıtılmış filmler için enerji band aralığı hesaplanmıştır. Bunun için ilk önce aşağıdaki formül kullanılarak soğurma katsayısı hesaplanır. Soğurma katsayısı  $\alpha$  şöyle hesaplanır (Touati et al., 2014);

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

Bu formülde  $d$  filmin kalınlığını,  $T$  geçirgenliğini ve  $R$  de yansımaya değerlerini vermektedir. Soğurma katsayılarını hesapladıktan sonra, soğurma katsayılarına karşı foton enerji grafiği çizilir. Bu elde edilen eğri  $\alpha=0$  noktasında keşitirildiğinde bu malzemenin optik enerji band değerini verecektir. **Şekil 4.3.25**'te de gösterildiği gibi 500 °C'de tavlanan CZTS filmlerin enerji band aralığı 1.5 eV civarında çıkmaktadır ve bu literatürde de rapor edilen değerle oldukça uyumludur. Diğer tavlama sıcaklıkları için hesaplanan filmler **Tablo 4.3.6**'da sunulmuştur.

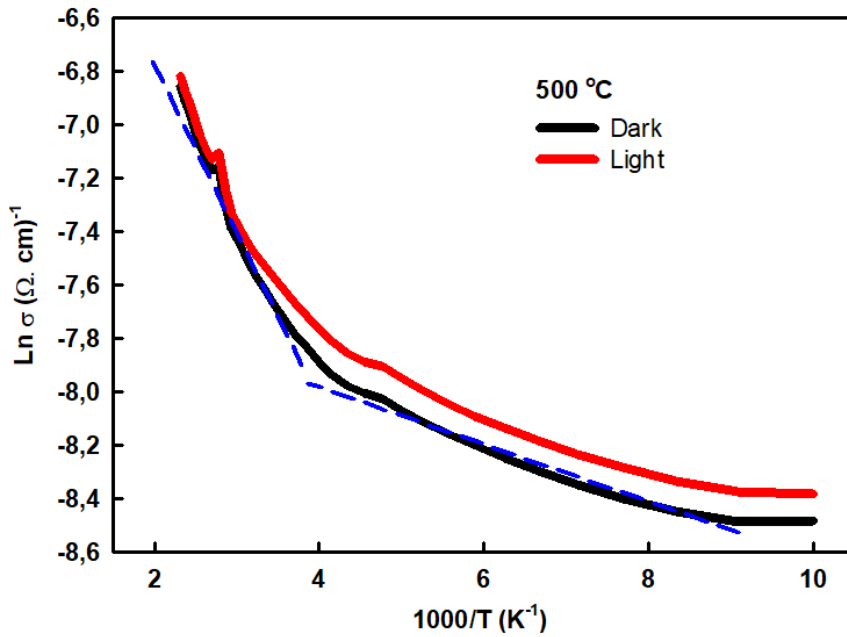


**Şekil 4.3.25:** 500 °C de tavlanan CZTS filmlerin enerji band aralığını gösteren  $(\alpha hv)^2/hv$  foton enerjisi grafiği.



**Tablo 4.3.6** Farklı sıcaklıklarda tavlanan CZTS filmler için hesaplanan yasak bant enerji aralıkları (Band Gaps).

Örnek	Band Gap ( $E_g$ )
As-grown	1.76 eV
250 °C	1.67 eV
350 °C	1.61 eV
500 °C	1.50 eV

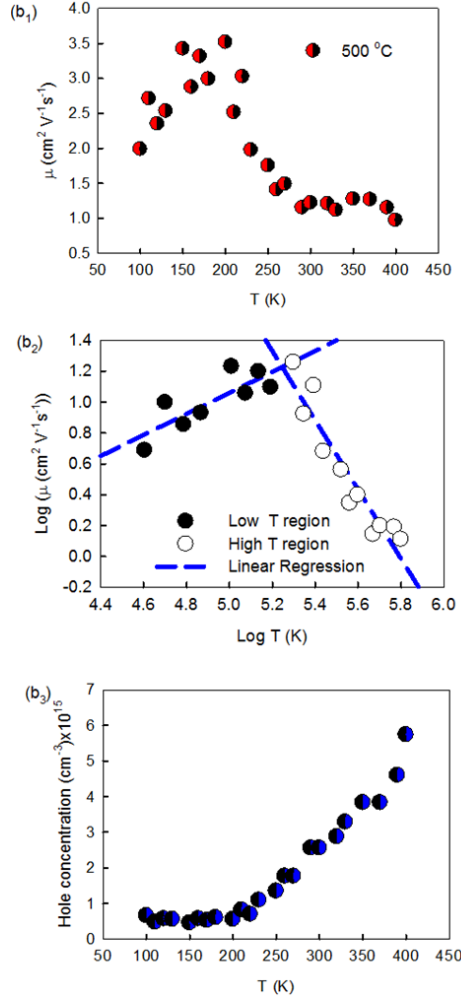


**Şekil 4.3.26:** Karanlıkta (dark) ve bir halojen lambanın sağladığı yaklaşık 50 mW/cm<sup>2</sup>lik bir aydınlatma şiddeti (light) altında 100-400 K sıcaklık aralığında elde edilen iletkenlik ( $\sigma$ )-sıcaklık ( $1000/T$ ) değişimi.

600 nm kalınlığında üretilen CZTS ince filmlerin sahip olduğu elektriksel özellikleri ortaya koymak adına hem karanlıkta hem de bir halojen lambanın sağladığı yaklaşık 50 mW/cm<sup>2</sup>lik bir aydınlatma şiddeti altında 100-400 K sıcaklık aralığında iletkenlik ölçümleri alındı. Elde edilen değişim **Şekil 4.3.26**'da gösterilmiştir. Karanlıkta ölçülen değişimden de açıkça görülebileceği gibi sıcaklık artışıyla beraber iletkenlikte de bir artış söz konusudur. Bu davranış materyalin yarı-iletken karakterde olduğunu ortaya koymaktadır.  $\text{Ln}\sigma$  - $1000/T$  değişimi şekilden de açıkça görülebileceği gibi biri düşük sıcaklık (120-230 K) diğeri ise

yüksek sıcaklık aralıklarında (300-430 K) olmak üzere iki lineer bölge ortaya koymaktadır. Raporun önceki bölümlerinde de belirtildiği üzere bu bölgelerin varlığı farklı sıcaklıklarda aktive olan iki tür akım mekanizmasının varlığına işaret etmektedir. Bu akım mekanizmalarına ait aktivasyon enerjileri (120-230 K) ve (300-430 K) sıcaklık aralıkları için sırasıyla ( $E_{a1}=12$  meV) ve ( $E_{a2}=60$  meV) olarak hesaplandı. Hot-probe yöntemiyle ölçümü yapılan örneğin p-tipi karakterde olduğu önceden belirlenmişti. Dolayısıyla, aktivasyon enerjileri hesaplanan enerji seviyelerinin alıcı durumlara (acceptor states) ait oldukları ortaya çıkmaktadır. Her 2 sıcaklık bölgesi için hesaplanan düşük aktivasyon değerli (10-60 meV) enerji seviyeleri literatürde genellikle  $V_{Cu}$  nokta kusurları kökenli alıcı enerji seviyeleri olarak belirlenmiştir. Üretilen bileşiğin içerik element yüzde oranlarına göre bazı durumlarda  $Cu_{Zn}$  ya da  $V_{Cu}$  baskın olarak bulunabiliyor. Bu çalışma kapsamında üretilen CZTS filmlerinin Cu-fakiri olması  $V_{Cu}$  seviyelerin oluşumuna neden olmuş olabilir. Aynı örneğin bir halojen lambanın sağladığı yaklaşık  $50 \text{ mW/cm}^2$ lik bir aydınlatma şiddeti altındaki fotoiletkenliğine bakıldığında cam alttaş üzerine kaplanan CZTS filmlerin görünür ışığa çalışılan bütün sıcaklık aralığı boyunca bir tepkisinin olduğu açıkça görülmektedir. Oda sıcaklığında karanlıkta ölçülen öz direnç değeri yaklaşık  $\sim 2 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  olarak hesaplanırken ışık altında ölçüldüğünde bu değer yaklaşık  $\sim 1.8 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}$  olarak bulunmuştur. Bu değişim CZTS filmlerin ışığa olan tepkisini açık bir şekilde ortaya koymaktadır.

Sıcaklık bağımlı iletkenlik ölçümleri yanı sıra aynı örnekler için sıcaklık bağımlı (100-400 K) Hall ölçümleri de gerçekleştirilerek iletkenliği belirleyen iki önemli parametre olan mobilite ve deşik konsantrasyonun sıcaklıkla beraber nasıl değiştiği ortaya konuldu. Belirtilen sıcaklık aralığı için gerçekleştirilen Hall ölçümleri sonucu elde edilen mobilite-sıcaklık ve deşik-konsantrasyonu-sıcaklık değişimleri sırasıyla **Şekil 4.3.27** ( $b_1$ - $b_2$ ) ve **Şekil 4.3.27** ( $b_3$ )'de sunulmuştur. Burda sadece en iyi parametrelerin sağlandığı  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de tavlanan CZTS ince filmi için sonuçlar aktarılmıştır.



**Şekil 4.3.27:**100-400 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilen Hall ölçümleri sonucunda elde edilen (b<sub>1</sub>-b<sub>2</sub>) sıcaklık bağımlı mobilite ( $\mu$ ) ve (b<sub>3</sub>) sıcaklık bağımlı deşik (hole) konsantrasyonu değişimleri.

Oda sıcaklığı için deşik konsantrasyonu ve mobilite sırasıyla  $2.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$  ve  $1.22 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  olarak hesaplanmıştır. Proje önerisinde detaylı olarak sunulduğu gibi CZTS için deşik (hole) konsantrasyonun çoğunlukla  $10^{16}$ - $10^{18} \text{ cm}^{-3}$  aralığında olduğu (Liu et al., 2010, Scragg et al., 2008), fakat zaman zaman bu aralıktan sapan farklı bir çok değerin de olduğu literatürde bildirilmiştir (Rajeshmon et al., 2011, Tanaka et al., 2005). Ayrıca literatürde gerçekleştirilen bir çok Hall ölçümleri sonucu CZTS bileşiğın  $0.1$ - $30 \text{ cm}^2.\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  aralığında mobilite değerleri alabildiği görülmüştür (Ito and Nakazawa, 1988). Dolayısıyla literatürle karşılaştırıldığında ölçmüş olduğumuz değerler rapor edilen değerlerle uyumlu olduğu görülmektedir. Ayrıca **Şekil 4.3.27** (b<sub>2</sub>)'de sunulan  $\text{Log}(\mu)$ -  $\text{Log}(T)$  değişimi kaplanan CZTS ince filmin teoride öngörüdüğü gibi düşük sıcaklık bölgesinde sıcaklık artışıyla beraber mobilitenin önce arttığı ve sonra bir değerde doyuma ulaştığı; yüksek sıcaklık bölgesi için ise sıcaklık artışıyla beraber ulaşılan yüksek doyum değerinden sistematik olarak düşmeye başladığı görülmektedir.

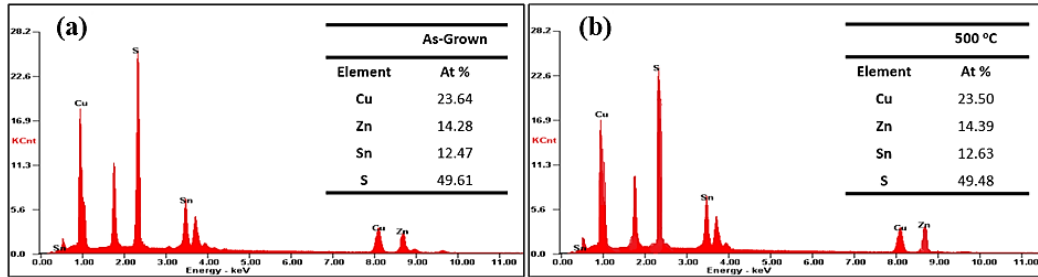


Bu davranış materyalde düşük sıcaklık bölgesinde kirlilik-kökenli (impurity-originated) saçılma mekanizmasının yüksek sıcaklık bölgesinde ise fonon-kökenli saçılma mekanizmasının baskın olduğunu ortaya koymaktadır. 300 K sıcaklığından sonra ise mobilitenin hemen heme sabit kaldığı gözlemlenmiştir.

Hall ölçümleri sonucunda deşik konsantrasyonu ve mobilite değerlerin beklenenden düşük olması bizi bunu iyileştirmeye yönelik ayrı bir çabaya sürüklemiştir. Bunun adına filmlerin kalınlık optimizasyonuna dayalı yeni örnekler hazırlanmıştır. Bütün sonuçlar değerlendirildiğinde 1 $\mu$ m kalınlıktaki CZTS filmlerin literatürde rapor edilen elektriksel parametrelerin ortalama değerinin üzerinde performanslar sergilediği bu çalışma kapsamında belirlenmiştir. *Dolayısıyla, bundan sonraki bölümde stokometrisini fazla değiştirmedn kalınlığı 1  $\mu$ m'ye çıkartılmış CZTS filmlerin karakterizasyon sonuçları aktarılacaktır.*

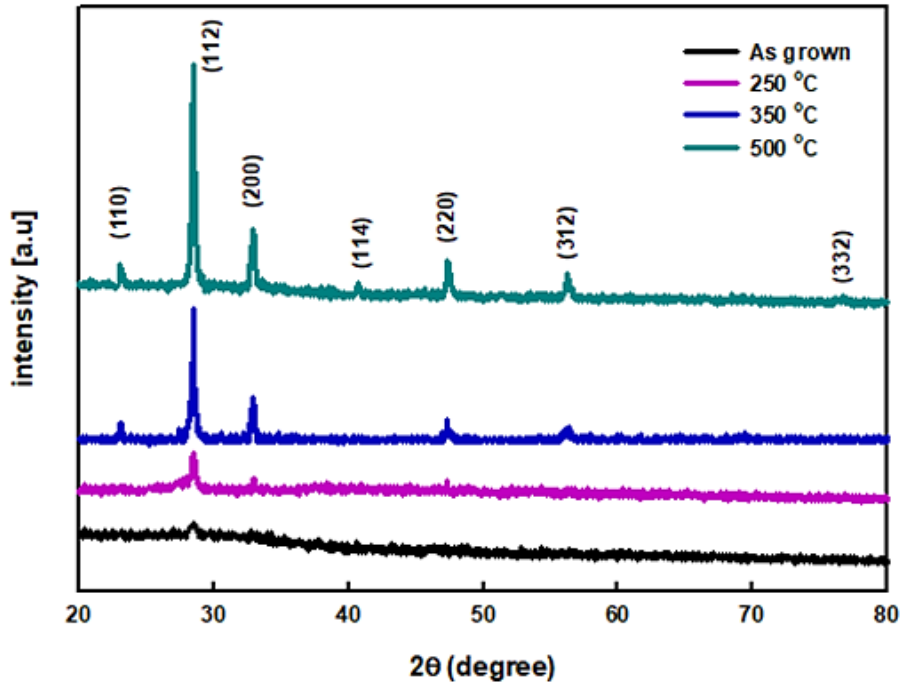
## 1 $\mu\text{m}$ Kalınlığında Cu-Fakiri ve Zn-Zengini İçerikte Üretilen CZTS İnce Filmlerin Karakterizasyonu

Daha önceki bölümlerde sonuçları verildiği gibi Bridgman yöntemi ile büyütülen Cu yönünden fakir, Zn yönünden zengin CZTS kristallerinden, elektron demeti yöntemi ile farklı kalınlıklarda CZTS ince filmler üretilmeye devam edildi. Elektron demeti ile cam üzerine kaplanan filmlerin kalınlıkları artırılarak yaklaşık  $1\mu\text{m}$  olacak şekilde ayarlandı. Her bir kaplama işlemi saniyede 0.2 A kaplanacak şekilde ve  $5 \times 10^{-6}$  Torr basınçta gerçekleştirildi. Filmlerin kalınlıkları laboratuvarımızdaki Dektak-150 profilometre yardımıyla ölçüldü. Cam yüzeyler üzerine CZTS ince filmler kaplandıktan sonra  $\text{N}_2$  altında farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabii tutuldu. Isıl işlemler, ince filmin doğasına bağlı olarak farklı sonuçları açığa çıkarabilir ve etkilerinin araştırılması da bu bağlamda çok önemlidir. **Şekil 4.3.28**'de  $500\text{ }^\circ\text{C}$ ' de ısıl işlem uygulanmış ve hiç ısıl işlem uygulanmamış CZTS filmlere ait EDS spektrumları ve elementel analiz sonuçları verilmiştir. Kaplamada kaynak malzeme olarak Cu yönünden fakir Zn yönünden zengin CZTS kristali kullanıldığı için bu elementel yapının elde edilen filmlerde de gözlemlenmesi beklenmektedir. Elektron demeti yöntemi ile kaplanmış  $1\mu\text{m}$  kalınlığındaki CZTS ince filmlerin kaplamadan sonra yani hiç ısıl işlem uygulanmadan kompozisyonuna bakılmış, sonuç olarak kaynak olarak kullanılan kristalin kompozisyonu ile büyük benzerlik gösterdiği görülmüştür. Stokiyometrik bir CZTS ince filmde, atomik olarak Cu'nun % 25, Sn ve Zn'nin % 12.5 ve S'nin % 50 olması gerekir. **Şekil 4.3.28 (a)**' ya bakıldığında ısıtılmamış CZTS ince filmlerde Cu'nun % 23.64 ve Zn'nin % 14.28 olduğu görülmektedir. Yani ısıtılmamış CZTS ince filmler Cu yönünden fakir ve Zn yönünden zengin bir kompozisyon sergilemektedir. Sülfürün ise % 49.61 olduğu görülmektedir. Cu/(Zn+Sn) oranı ise 0.88 olarak hesaplanmıştır.



**Şekil 4.3.28:** Cu yönünden fakir, Zn yönünden zengin CZTS kristali kaynak malzeme olarak kullanarak, cam yüzeyler üzerine elektron demeti yöntemi ile kaplanmış  $1\mu\text{m}$  kalınlığındaki (a) ısıtılmamış ve (b)  $\text{N}_2$  altında  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 'de yarım saat ısıtılmış CZTS filmlerin EDS spektrumu ve atomik elementel analizi.

Bunun yanında, CZTS ince filmler maksimum 500 °C' ye kadar ısıtılmış ve bu değerde ısıtılma işlemi uygulanan ince filmlerin de kompozisyonları incelenmiştir. Isıl işlem görmüş filmler **Şekil 4.3.28 (b)**' de olduğu gibi yine Cu yönünden fakir, Zn yönünden zengin kompozisyon sergilemeye devam ederken bakır ve sülfürün ısıtılma işlemiyle beraber bir miktar azaldığı gözlemlenmiştir. Kompozisyonları tespit edilen 1µm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin bu aşamadan sonra yapısal analizine geçildi. Hiç tavlama yapılmamış ve N<sub>2</sub> atmosferinde 250, 350, 500 °C sıcaklık değerlerinde yarım saat tavlama yapılmış filmler için XRD analizi gerçekleştirildi. Analiz sonucu **Şekil 4.3.29**'da verilen XRD spektrumunda açık bir şekilde görülmektedir. Elektron demeti yöntemi ile cam yüzeyine kaplanan CZTS filmlerin hiçbir ısıtılma işlemi görmediği zaman amorf yapı sergilediği görülmektedir. Daha önce gerçekleştirilen farklı kalınlıklardaki kaplamalarda da aynı sonucun elde edildiği önceki raporlarda da belirtilmiştir.



**Şekil 4.3.29:** 1µm kalınlığındaki CZTS filmlerin farklı tavlama sıcaklık değerlerindeki XRD spektrumu.

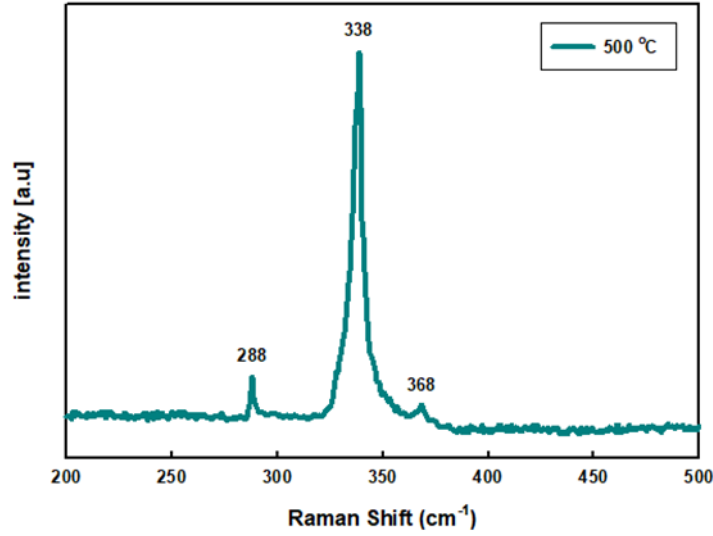
250 °C'deki ısıtılma işlemiyle beraber kırınım pikleri ortaya çıkmaya başlamış, 350 °C'deki ısıtılma işlemiyle amorf yapıdan polikristal yapıya geçiş yapılmıştır. CZTS ince filmlerin XRD spektrumuna bakıldığında ana kırınım pikinin (112) doğrultusunda ve 28.50° 2θ değerinde olduğu görülmektedir. 350 °C'de ısıtılma işlemi görmüş filmlerde ana kırınım pikinin yanında (110), (200), (220) ve (312) kırınım pikleri de tespit edilmektedir. 500 °C'de ısıtılma işlemi görmüş filmlerde ise bu kırınım piklerine (114) ve (332) kırınım pikleri de dahil olmaktadır. XRD spektrumunda ortaya çıkan bu kırınım piklerinin, kesterit CZTS 026-0575 numaralı kart ile uyduğu

görülmektedir. XRD kırınım piklerinin pozisyonlarının sıcaklıkla değişmediği, sabit  $2\theta$  değerlerinde kaldıkları görülmüştür. Bu 026-0575 numaralı kartın ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış filmlerin kırınım pikleri ve  $2\theta$  değerleri **Tablo 4.3.7**'de verilmiştir.

**Tablo 4.3.7** 026-0575 numaralı referans kartın ve farklı sıcaklıklarda tavllanmış CZTS filmlerin kırınım pikleri ve  $2\theta$  değerleri.

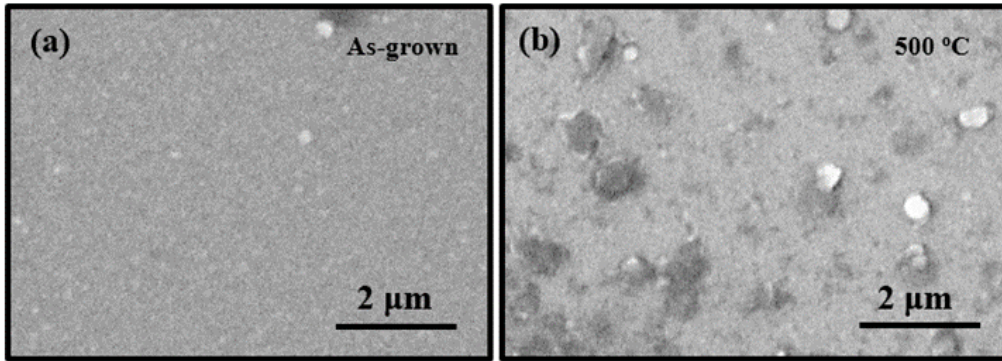
	(110)	(112)	(200)	(114)	(220)	(312)	(332)
<b>Card No:026-0575</b>	23.10	28.53	32.99	40.75	47.33	56.17	76.44
<b>As-grown</b>	-	28.50	32.96	-	-	-	-
<b>250 °C</b>	-	28.50	32.96	-	47.32	-	-
<b>350 °C</b>	23.10	28.50	32.96	-	47.32	56.18	-
<b>500 °C</b>	23.10	28.50	32.96	40.74	47.32	56.18	76.44

Isıl işleme beraber CZTS ince filmlerin kalitesi ve kristalitesinin arttığı görülmektedir. Artan tavlama sıcaklığı ile kristalitenin artması beklenen bir durumdur. Düşük sıcaklıklarda tavlama, sadece arayüz yapısında gevsemeye yol açar, örgüdeki kusurları gidermez veya taneciklerin iç yapısını değiştirmez. Bu nedenle de, düşük sıcaklıklarda tavllanmış ince filmlerin kristalliğinde belirgin bir değişiklik beklenmez (Sharma et al., 2007). Tavlama sıcaklığının giderek artması, filmde yer alan atomlara ekstra enerji verecek ve mobil hale gelmelerine neden olacaktır. Bu mobil durum, atomların yapı içerisinde birbirleriyle karşılaşarak büyük çekirdeklenme merkezlerinin oluşmasına, diğer bir deyişle daha büyük kristal taneciklerinin oluşumuna neden olmaktadır. Yani, tavlama sıcaklığının artışı ile kırınım piklerinin şiddetlerinin arttığı, yarı maksimum genişliğinin (FWHM) ise azaldığı da tespit edilmiştir. Yarı maksimum genişliğinin azalması tanecik boyutunun arttığının göstergesidir. XRD spektrumunda ortaya çıkan kırınım piklerinin gerçekten kesterite yapısından mı yoksa CZTS fazı ortaya çıkmadan oluşan ikili ve üçlü fazlardan mı kaynaklandığını tespit etmek ve bu bağlamda yapısal analizi de tamamlamak adına bir de Raman analizi gerçekleştirildi. Raman analizi yapılırken 532 nm dalga boylu lazer kullanılmıştır. **Şekil 4.3.30**'da 500 °C' de yarım saat tavllanmış CZTS ince filmler için Raman spektrumu verilmiştir. Tavlama sıcaklıkları arasında 500 °C kristalite açısından en iyi sonucu verdiği için burada da ona ait Raman spektrumu verilmiştir.



**Şekil 4.3.30:** N<sub>2</sub> altında, 500 °C'de yarım saat tavllanmış 1 µm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin Raman spektrumu.

Literatüre bakıldığında, CZTS için Raman piklerinin 288, 338 ve 368 cm<sup>-1</sup> değerlerinde olduğu görülmektedir (Li et al., 2014). Raman spektrumuna bakıldığında, 338 cm<sup>-1</sup>'de şiddetli bir pikin olduğu görülebilir. Bu pikin sağ ve sol kenarlarında yani 288 ve 368 cm<sup>-1</sup>'de de 338 cm<sup>-1</sup>'deki pike nazaran zayıf iki pik görülmektedir. Bu pikler önceden de belirtildiği gibi literatürdeki değerlerle bire bir örtüşmektedir. 338 cm<sup>-1</sup>'de yer alan ana pik sülfür atomlarının titreşimlerinden meydana gelmektedir (Fernandes et al., 2011). Raman analizi ile ortaya çıkan bu üç pik CZTS fazının göstergesidir. Sonuçlara göre film içerisinde ikincil ve üçüncül fazlara rastlanmamıştır.

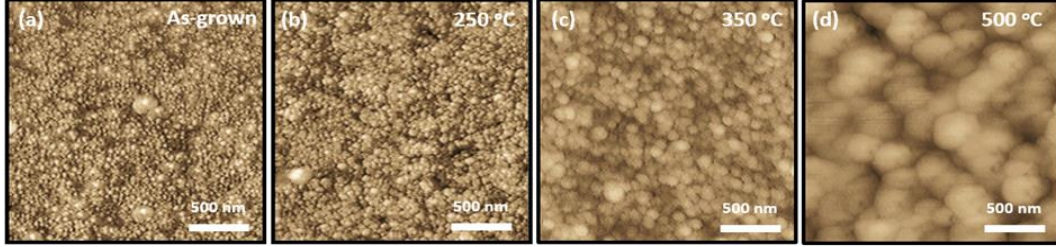


**Şekil 4.3.31:** (a) Hiç ısıtılmış işlem görmemiş ve (b) 500 °C'de ısıtılmış işlem görmüş 1 µm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin SEM görüntüleri.

CZTS ince filmlerin yapısal analizi tamamlandıktan sonra morfolojik özellikleri incelenmeye başlandı. N<sub>2</sub> atmosferi altında, farklı sıcaklıklarda 30 dakika bekletilerek ısıtılmış işlem uygulanmış ve uygulanmamış, cam alttaşlar üzerine kaplanmış 1 µm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin morfolojik özellikleri SEM ve AFM yardımıyla incelenmiştir. Isıtılmış işlemin, elde edilen ince filmlerin morfolojilerini



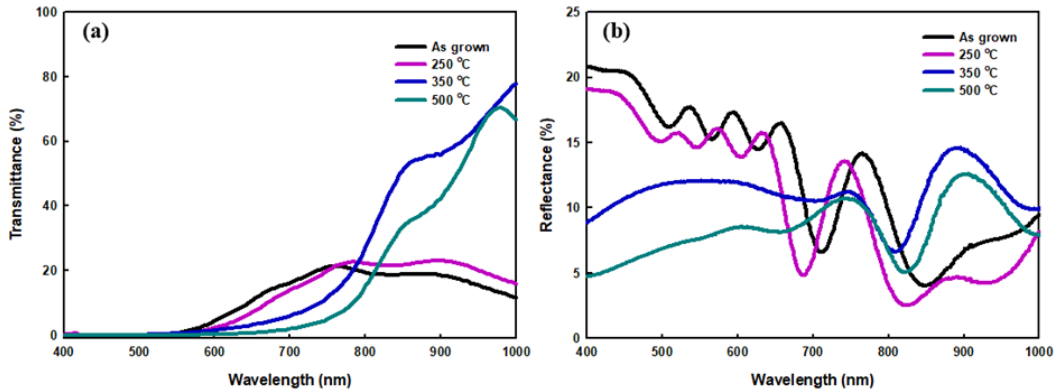
nasıl etkiledikleri araştırılmıştır. **Şekil 4.3.31**'de hiç ısıtılma işlemi görmemiş ve 500 °C'de ısıtılma işlemi görmüş 1 µm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin kuş bakışı SEM görüntüleri verilmiştir. Isıtılma işleminin, CZTS filmlerin morfolojisi üzerinde de çok büyük etkisi olduğu açıktır. Filmlerin boşluksuz bir şekilde yüzeye kaplandığı ve ısıtılma işlemiyle beraber özellikle de 500 °C' de ısıtılmış filmlerde, topaklanmanın oluştuğu gözlenmiştir.



**Şekil 4.3.32:** Hiç ısıtılma işlemi uygulanmamış, (b) 250 °C, (c) 350 °C, (d) 500 °C'de tavlama işlemi görmüş 1 µm kalınlığındaki CZTS ince filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri.

CZTS ince filmlerin morfolojileri SEM ile incelendikten sonra bir de AFM-dinamik mod (dynamic-tapping mode) ile analiz edildi. **Şekil 4.3.32**, farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemine tabii tutulmuş ve tutulmamış 1 µm CZTS ince filmlerin AFM analizi ile elde edilmiş 2 boyutlu görüntülerini göstermektedir. **Şekil 4.3.32 (a)**'daki hiç ısıtılmamış CZTS filmlerin morfolojilerine bakıldığında, çok küçük taneciklerden oluşan düzenli bir yüzey görüntüsü gözlemlenmektedir. Yüzey pürüzlülüğü ise 47.134 nm (RMS-root mean square) olarak ölçülmüştür. 250 °C'de tavlama işlemi görmüş filmlerin morfolojilerinin de hiç ısıtılmamış filmlerin gösterdiği davranış ile benzerlik gösterdiği görülmektedir. Bu film için yüzey pürüzlülüğü 52.096 nm olarak ölçülmüştür. Hiç ısıtılmamış ve 250 °C'de ısıtılmış filmler için ortalama tanecik boyutunun hemen hemen aynı büyüklüklerde olduğu görülmektedir. Filmler hiç ısıtılmadığında ya da düşük sıcaklıklarda ısıtıldıklarında, taneciklerin adacık şeklinde birleşmesini sağlayacak olan kinetik enerji yetersiz kalacağından aynı **Şekil 4.3.32 (a)** ve **(b)**'de görüldüğü gibi filmlerin yüzey tanecik boyutları da küçük olacaktır (Rondiya et al., 2017). Tavlama sıcaklığı arttıkça kinetik enerji de difüzyon enerjisi de artacaktır (N.Preetha, 2017). Böylece yüzeydeki küçük taneciklerin de mobilitesi artar ve bir araya gelip topaklanmaya başlarlar. Sıcaklığın artmasıyla meydana gelen küçük adacıkların oluşumu yüzey pürüzlülüğünün de artmasına neden olmaktadır. **Şekil 4.3.32 (c)**'de, 350 °C'de ısıtılan filmler için verilen iki boyutlu AFM görüntüsüne bakıldığında, tanecik boyutunun artmaya başladığı gözlemlenebilir. Bu ısıtılma işlemi uygulanan CZTS ince filmler arasında, en büyük tanecik boyutunun 500 °C'de ısıtılan filmlerde gözlemlendiği **Şekil 4.3.32 (d)**'deki AFM görüntüsünden görülmektedir. Bu örnekler için yüzey pürüzlülüğü de 91.816 nm olarak ölçülmüştür. Isıtılma işlemi gören

ince filmlerde sıcaklık artışı ile yüzey pürüzlülüğünün daha yüksek değerlere ulaşması, ısıtma sırasında çekirdeklenmenin daha iyi gelişmesi nedeniyle daha büyük tane boyutuna ulaşıldığının göstergesi olarak görülür (Nadi et al., 2014). Zaten elde edilen 2 boyutlu AFM görüntüleri de bunu doğrular niteliktedir. Yapısal ve morfolojik özellikleri incelenen 1  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki CZTS ince filmlerin optik özellikleri NKD-Spektrofotometre yardımıyla incelendi. **Şekil 4.3.33 (a)**'da ısıtma işlem görmüş ve görmemiş CZTS ince filmlerin 400-1000 nm dalga boyları arasındaki geçirgenlik, **Şekil 4.3.33 (b)**'de de yansıtma spektrumları verilmiştir. Geçirgenlik spektrumuna bakıldığında, uygulanan sıcaklık değerinin artmasıyla geçirgenliğin de arttığı görülmektedir. Bu durum, yapıdaki ışık saçıcı merkezlerin sayısının artan tavlama sıcaklığı ile beraber azaldığını göstermektedir. Minimum geçirgenlik değeri hiç ısıtma işlem görmemiş filmlerde gözlenmiştir. Bu filmlerde geçirgenlik değeri % 20 iken, spektrumda 350 °C' de tavllanmış CZTS filmler için geçirgenlik değerinin yaklaşık % 80 ile maksimuma ulaştığı görülmektedir. Aslında 500 °C' de tavllanmış CZTS filmler için bu değer % 80'in de üstüne çıkmakta ama cihazın dalga boyu bunu ölçmek için yetersiz kaldığı için 1000 nm'den sonrasını göremiyoruz. Geçirgenlik spektrumunda band kenarlarına bakıldığında, hiç ısıtma işlem görmemiş ve 250 °C' de tavllanmış CZTS ince filmlerde band kenarlarının daha yayvan olduğu görülmektedir. 350 °C ve 500 °C' de tavllanmış CZTS filmlerin band kenarları daha keskindir. Ayrıca tavlama sıcaklığının artması ile büyük dalga boylarına doğru bir kayma söz konusudur. Geçirgenlik spektrumunun ardından bir de filmlerin yansıtma spektrumu incelendi. Isıtma işlemle beraber CZTS filmlerin geçirgenliğinin arttığını tespit edilmişti, **Şekil 4.3.33 (b)**'deki yansıtma spektrumuna bakıldığında, ısıtma işlemle beraber yansımının da azaldığını görmek mümkün.



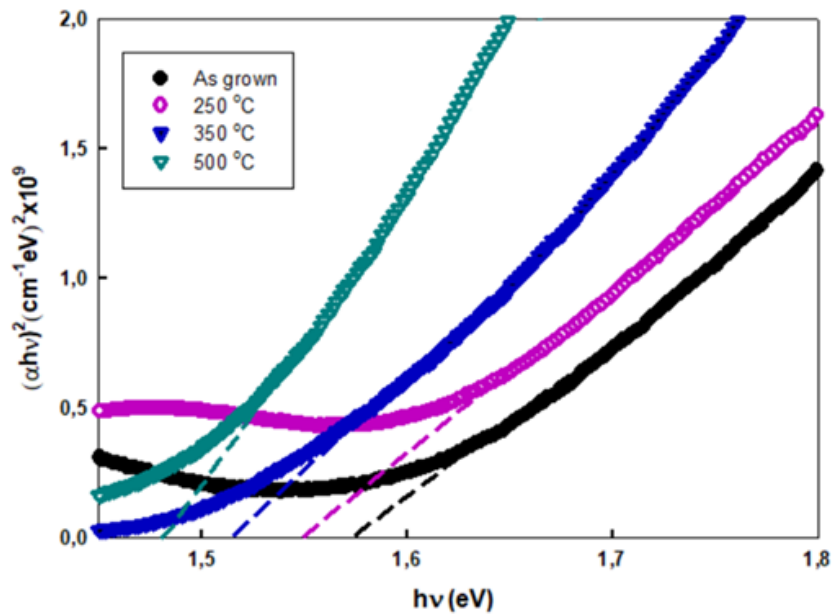
**Şekil 4.3.33:** Isıtma işlem uygulanmamış ve farklı sıcaklıklarda ısıtma işlem uygulanmış CZTS filmler için elde edilen (a) geçirgenlik ve (b) yansıtma spektrumu.

Isıtma işlem sıcaklıkları arttıkça, geçirgenlik spektrumunda soğurum kenarlarının sağ tarafa yani büyük dalga boylarına doğru kaydığı görülmüştü. Soğurum

kenarlarının büyük dalga boylarına doğru kayması da band aralığının küçük enerji değerlerine doğru kaydığının göstergesidir. CZTS filmlerin bu yansıma ve geçirme değerleri kullanılarak soğurma katsayıları hesaplandı.  $\alpha$  ile gösterilen soğurma katsayıları;

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

denklemleri ile hesaplanabilir (Touati et al., 2014). Bu ifadede  $d$  ince filmin kalınlığını verirken,  $R$  ve  $T$  sırasıyla yansıtma ve geçirgenlik değerlerini vermektedir.



**Şekil 4.3.34:** 1  $\mu\text{m}$  kalınlığındaki CZTS filmlerin enerji band aralığını gösteren  $(\alpha hv)^2/hv$  foton enerjisi grafiği.

Hesaplanan soğurma katsayıları yardımıyla  $(\alpha hu)^2/hu$  grafiği çizildi ve eğrinin lineer bölgesinin enerji eksenini kestiği nokta  $((\alpha hu)^2 = 0)$  belirlenerek enerji band değerleri bulundu. CZTS ince filmler için literatürde rapor edilen enerji band aralıkları 1.4 -1.5 eV arasında değişmektedir (Lin et al., 2016). **Şekil 4.3.34'**deki  $(\alpha hu)^2/hu$  grafiğine bakıldığında, hiç ısıtılmamış CZTS filmlerin enerji band aralıkları 1.57 eV iken, 500 °C' de ısıtılmış CZTS filmlerin enerji band aralıkları 1.48 eV olarak tespit edilmiştir. 250 °C' de ve 350 °C' de ısıtılmış CZTS filmlerin enerji band aralıkları ise sırasıyla 1.54 eV ve 1.51 eV olarak bulunmuştur. Soğurma kenarlarının büyük dalga boylarına kayması, zaten tavlama sıcaklığının artması ile band aralığının küçük enerji değerlerine doğru kayacağına bilgisini bize vermişti. Burada hesaplanan enerji band değerlerinin tavlama sıcaklıklarının artmasıyla azalması da bunun sağlaması olmuş oldu.

Son olarak 1 $\mu$ m kalınlığında cam alttaşlar üzerine kaplanan CZTS ince filmlerin elektriksel parametrelerin tayini için bir kaç farklı sıcaklık için Hall ölçümleri gerçekleştirildi. Örnekler daha önce ifade edildiği gibi van der Pauw geometrisinde hazırlandı. En iyi elektriksel özellikleri gösteren 500 °C derecede tavlanan CZTS örneği için elde edilen Hall ölçüm sonuçları **Tablo 4.3.8**'de verilmiştir.

**Tablo 4.3.8** 260-340 K arasında 500 °C'de tavlanan CZTS filmi için gerçekleştirilen Hall ölçüm sonuçları

Sıcaklık (K)	Özdirenç	Konsantrasyon	Mobilite	Tipi	Kalınlık
260	2.31x10 <sup>-1</sup>	2.24x10 <sup>18</sup>	12	p-type	1 $\mu$ m
280	2.33x10 <sup>-1</sup>	6.02x10 <sup>17</sup>	44		
300	2.34x10 <sup>-1</sup>	1.97x10 <sup>18</sup>	14		
320	2.28x10 <sup>-1</sup>	1.37x10 <sup>18</sup>	20		
340	2.26x10 <sup>-1</sup>	1.04x10 <sup>18</sup>	26		

Oda sıcaklığı için özdirenç, deşik konsantrasyonu ve mobilite sırasıyla 2.34x10<sup>-1</sup>  $\Omega$ .cm, 1.97 x10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> ve 14 cm<sup>2</sup>/V.s olarak hesaplanmıştır. Elde edilen bu değerler bir önceki kısımlarda düşük kalınlıklarda üretilen (250-600 nm aralığında) CZTS filmlere nazaran son derece yüksektir. Bu da aslında beklenen bir gelişmedir. Çünkü kalınlık artırıldığında kristal tanecik boyutları artacağından taşıyıcıların bir noktadan başka bir noktaya hareket ettiğinde karşılaacağı engel sayısı azalacaktır. Dolayısıyla elektriksel parametrelerin özellikle de mobilitenin artışı kalınlıkla beraber azalan bu engel sayısına bağlanabilir. Proje önerisinde detaylı olarak sunulduğu gibi CZTS için deşik (hole) konsantrasyonun çoğunlukla 10<sup>16</sup>-10<sup>18</sup> cm<sup>-3</sup> aralığında olduğu (Liu et al., 2010, Scragg et al., 2008), fakat zaman zaman bu aralıktan sapan farklı bir çok değer de olduğu literatürde bildirilmiştir (Rajeshmon et al., 2011, Tanaka et al., 2005). Ayrıca literatürde gerçekleştirilen bir çok Hall ölçümleri sonucu CZTS bileşiğin 0.1-30 cm<sup>2</sup>.V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> aralığında mobilite değerleri alabildiği görülmüştür (Ito and Nakazawa, 1988). Dolayısıyla literatürle karşılaştırıldığında ölçmüş olduğumuz değerler rapor edilen değerlerin oldukça üzerinde olduğu görülmektedir.

#### 4.4 Çekirdek-Kabuk Mimarisinde Üretilen N-Si/P-CZTS Güneş Hücrelerin Karakterizasyonu

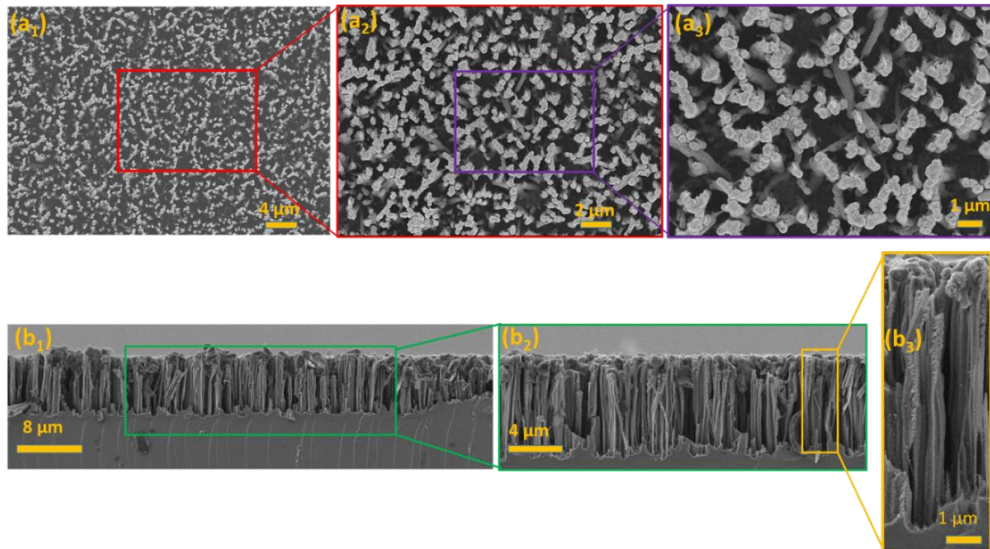
Final raporunun bu bölümünde **İş Paketi 4** kapsamında yer alan çalışmalara yer verilecektir. Bu iş paketi kapsamında çeşitli kabuk kalınlıklarına sahip n-Si/p-CZTS çekirdek-kabuk yapısındaki güneş hücrelerin taşıyıcı alttaşlar üzerinde oluşturulması ve performansların test edilmesi hedeflenmişti. Bu amaç doğrultusunda ilk örnek (prototip) güneş hücresi yapısı Si-alttaş üzerinde inşa edildi. Ana alttaş üzerinde fotovoltaik etki gözlemlendikten sonra hem esnek hem de katı taşıyıcı alttaşlar üzerine de farklı uzunluk ve yoğunluktaki Si 1D nano/makro-yapılar kullanılarak n-Si/p-CZTS çekirdek-kabuk yapısında güneş hücreleri inşa edilip performansları standart koşullar altında test edildi. Çalışmalar kapsamında farklı alttaşlar üzerinde çok sayıda güneş hücresi (farklı uzunlukta, çapta ve yoğunluktaki Si 1D nano/makro-yapılarla ve farklı CZTS film kalınlıklarında) yapısı oluşturulmuş olup fotovoltaik özellikleri araştırıldı. Bundan sonraki bölümlerde sadece en yüksek performansları sergileyen güneş hücrelerin performanslarına yer verilecektir. Dolayısıyla, sırasıyla silisyum wafer, soda-kireç-cam (SLG) ve Cu-folyo alttaşlar üzerine inşa edilen ve en yüksek performansları sergileyen güneş hücrelerin hem oluşturulma aşamaları hem de aygıt performans sonuçları detaylı olarak aktarılacaktır.

##### Si Alttaş Üzerine İnşa Edilen Güneş Hücresi

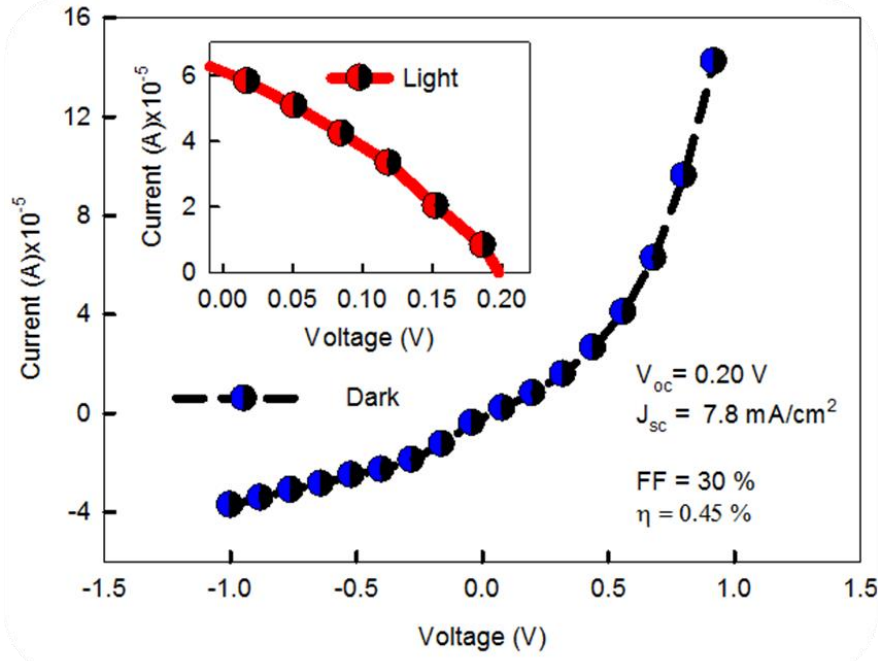
Si ana-alttaş üzerinde N-Si/P-CZTS yapısını oluşturmamızdaki neden farklı taşıyıcı alttaşlar üzerinde oluşturmadan önce Si nanotellerin üzerinde sentezlendikleri ana alttaş üzerinde seçilen material kombinasyonun ne derece fotovoltaik etki sergileyeceğini belirlemektir. Belirtilen çekirdek-kabuk mimarisindeki yapının inşası için ilk örnek aygıtta (prototip) elektrotsuz oyma işlemi yöntemiyle üretilen 8 µm uzunluğundaki Si nanoteller kullanıldı. İnce film üretilmesi ve karakterizasyonu bölümünde yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri sunulan ve e-demeti yöntemiyle kaplanan Cu-fakiri ve Zn-zengini bir içeriğe sahip olan 600 nm kalınlığındaki CZTS ince katmanı üretilen Si-nanotellerin üzerine kaplandı. Bunun akabinde saçtırma yöntemi kullanılarak sırasıyla ilk önce 100 nm kalınlığında indium-kalay-oksit ve daha sonra 50 nm kalınlığında Al nokta kontaklar (1mm çapında nokta desenli bakır maskeler kullanılarak) CZTS yüzeyi üzerine kaplandı. ITO katmanın optimizasyonu için cam alttaşlar üzerine farklı kalınlıklarda (50-350 nm) kaplandıktan sonra N<sub>2</sub> gaz akışı altında 100-400 °C sıcaklığı aralığında tavlama işlemi uygulandı. Ölçülen

geçirgenlik ve 4-nokta probu ölçümleri sonucu en iyi optiksel (geçirgenlik > 90%, görünür bölge için) ve elektriksel özelliklerin (özdirenç:  $\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ ) 100 nm kalınlığındaki ITO katmanın 300 °C'de tavlandığında elde edildiği saptandı. Dolayısıyla güneş hücresi yapısında 100 nm kalınlığında ITO kaplandığında bu katman ayrıca N<sub>2</sub> gaz akışı altında 300 °C'de yarım saat ısıtılmıştır. Si-nanotellerin CZTS ile dekore edildikten sonraki durumunu gösteren çeşitli büyüklük mertebelerinde üstten (a<sub>1</sub>-a<sub>3</sub>) ve kesitten (b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>) çekilmiş SEM görüntüleri **Şekil 4.4.1**'de sunulmuştur. Şekilde farklı büyütme güçlerinde sunulan SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi kullanılan Si nanoteller çok yoğun olmasına rağmen CZTS katmanı kaplama esnasında aralarından sızarak büyük bir bölümünü dekore etmiştir.

Si-alttaş/n-Si-nanotel/p-CZTS/ITO/Al aygıt yapısı oluşturulduktan sonra performansının test edilmesi için standart aydınlatma koşullarında (A.M 1.5, 100mW/cm<sup>2</sup>) bilgisayar kontrollü güneş simülatörü kullanılarak ölçümler gerçekleştirildi. Karanlıkta (dark) ve güneş simülatörünün sunduğu ışık (light) altında kaydedilen akım-voltaj (I-V) karakteristiği **Şekil 4.4.2**'de sunulmuştur. Karanlık koşullarda ölçülen I-V karakteristiğinden anlaşılacağı üzere heterojen p-n eklemi n-Si ve p-CZTS bileşenlerince oluşturulmuştur. Bunu ileri ve geri biaslama (forward and reverse biases) bu yönlerdeki ölçülen akımlardan anlayabilmekteyiz. I-V karakteristiği tipik bir diyot davranışı sergilediği için bu eklemin oluşmuş olduğunu söyleyebiliyoruz.



**Şekil 4.4.1:** Si-nanotellerin CZTS ile dekore edildikten sonraki durumunu gösteren çeşitli büyüklük mertebelerinde üstten (a<sub>1</sub>-a<sub>3</sub>) ve kesitten (b<sub>1</sub>-b<sub>3</sub>) çekilmiş SEM görüntüleri.

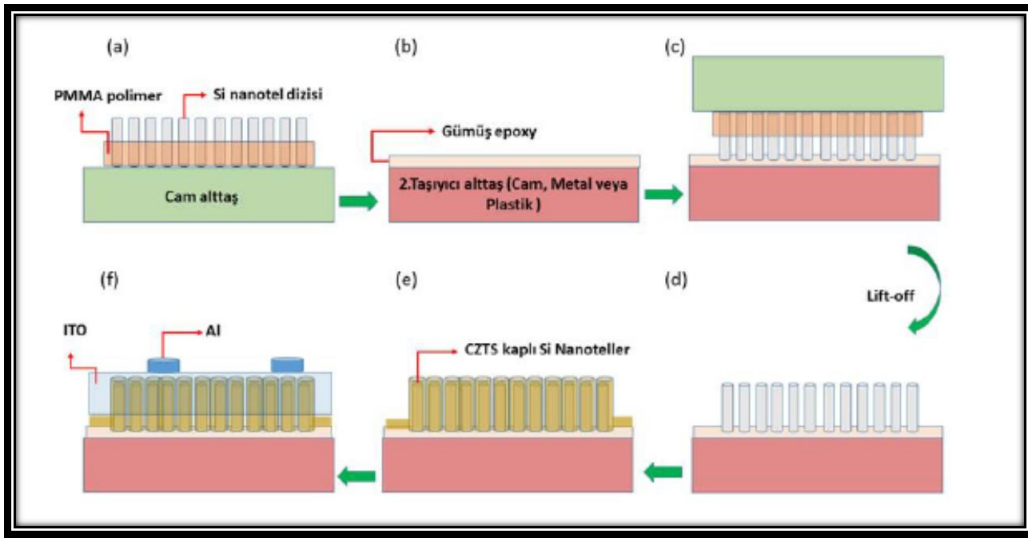


**Şekil 4.4.2:** Si-alttaş/n-Si-nanotel/p-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücresi için karanlıkta (dark) ve güneş simülatörünün sunduğu ışık (light) altında kaydedilen akım-voltaj (I-V) karakteristiği. İç grafikte ışık altında kaydedilen I-V eğrisi gösterilmektedir.

Öte yandan, bilindiği gibi kısa devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), açık devre voltajı ( $V_{oc}$ ), doldurma çarpanı (FF) ve güç çevirim verimi ( $\eta$ ) gibi güneş hücresi parametreleri ışık altında kaydedilen I-V eğrisinden hesaplanabilmektedir. Bu eğri kullanılarak  $J_{sc}$ ,  $V_{oc}$ , FF ve  $\eta$  parametreleri sırasıyla  $7.8 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.20 \text{ V}$ , %30 ve % 0.45 olarak hesaplanmıştır. İlk başta elde edilen bu çevirim verimin konvansiyonel CZTS/CIGS ince film tabanlı planer yapıdaki güneş hücrelerin verimlerine göre ( $\sim\%22$ ) düşük olduğu akla gelse de bu tür mimarilerde üretilen güneş hücreleri için literatürde rapor edilen çoğu değerden daha yüksek olduğu aşikardır (Song et al., 2015, Tsakalagos et al., 2007). Aynı aygıt yapısı 250-1000 nm CZTS kalınlık aralığındaki diğer değerlerle de tekrar edildi fakat 600 nm kalınlık ile başarılı verim değerlerine ulaşamadı. 600 nm'den düşük kalınlıktaki CZTS soğurucu katmanı ile düşük verimlerin eldesi soğurucu katmanın yeterli derecede soğurma işlemini gerçekleştirememesi ve elektriksel özelliklerin zayıf olmasıyla açıklanabilir. Öte yandan 600 nm üzerindeki kalınlıklar için düşük verimli olmasını elektriksel özellikler iyi olsa da Si nanoyapıların daha kalın CZTS kabuklarıyla dekore edilmesi 1D yapıların avantajları olan ışığı hapsetmesi özelliğini ve çekirdek-kabuk mimarinin sunduğu eşsiz özellikleri planer yapıya benzediği için kaybetmesine bağlayabiliriz. Dolayısıyla taşıyıcı altaşlar üzerine inşa edilen güneş hücreleri 600 nm kalınlığındaki CZTS katmanı ile gerçekleştirildi.

### Cam (SLG) Alttaş Üzerine İnşa Edilen Güneş Hücresi

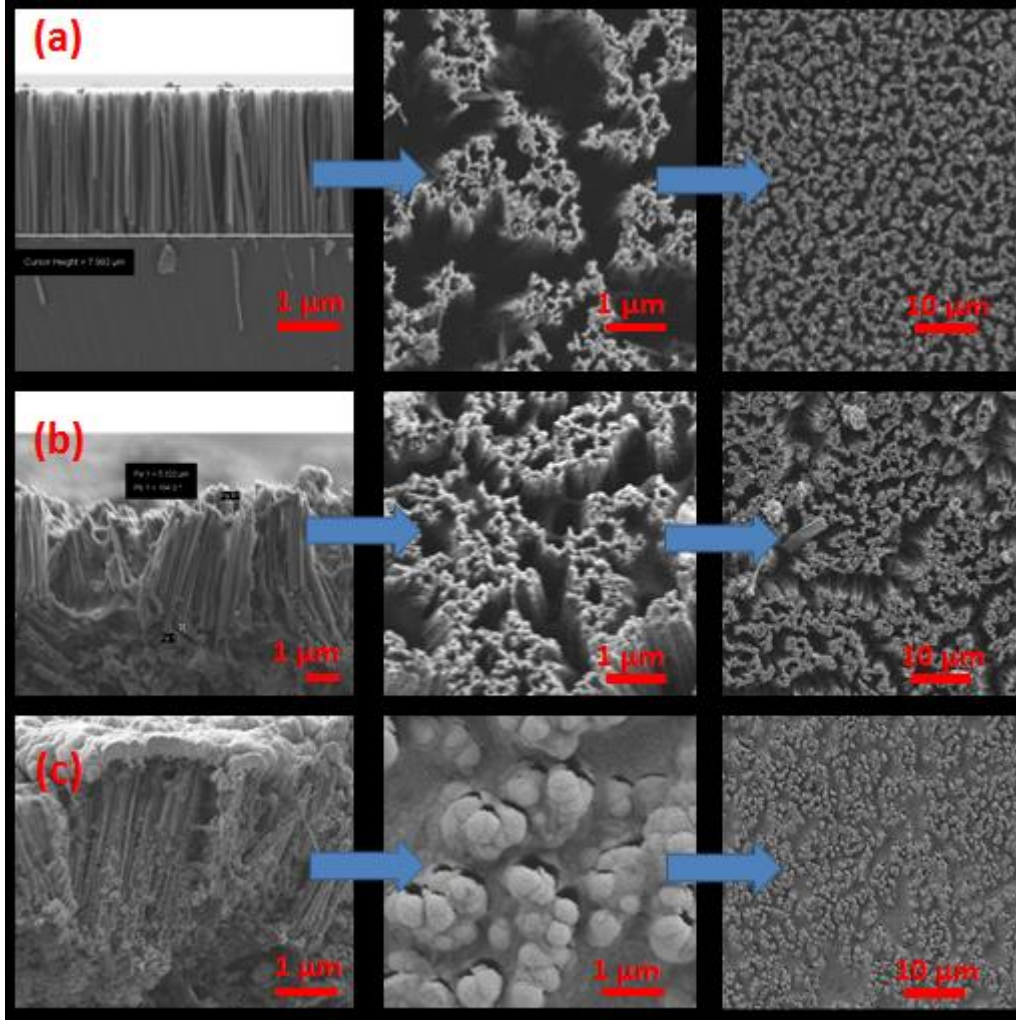
Ag-pasta kaplı ikinci bir taşıyıcı cam alttaşa aktarılan N-tipi Si-NT'ler, çekirdek kabuk yapısını oluşturması bağlamında P-tipi CZTS ince tabakası ile dekore edildi. P-tipi CZTS filmin üretim aşamaları ve kompozisyon bilgileri raporun ilgili bölümlerde detaylı olarak sunulmuştur. CZTS ince filmi e-demeti sistemi kullanılarak Ag epoxy kaplı ikinci taşıyıcı alttaş üzerindeki N-tipi Si-NT'ler üzerine 250 nm, ~500 nm ve 600-900 nm kalınlarda kaplanmıştır. Kaplama işlemi sırasında kaplama basıncı ve kaplama hızı (oranı) da takip edilerek göz önünde bulunduruldu.



**şekil 4.4.3:** Cam/Ag/N-Si-NT/P-CZTS/ITO/Al güneş hücresi yapısının oluşturulması aşamaları.

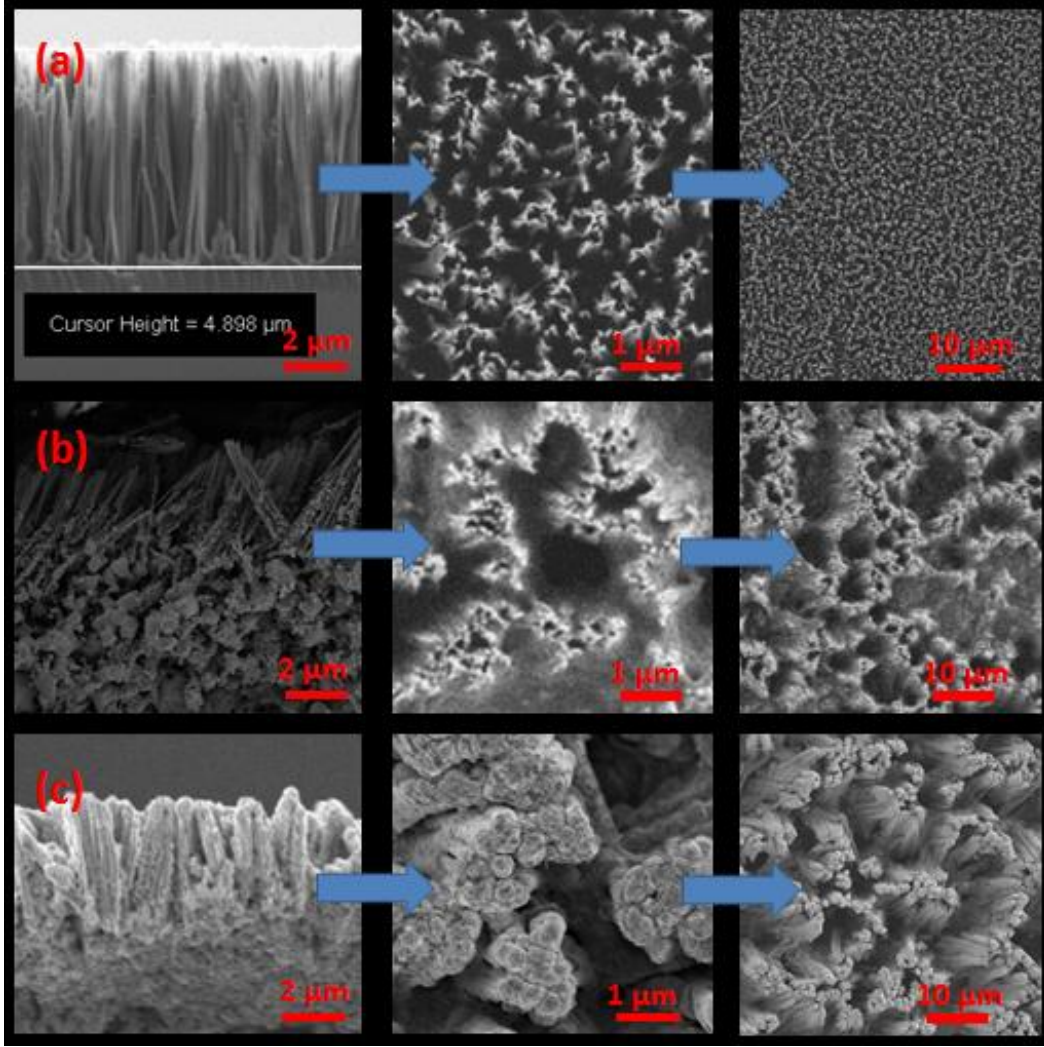
**şekil 4.4.3'**de görüldüğü üzere N tipi Si-NT'ler, P tipi CZTS katmanıyla dekore edildi. Bir önceki bölümde detayları verilen ITO ve Al katmanların da kaplanmasıyla Cam/Ag/N-Si-NT/P-CZTS/ITO/Al güneş hücresi yapısı oluşturuldu. Belirtilen yapının inşası için 1. taşıyıcı cam alttaş üzerine transfer edilen nanotellerin Ag-pasta (epoxy) kaplı 2.bir taşıyıcı cam alttaş üzerine tekrar transfer edilmesi çok büyük bir önem arz etmektedir. Yürütölen alışmalar kapsamında farklı uzunluktaki nanoteller başarılı bir şekilde Ag-pasta kaplı 2. taşıyıcı cam alttaş üzerine aktarımı sağlanmış ve akabinde CZTS katmanıyla dekore edilmiştir.





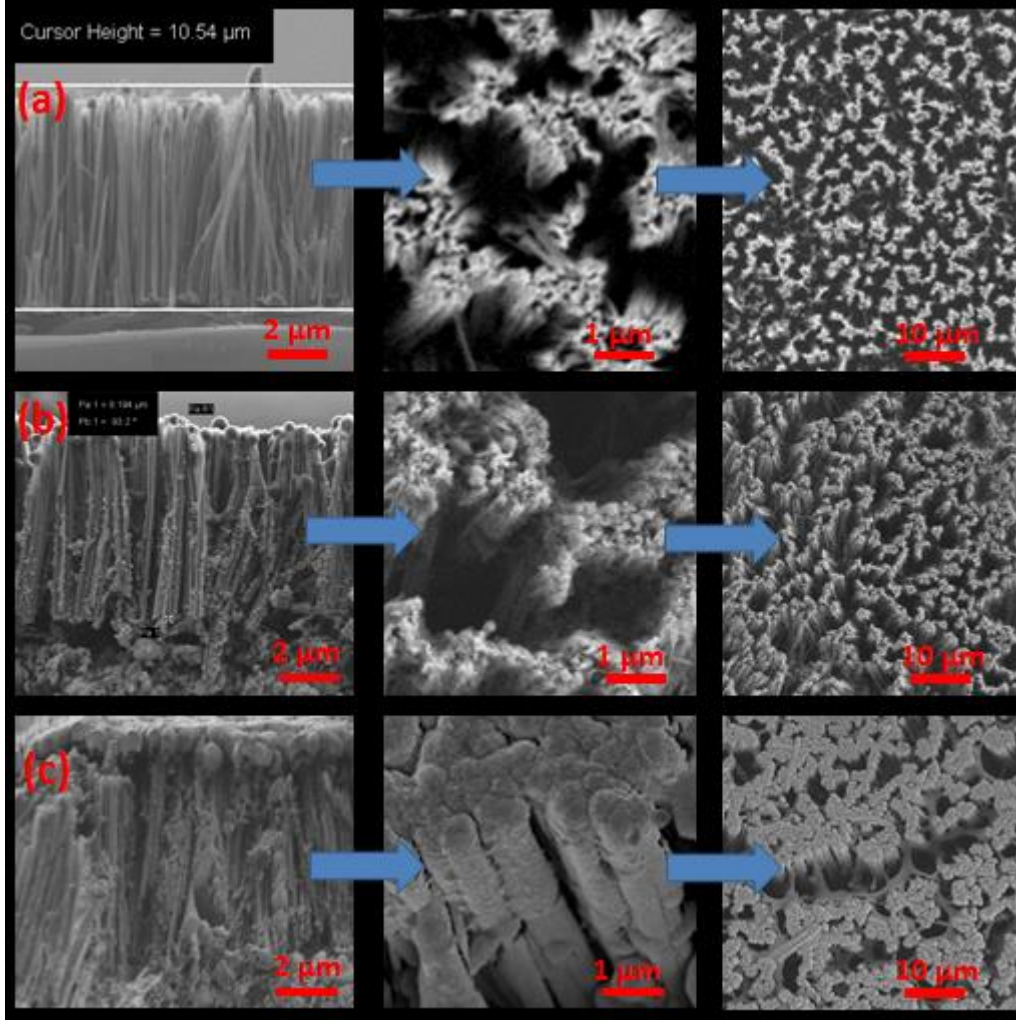
**Şekil 4.4.4:** (a) Si-NT'lerin ana taşıyıcı alttaş (Si-wafer) üzerindeki , (b) Ag-pasta kaplı 2.alttaş üzerine transferi ve (c) Ag pasta kaplı ikinci cam taşıyıcı alttaş üzerindeki 900 nm kalınlığındaki CZTS ile kaplanması sonrası kaydedilen SEM görüntüleri.

**Şekil 4.4.4'**de birinci ve ikinci taşıyıcı alttaşlara transfer basamakları verilen  $\sim 8,0$   $\mu\text{m}$  uzunluğundaki ve  $\sim 14,16$  adet. $\mu\text{m}^{-2}$  yoğunluklu Si-NT'lerin, CZTS ile kaplama işlemine ait SEM görüntüleri sunulmaktadır. **Şekil 4.4.4** (b)'de Ag pasta ile alt kontak için gereken temas sağlayan ikinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'ler sunulmaktadır. Ayrıca Si-NT'lerin Ag pasta içerisine  $\sim 2,7$   $\mu\text{m}$  batarak yönelimlerini kaybetmeden ikinci taşıyıcı alttaşta aktarıldıkları söylenebilir. Ag pasta kaplı ikinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'ler (**Şekil 4.4.4** (b)),  $\sim 900$  nm CZTS ile kaplandı (**Şekil 4.4.4** (c)). İşlem sonucunda CZTS kaplamanın Si-NT'ler arasına tam olarak sızmadığı ve bazı bölgelerde film formunda meydana geldiği tespit edildi. Si-NT yoğunluğu ve kaplama kalınlığının fazla olması bu duruma sebep olarak gösterilebilir.



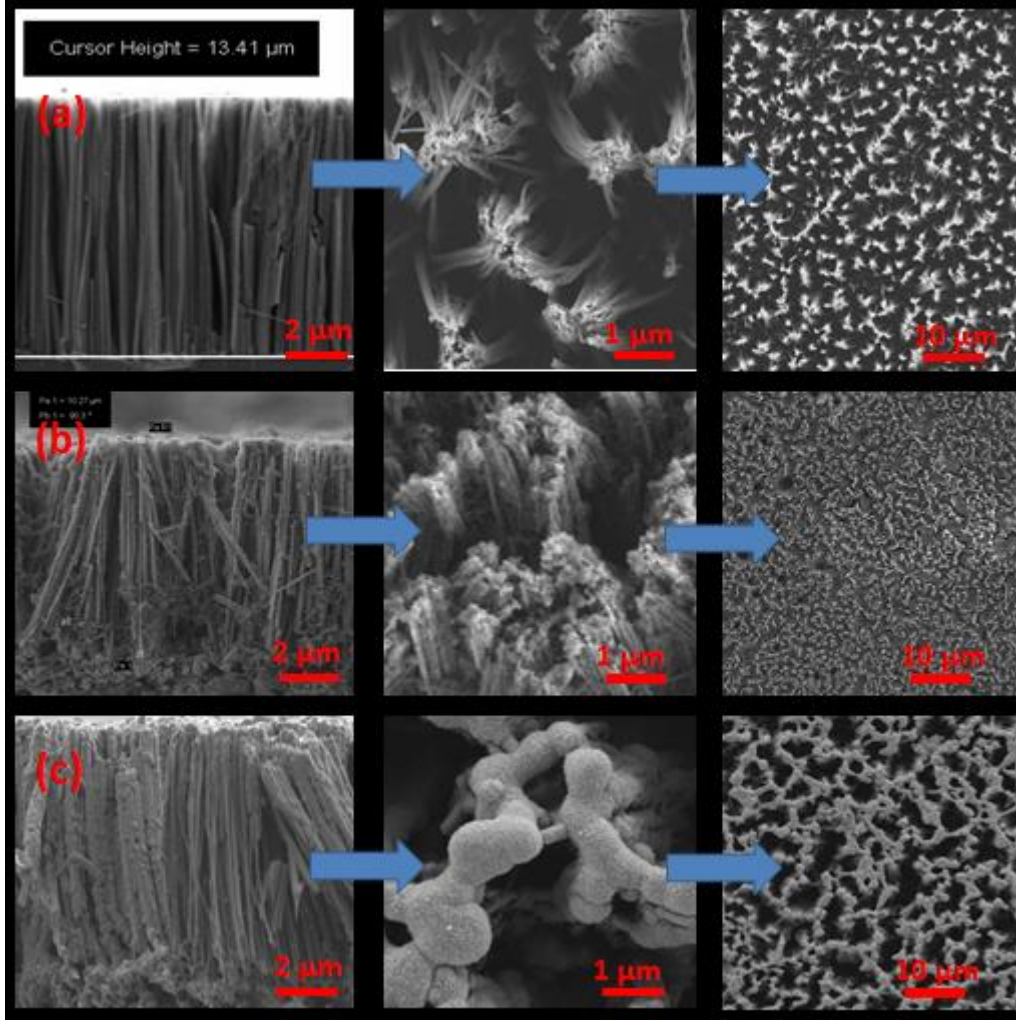
**Şekil 4.4.5:** Si-NT'lerin (a) ana taşıyıcı alttaş üzerindeki (transfer edilmeden önceki) , (b) Ag-pasta kaplı 2. taşıyıcı cam alttaş üzerine transfer edildikten sonra (CZTS kaplanmadan önceki) ve (c) CZTS (~500 nm) kaplandıktan sonraki kaydedilen SEM görüntüleri.

**Şekil 4.4.5'**de ana alttaş üzerinde sentezlenen nanotelleri (~4,9 μm uzunluğa sahip ~19,44 adet.μm<sup>-2</sup> yoğunluklu), Ag-pasta kaplı ikinci taşıyıcı cam alttaşa transferi ve akabinde yaklaşık 500 nm kalınlığındaki CZTS ince film katmanıyla dekore edildikten sonraki durumları gösteren SEM mikro-grafikleri sunulmuştur. **Şekil 4.4.5** (b) ara kesit görüntüsünde görüldüğü üzere Si-NT'ler, Ag pasta içerisine ~2,6 μm gömülerek alt kontak için gerekli teması sağlamıştır. Ayrıca yönelimlerini büyük ölçüde kaybetmeden ikinci taşıyıcı alttaşa aktarıldıkları söylenebilir. Ag pasta kaplı ikinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'ler (**Şekil 4.4.5** (b)), ~500 nm CZTS ile kaplandı (**Şekil 4.4.5** (c)). İşlem sonucunda çekirdek-kabuk formundaki Cam/Ag/N-Si-NT/P-CZTS yapısı oluşturuldu.



**Şekil 4.4.6:** Si-NT'lerin (~10,5 μm uzunluğa sahip) (a) ana taşıyıcı alttaş üzerindeki (transfer edilmeden önceki) , (b) Ag-pasta kaplı 2. taşıyıcı cam alttaş üzerine transfer edildikten sonra (CZTS kaplanmadan önceki) ve (c) CZTS (~900 nm) kaplandıktan sonraki kaydedilen SEM görüntüleri.

**Şekil 4.4.6'**da Ag-pasta kaplı ikinci taşıyıcı cam alttaşa transfer edilen ~10,5 μm uzunluğa sahip ~12,24 adet.μm<sup>-2</sup> yoğunluklu Si-NT'lerin CZTS kaplanmadan ve kaplandıktan sonraki durumlarını gösteren SEM resimleri verilmiştir. Şekil 5.6.9 (b) ara kesit görüntüsünde görüldüğü üzere Si-NT'ler, Ag epoxy ile alt kontak için gerekli temas sağlamıştır. Bu kontak için ~2,3 μm Ag epoxy içerisine batma söz konusudur. Ayrıca yönelimlerini kaybetmeden ikinci taşıyıcı alttaşa aktarıldıkları söylenebilir. Ag epoxy kaplı ikinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'ler (**Şekil 4.4.6** (b)), ~900 nm CZTS ile kaplandı (**Şekil 4.4.6** (c)). İşlem sonucunda çekirdek-kabuk yapısı oluşmuştur.

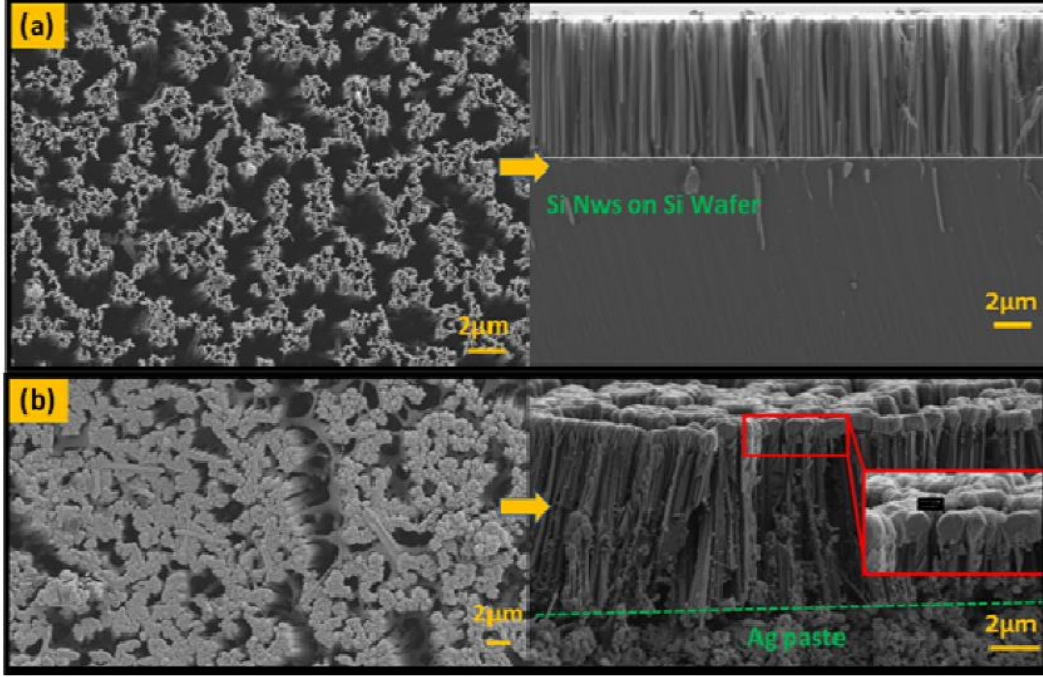


**Şekil 4.4.7:** Si-NT'lerin (~13,4 μm uzunluğa sahip) (a) ana taşıyıcı alttaş üzerindeki (transfer edilmeden önceki) , (b) Ag-pasta kaplı 2. taşıyıcı cam alttaş üzerine transfer edildikten sonra (CZTS kaplanmadan önceki) ve (c) CZTS ~500 nm) kaplandıktan sonraki kaydedilen SEM görüntüleri.

**Şekil 4.4.7** ~13,4 μm uzunluğa sahip ~9,5 adet.μm<sup>-2</sup> yoğunluklu Si-NT'lerin Ag-pasta kaplı cam alttaş üzerine transferi ve CZTS ile kaplandıktan sonraki SEM görüntülerini göstermektedir. **Şekil 4.4.7** (b) ara kesit görüntüsünde görüldüğü üzere Si-NT'ler, Ag pasta içerisine ~3,1 μm girerek temas sağlamış ve yönelimlerini korumuştur. Ag pasta kaplı ikinci taşıyıcı alttaş üzerindeki Si-NT'ler (**Şekil 4.4.7** (b)), ~500 nm CZTS ile kaplandı (**Şekil 4.4.7** (c)). İşlem sonucunda çekirdek-kabuk yapısı oluşmuştur. Böylece güneş hücresi üretiminde son derece önemli olan Cam/Ag/N-Si-NT/P-CZTS yapısı oluşturulmuştur.

Yukarıda SEM görüntüleri sunulan (**Şekil 4.4.4- Şekil 4.4.7**) yapılar ITO (sputter) ve Al (sputter) gibi diğer aygıt bileşenleri de tamamlandıktan sonra standart ışık koşulları altındaki (AM 1.5) güneş hücresi performansları test edildi. *Kaydedilen değerler oldukça düşük olup % 0.01-0.50 aralığında olduğu tespit edilmiştir.*

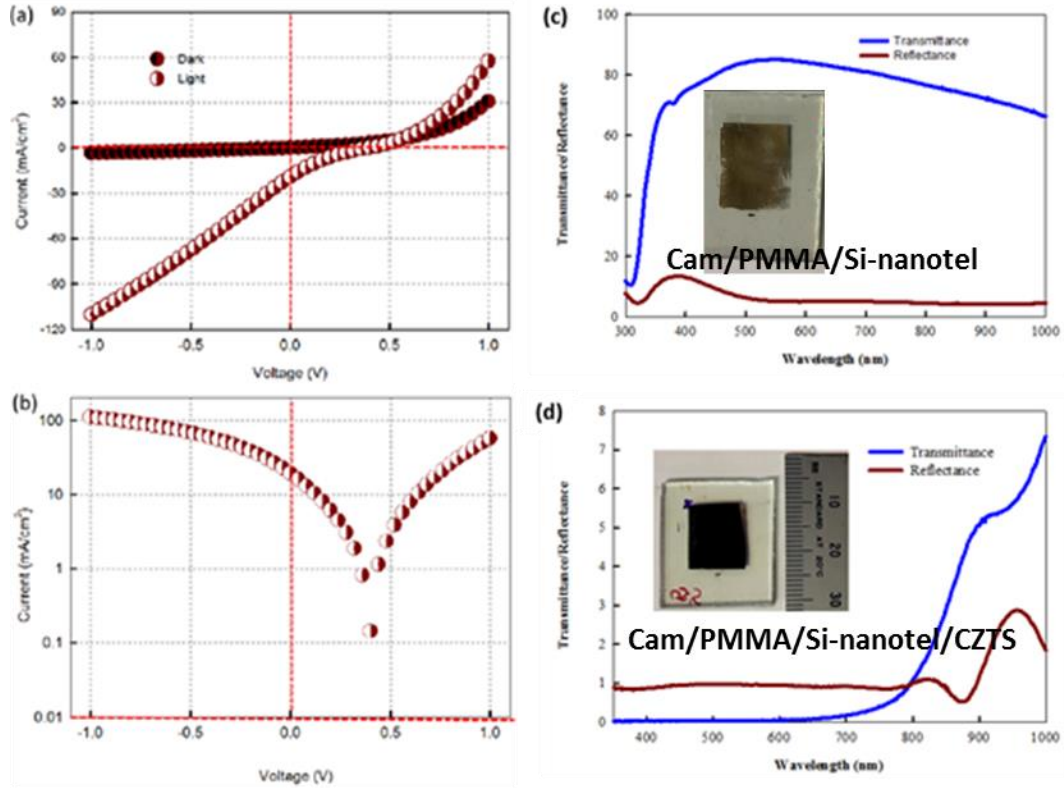
Edinilen tüm tecrübeler doğrultusunda son olarak  $\sim 8 \mu\text{m}$  uzunluğundaki Si nanotellerle ve 600 nm kalınlığındaki CZTS çekirdek katmanı ile bir çok güneş hücresi sunulan aşamalar takip edilerek tekrar üretildi.



**Şekil 4.4.8:** 8  $\mu\text{m}$  uzunluğundaki Si nanotellerin (a) transfer edilmeden önce ana alttaş üzerindeki ve (b) Ag-pasta kaplı 2.taşıyıcı cam alttaş üzerine transferi akabinde CZTS ile dekore edildikten sonraki durumunu gösteren üstten ve kesitten çekilmiş SEM görüntüleri.

Cam(SLG)/Ag-pasta/n-Si-nanotel/P-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücresinin üretimi için 600 nm kalınlığındaki CZTS ile dekore edilmiş Si nanoteller saçırma yöntemi kullanılarak ilk önce 100 nm kalınlığında ITO (indium-tin-oxide) daha sonra da 130 nm kalınlığında (nokta desenli ve 1 mm çapında) Al ile kaplanmıştır. Bu durumda Ag-pasta inşa edilen güneş hücresi için alt-kontakt, Al ise üst kontakt olarak görev yapmıştır. E-demetiyle kaplanan CZTS çekirdek katmanı daha sonra N<sub>2</sub> gaz akışı altında yaklaşık yarım saat 500 °C'de tavlama işlemine tabi tutularak hem kristalleşme derecesi hem de tek-faz kesterit yapısının oluşumu sağlanmıştır. **Şekil 4.4.8** yaklaşık 8  $\mu\text{m}$  uzunluğundaki Si nanotellerin transfer edilmeden önce ana alttaş üzerindeki ve Ag-pasta kaplı 2.taşıyıcı cam alttaş üzerine transferi akabinde CZTS ile dekore edildikten sonraki durumunu gösteren üstten ve kesitten çekilmiş SEM görüntülerini vermektedir. Sunulan şekillerden de açıkça görülebileceği gibi hem ana alttaş üzerinde üretilen nanoteller yüksek bir verimle Ag-pasta kaplı cam alttaş üzerine transfer edilmiş hem de homojen denilebilecek bir nitelikte CZTS ile dekore edilmiştir. Bu n-Si ile p-CZTS bileşenleriyle yüksek kalitede bir p-n hetero-eklem

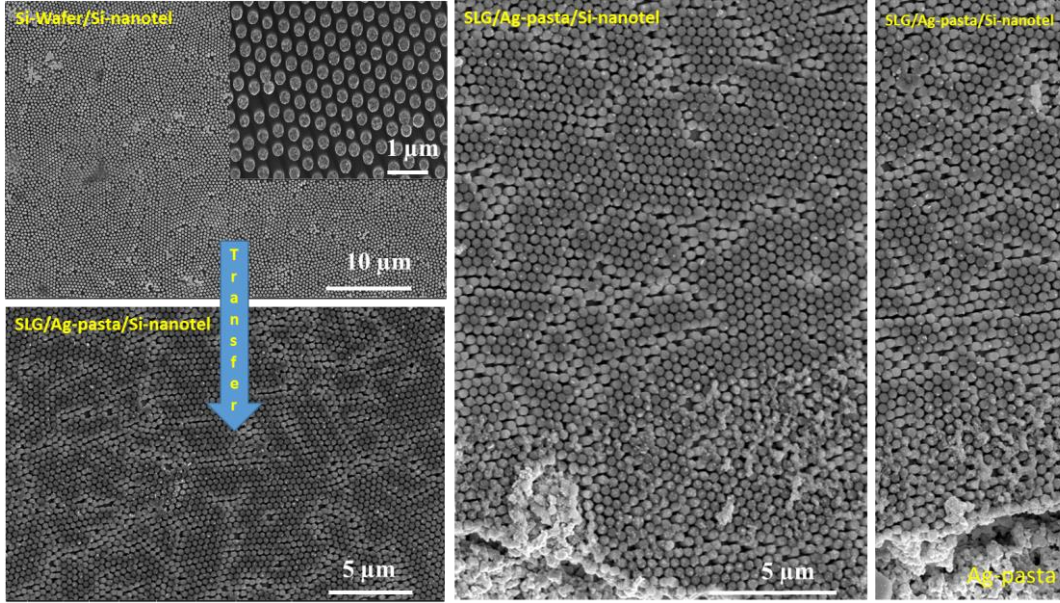
tabanlı güneş hücresinin üretimi için son derece önemli bir gerekliliktir. Üretilen SLG/Ag-pasta/n-Si-nanotel/P-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücresinin fotovoltaiik performansı bilgisayar kontrollü bir güneş simulatörü altında AM 1.5G ışık koşulu altında test edildi. Karanlıkta (dark) ve AM 1.5G altında kaydedilen akım-voltaj (I-V) karakteristikleri **Şekil 4.4.9**'da sunulmuştur. Fotovoltaiik etkinin varlığını daha açık bir şekilde ortaya koyduğu için aynı şekilde aynı verilerle çizilen (AM 1.5G altında ölçülen) yarı-logaritmik I-V karakteristiği de verilmiştir. Kaydedilen I-V karakteristiklerinden güneş hücresinin açık-devre voltajı ( $V_{oc}$ ), kısa-devre akım yoğunluğu ( $J_{sc}$ ), doldurma çarpanı (FF) ve güç çevirim verimi ( $\eta$ ) sırasıyla 0.40 V, 19.20 mA/cm<sup>2</sup>, %17 ve %1.31 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar hem CZTS ile Si nanotelleri biraraya getirerek hem de nanotellerin Ag-pasta kaplı cam alttaşlar üzerine transfer edilerek oluşturulan SLG/Ag-pasta/n-Si-nanotel/P-CZTS/ITO/Al yapısındaki ilk güneş hücresine aittir ve ilk kez bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. Si nanotellerle CZTS'yi (bizim dışımızda) birada kullanarak oluşturulmuş güneş hücresi literatürde bildirilmemiş olsa da planer yapıda Si-wafer üzerine CZTS kaplanarak oluşturulmuş güneş hücrelerin varlığı literatürde bildirilmiştir (Jiang et al., 2011, Song et al., 2015, Yeh et al., 2016). Bildirilen bu çalışmalarla rapor edilen verim değerleri bizim elde ettiğimiz %1.31'lik verimin oldukça altındadır. Planer yapı için şu ana kadar rapor edilen en yüksek verim %1.13 olup Mo/CZTS/n-Si/Al yapısındaki güneş hücresine aittir (Yeh et al., 2016). Bahsi geçen bu yapı n-Si wafer'ın spin-kaplama yöntemiyle p-CZTS katmanı ile kaplanmasıyla oluşturulmuştur. Bizim çalışma kapsamında elde ettiğimiz verimin planer konfigürasyonu ile elde edilen değerden daha yüksek olması entegre edilen Si nanotellerin ışık-tuzaklaması ve etkin taşıyıcı toplama verimi gibi üstün özelliklerine bağlanabilir. Şekil 4.4.9 (c-b)'de sınulan yansıma ve geçirgenlik spektrumlarından da çok açıkça görülebileceği gibi Si nanotellerin dramatik bir ölçüde geçirgenliği ve yansımayı (her ikisi de %1'in altında) azaltma yetisi sözkonusudur. Yürütülen bu çalışma kapsamında elde edilen bu başarı sadece verimin planer yapıdakilere göre daha yüksek olması değil aynı zamanda ana alttaş dışında farklı taşıyıcı alttaşlar üzerine (geçirgen-ilet-yüzeyler (TCO), amorf ve esnek) inşa edilebilmelerine olanak sağlamaları açısından son derece büyük bir önem arz etmektedir. Kaydedilen bu verim değerinin (% 1.31) gelecekteki çalışmalarla nanotellerin (uzunluk, en-boy, yönelim, yoğunluk ve yüzey pasivizasyonu gibi), CZTS katmanının (elektriksel, optiksel ve morfolojiksel) ve alt-üst kontaklarının nitelikleri daha da geliştirilerek iyileştirilebileceği çok aşırıdır. Sadece Si nanotellerin (yüksek alan-hacim oranından dolayı yüksek derecede yüzey kusurlarına sahip) pasivizasyonu bile verimi önemli bir derecede iyileştirebileceği bilinen bir gerçektir.



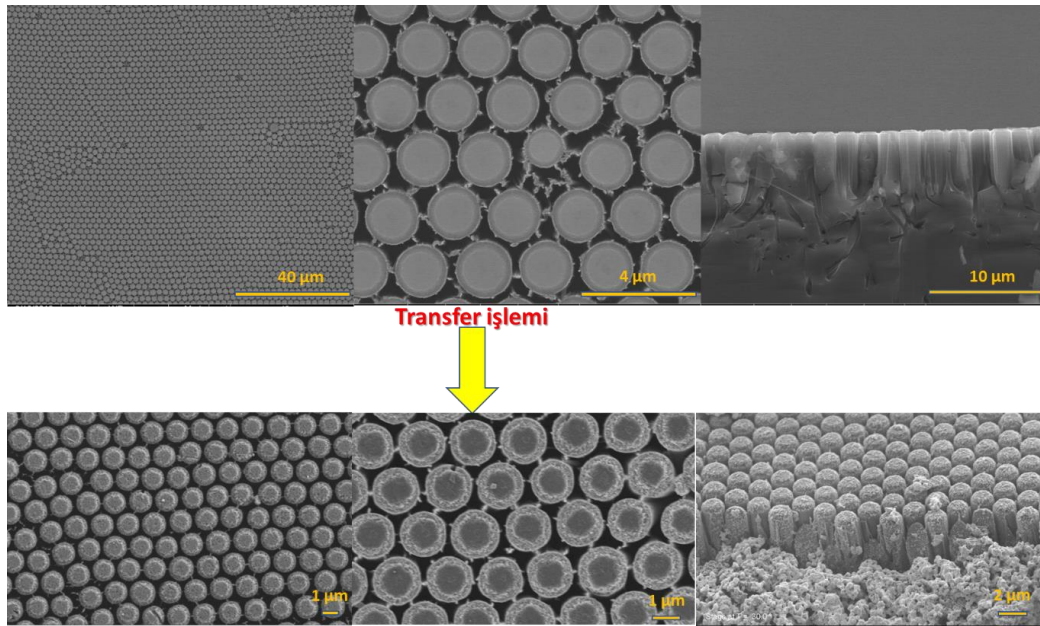
**Şekil 4.4.9:** (a) SLG/Ag-pasta/n-Si-nanotel/P-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücresinin karanlıkta (dark) ve AM 1.5G ışık (light) altında kaydedilen akım-voltaj (I-V) karakteristikleri. (b) Aynı verilerle çizilen (AM 1.5G altında ölçülen) ve fotovoltaik etkiyi çok daha net bir şekilde ortaya çıkaran yarı-logaritmik I-V karakteristiği. Geçirgen-iletken cam üzerine transfer edilen Si-nanotellerin (c) CZTS katmanıyla dekore edilmeden (d) edildikten sonraki geçirgenlik (transmittance) ve yansıma (Reflectance) spektrumları. İç resim Si nanotellerin geçirgen-iletken-cam üzerine transfer edildikten sonraki görüntüsünü vermektedir.

Elektrotsuz-oyma tekniğiyle sentezlenen düzensiz yapıdaki Si nanotel tabanlı güneş hücrelerin yanısıra nano-kürelerle oluşturulan maske kullanılarak belirli çaplarda, uzunluklarda, en-boy oranlarında ve desenlerdeki düzenli yapıda Si 1D nano/mikro-yapı tabanlı güneş hücreleri de bu çalışma kapsamında üretildi ve fotovoltaik performansları araştırıldı. Düzensiz yapıda sentezlenen Si nanoteller tabanlı güneş hücreleri için aktarılan aynı aşamalar bu düzenli yapıdaki Si nano/makro yapılarla inşa edilen güneş hücreleri için de aynen takip edildi. Başka bir deyişle, sentezlendikten sonra ana alttaş üzerinden alınıp Ag-pasta kaplı cam-alttaşlar üzerine transfer edildi ve daha sonra sırasıyla CZTS, ITO ve Al katmanlarıyla dekore edilerek güneş hücreleri oluşturuldu. Bir çok çap ve uzunluktaki düzenli yapıdaki Si nano/makro-yapılarla güneş hücresi oluşturulsa da burda en iyi performansı sergileyen aygıtta ait sonuçlar sadece aktarılacaktır. **Şekil 4.4.10** ve **Şekil 4.4.11**'den görülebileceği gibi farklı çaplardaki Si nano/makro-yapılar ana alttaşta sahip oldukları düzen ve hiyerarşi korunarak Ag-

pasta kaplı cam taşıyıcı altaşlar üzerine aktarılması başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Bu da yürütülen çalışmanın ortaya koyduğu başarıyı göstermektedir.



**Şekil 4.4.10:** Yaklaşık 300 nm çapındaki Si nanotellerin Ag-pasta kaplı cam altaşlar üzerine transferini gösteren SEM görüntüleri. Üst-sol görüntü ana-altaş üzerinde sentezlenen Si nanotelleri göstermektedir. Sol alt ve sağdaki görüntüler ise Ag-pasta kaplı cam altaş üzerine transfer edildikten sonraki durumu göstermektedir.

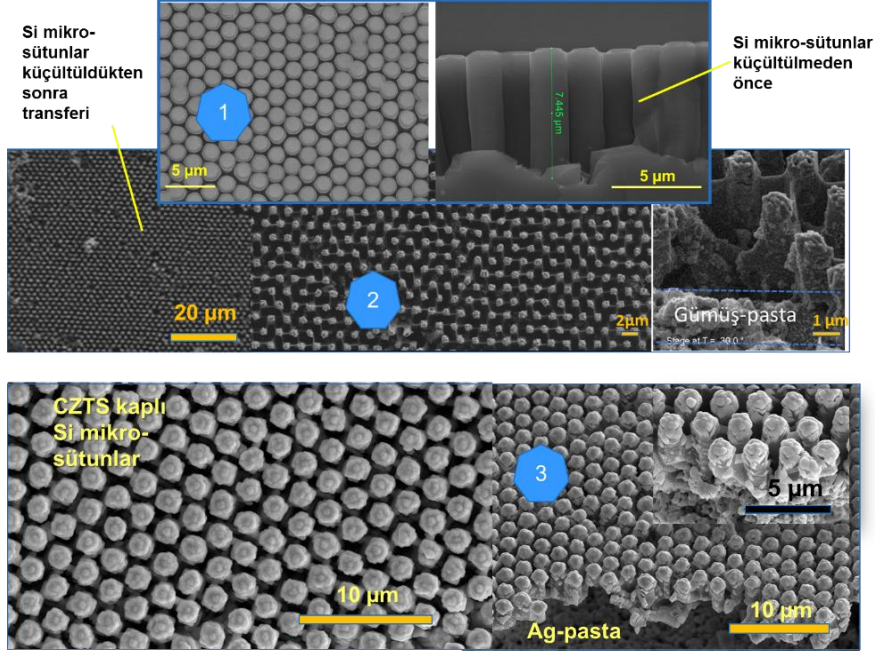


**Şekil 4.4.11:** Yaklaşık 2000 nm çapındaki Si nanotellerin Ag-pasta kaplı cam altaşlar üzerine transferini gösteren SEM görüntüleri. Üsteki görüntüler transfer edilmeden önceki durumu altakiler ise Ag-pasta kaplı cam-altaşlar üzerine transfer edildikten sonraki durumu göstermektedirler.

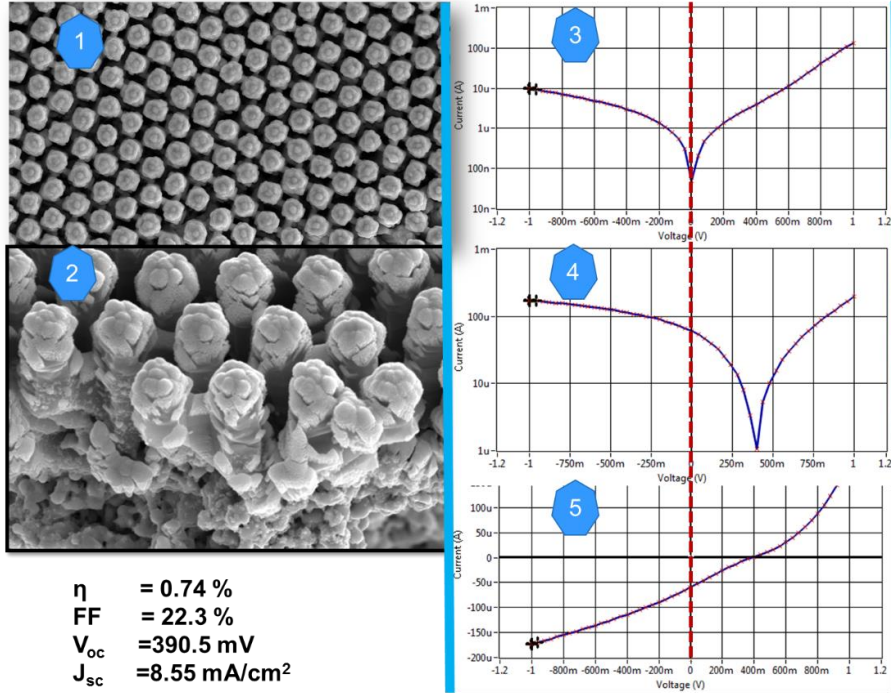


Özellikle **Şekil 4.4.11** de SEM görüntüleri sunulan çapları yaklaşık 2  $\mu\text{m}$  ve uzunlukları  $\sim 6.5$   $\mu\text{m}$  olan mikro-sütunların ana altaş üzerinden alınıp düzenleri korunarak önce PMMA kaplı 1. Cam altaş ve ondan sonra Ag-pasta kaplı 2. Cam altaş üzerine transferlerinin gerçekleştirilmiş olması son derece büyük bir başarıdır ve ilk kez bu çalışma kapsamında yapılmıştır. Çaplar büyük olduğu durumlarda neredeyse iki Si mikro sütun arasında hiç boşluk kalmayacağı için hem transfer aşamasında kullanılan taşıyıcı altaş üzerindeki PMMA'ye batırma noktasında hem de katılaştıktan sonra bunları uygulanan yatay bir kuvvetle ana altaştan kopartılıp transfer edilmesi son derece zordur ve yüksek kuvvetler gerektirmektedir.

Daha önceki bölümlerde aktarıldığı gibi farklı çaplarda düzenli yapıda nano/makro tapıların sentezi için ya büyük çaplardaki PS nanoküreler ilk önce  $\text{O}_2$  plazma ile küçültülüp nano/makro-yapılara dönüştürüldü ya da ilk önce büyük çaplarda makro-sütunlar sentezlenip ondan sonra çapları KOH çözeltisi kullanılarak çeşitli süreler için bu çözeltide bekletilerek küçültüldü. Yapılan bütün denemeler ve inşa edilen bütün aygıtlar içerisinde en yüksek verimi KOH ile küçültülerek sentezlenen Si makro-sütunla inşa edilen aygıtlar sergilemiştir. **Şekil 4.4.12** bu işlem sonucu sentezlenen Si-mikro sütunların Ag-pasta kaplı 2.cam altaş üzerine transferini gösteren SEM görüntülerini sunmaktadır. Başlangıçta çapları 2  $\mu\text{m}$  olan mikro-sütunlar KOH çözeltisinde (%18 çözelti) yaklaşık 6 dakika bekledikten sonra çapları yaklaşık 1  $\mu\text{m}$ 'ye kadar indirildi. Akabinde Ag-pasta kaplı cam altaş üzerine düzenleri korunarak başarılı bir şekilde transfer edildi. Ag-pasta kaplı cam altaş üzerine aktarıldıktan sonra daha önce belirtildiği şekilde e-demeti yöntemi kullanılarak Si mikro-sütunlar yaklaşık 600 nm kalınlığında bir p-tipi CZTS çekirdek katmanı ile dekore edildi. **Şekil 4.4.12** aynı zamanda CZTS kaplandıktan sonraki Si mikro-sütunların durumlarını gösteren SEM mikro-grafları da göstermektedir. Resimlerden de çok açıkça görülebileceği gibi mikro-sütunlar düzgün bir şekilde CZTS katmanı ile dekore edilmiştir. CZTS katmanından sonra daha önce ifade edildiği şekliyle sırasıyla ITO ve Al katmanları da kaplanarak *SLG/Ag-pasta/Si-MikroSütun/CZTS/ITO/Al* güneş hücresi yapısı tamamlandı. İnşa edilen güneş hücresinin performansı AM 1.5 G altında test edildi. İnşa edilen güneş hücresi için karanlıkta ve (AM 1.5G ışık altında kaydedilen I-V karakteristikleri **Şekil 4.4.13**'te gösterilmiştir.



**Şekil 4.4.12:** (1) Transfer edilmeden önceki, (2) çapları KOH ile küçültüldükten sonra Ag-pasta kaplı cam alttaşlar üzerine transfer edildikten sonraki ve (3) Ag-pasta kaplı cam alttaş üzerindeyken CZTS ile dekore edilmiş Si mikrosütunların kesit ve eğimden çekilen SEM görüntüleri.



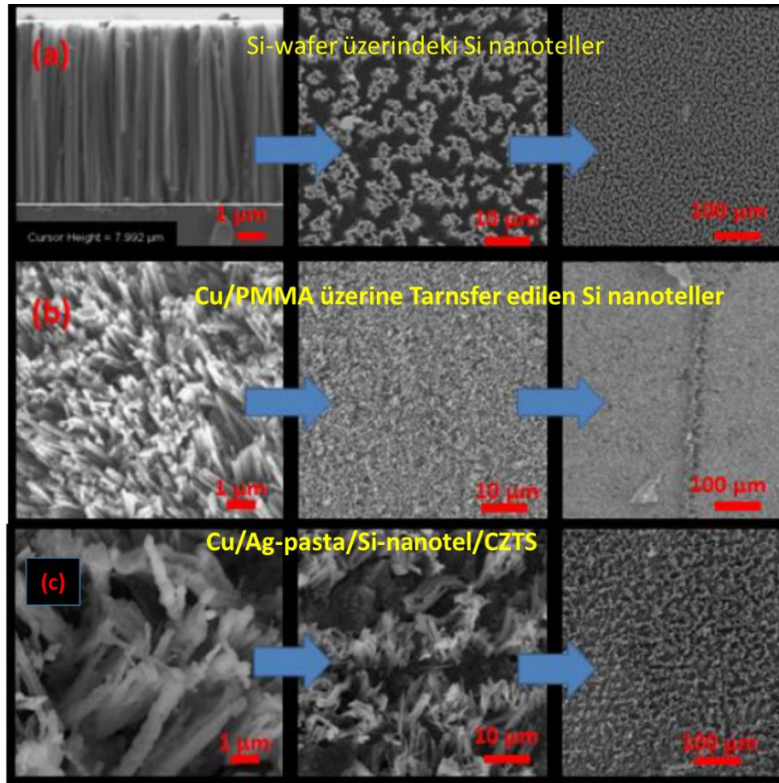
**Şekil 4.4.13:** (1-2) Ag-pasta kaplı cam alttaş üzerine aktarılan ve 600 nm kalınlığındaki bir CZTS katmanıyla dekore edilen Si-mikro sütunlar için kesitten ve belirli bir açıyla çekilmiş SEM görüntüleri. İnşa edilen *SLG/Ag-pasta/Si-MikroSütun/CZTS/ITO/Al* güneş hücresi için (3) karanlıkta ve (4-5) AM 1.5G ışık altında kaydedilen I-V karakteristikleri. Oluşturulan aygıtın diyot karakterinin (rectification) ve fotovoltaik etkinin açık bir şekilde ortaya çıkarılması adına hem karanlıkta (3) hem de ışık altında (4) elde edilen I-V verilerin yarı-logaritmik grafikleri çizilmiştir.

Karanlıkta ölçülen I-V karakteristiğinden anlaşılacağı üzere ileri ve geri polarlamada bayaşandığında farklı miktarlarda akım geçmektedir. Bu tipik bir diyot davranışı (doğrultma) olup seçilen n-Si ile p-CZTS materyalleri arasında bir p-n hetero-ekleminin oluştuğuna kanıt olarak sunulabilir. Kaydedilen I-V karakteristiklerinden güneş hücresinin  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF ve  $\eta$  parametreleri sırasıyla 0.39 V, 8.55 mA/cm<sup>2</sup>, %22.5 ve %0.74 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar hem CZTS ile Si nanotelleri biraraya getirerek hem de nanotellerin Ag-pasta kaplı cam alttaşlar üzerine transfer edilerek oluşturulan SLG/Ag-pasta/n-Si-nanotel/P-CZTS/ITO/Al yapısındaki ilk güneş hücresine aittir ve ilk kez bu çalışma kapsamında gerçekleştirilmiştir. Daha önce de belirtildiği üzere aynı materyal kombinasyonu ile olmasa da benzer mimarilerde üretilen güneş hücreleri için rapor edilen verimlerden oldukça yüksektir.

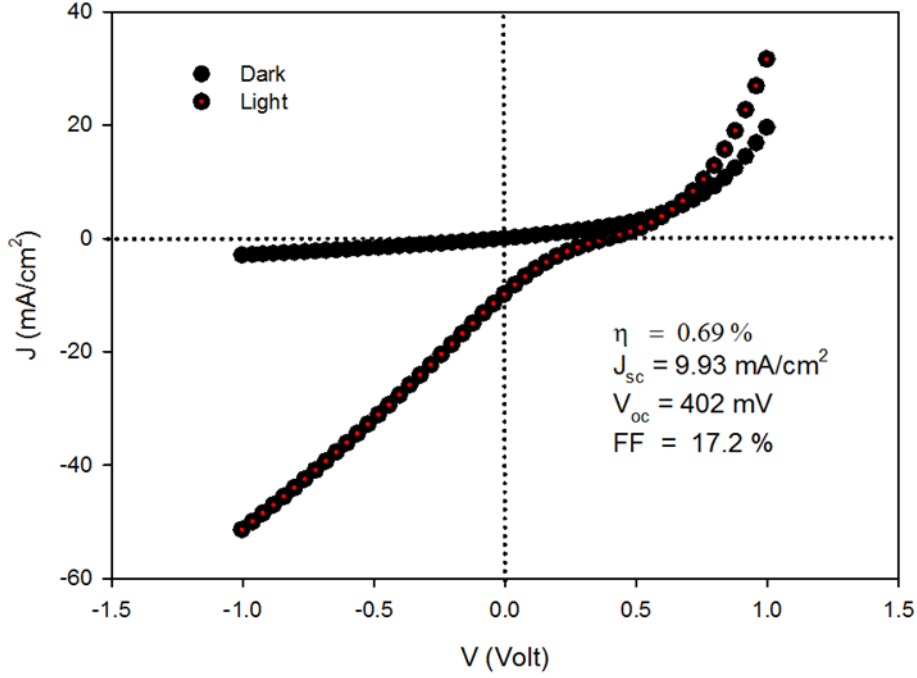
### **Bakır-Folyo Alttaş Üzerine İnşa Edilen Güneş Hücresi**

Esnek alttaş olarak kullanılan bakır folyolarda transfer işlemi önceki bölümlerde değerlendirilen sert alttaşlara göre nispeten daha karmaşık bir işlemdir. Kırma işleminde kuvvet uygulandığında esnek alttaşın kolayca şekil değiştirmesi transfer işleminin dikkat ile yapılmasını zorunlu hale getirmektedir. Ayrıca PMMA kaplamanın da bakır folyo üzerinde tutuculuğu cam alttaşlara göre daha az olması, kırma işlemi sırasında PMMA tabakasının da esnek alttaştan ayrılması riskini ortaya koymaktadır. **Şekil 4.4.14** (a) ve (b) Cu-folyo üzerine aktarılmadan önceki ve aktarıldıktan sonraki sonraki rastgele bir dizilime sahip Si nanotellerin kaydedilmiş SEM görüntülerini göstermektedir. Önceki bölümlerde belirtildiği üzere 8 ~ $\mu$ m uzunluktaki nanotellerin transfer işlemi için ~3  $\mu$ m'lik PMMA kalınlığının ideal olduğu tespit edilmişti. **Şekil 4.4.14** (b)'den de açıkça görülebileceği gibi ana alttaş üzerinde sentezlenen Si nanoteller düzünleri büyük ölçüde korunarak PMMA kaplı Cu-folyo alttaş üzerine transferi gerçekleştirilmiştir. Bu çalışma kapsamında asıl amaç transfer edilen Si nanotellerin bir CZTS soğurucu katmanla dekore edilip n-Si/p-CZTS hetero-eklemi oluşturmaktır. Cu-folyo alttaş üzerinde PMMA'ye batırılmış bir şekilde tutulan nanotellerin CZTS ile dekore edildikten sonra üretim-sonrası tavlama işlemine tabi tutulması gerekmektedir. Çünkü CZTS ince filmlerle yapmış olduğumuz çalışmalar neticesinde en iyi filmler 500 °C'lik bir ısısal işlem gerektiği ortaya çıkarılmıştır. PMMA'ye batırılmış halde bulunan ve CZTS ile dekore edilmiş olan Si nanoteller bu sıcaklıklara kadar ısıtıldığında PMMA'nin yumuşaması dolayısıyla Cu-alttaş üzerinde tutmak mümkün olamamaktadır. Bu

sorunun giderilmesi adına ikinci bir Cu-folyo alttaşı daha önce belirtildiği şekilde Ag-pasta katmanıyla kaplandı ve 1.Cu-folyo alttaşı üzerine aktarılan nanoteller bunun üzerine tekrar transfer edildi. Hemen akabinde Cu-folyo/Ag-pasta/yapısındaki alttaşı üzerine aktarılan nanoteller 600 nm kalınlığındaki CZTS katmanıyla dekore edildi. Kaplamadan sonra Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS yapısı N<sub>2</sub> gaz akışı altında 500 °C'de 30 dk ısıtıldı. Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS/ITO/Al yapısının tamamlanması adına daha sonra sırasıyla ITO ve Al katmanları daha önce aktarılan aşamalar takip edilerek kaplandı. Bu şekilde arzu edilen ve esnek yüzey üzerinde inşa edilebilen Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS/ITO/Al yapısındaki güneş hücresi tamamlanmış oldu. Ag-pasta kaplı Cu-folyo alttaşı üzerine transfer edildikten sonra CZTS ile dekore edilerek oluşturulan Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS yapısının kaydedilmiş SEM görüntüleri **Şekil 4.4.14** (c)'de sunulmuştur. Farklı büyütme güçlerinde kaydedilen SEM görüntülerden de anlaşılacağı üzere büyük bir alanda transfer edilen Si nanotellerin büyük bir bölümü CZTS çekirdek katmanıyla kaplanmıştır. Oluşturulan Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS/ITO/Al güneş hücresi aygıt yapısındaki Cu-folyo/Ag-pasta ve Al sırasıyla alt ve üst kontak bileşenleri olarak görev yapmaktadır.



**Şekil 4.4.14:** (a) Ana alttaşı üzerinde sentezlenen, (b) Cu-folyo/PMMA alttaşı üzerine transfer edilen ve (c) Ag-pasta kaplı Cu-folyo üzerine aktarıldıktan sonra 600 nm kalınlığındaki CZTS katmanıyla dekore edildikten sonraki Si nanotellerin (~8,0 μm uzunluğundaki )kaydedilmiş SEM görüntüleri.



**Şekil 4.4.15:** Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS/ITO/Al yapıdaki güneş hücresinin karanlıkta (Dark) ve ışık (Light, AM 1.5G) altında kaydedilen I-V karakteristikleri ve hesaplanan performans parametreleri.

Transfer işlemi sonrası Ag-pasta ile kaplı Cu folyo üzerine aktarılan NT'lerin folyonun esnek doğası nedeniyle belirli bölgelerde küçük açılı yönelimlerinin olduğu da görülebilmektedir. Kırma işlemi folyonun şekil değiştirmesi nedeniyle Si-NT'lerin bu yönelimde kaldığı düşünülmektedir. Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS/ITO/Al yapısı oluşturulduktan sonra fotovoltaik özelliklerinin belirlenmesi için hem karanlıkta hem de AM 1.5G ışık altında I-V ölçümleri gerçekleştirildi. Kaydedilen I-V karakteristikleri **Şekil 4.4.15**'de sunulmuştur. Karanlıkta (Dark) ölçülen I-V karakteristiğinden görülebileceği gibi standart diyot davranışı sergilenmektedir. Bu da n-tipi Si-nanotellerle p-tipi CZTS arasında p-n heteroeklemin oluştuğuna işaret etmektedir. Işık (Light, AM 15.G) altında I-V ölçümü tekrarlanığında ise aygıtın fotovoltaik etki sergilediği açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Işık altında kaydedilen I-V eğrisi kullanılarak oluşturulan Cu-folyo/Ag-pasta/n-Si-NT/p-CZTS/ITO/Al yapıdaki güneş hücresinin  $V_{oc}$ ,  $J_{sc}$ , FF ve  $\eta$  parametreleri sırasıyla 0.402 V, 9.93 mA/cm<sup>2</sup>, %17.2 ve %0.69 olarak hesaplandı. Daha öncede belirtildiği üzere bu materyal kombinasyonu ve aygıt mimarisiyle yapılan ilk çalışma olduğu için üretilen güneş hücresinin performansını literatürle karşılaştırmak mümkün değil. Fakat farklı materyallerle benzer mimarilerde üretilen hücrelerle mukayese edildiğinde (% 0.1 ile % 0.46 aralığında ) (Garnett and Yang, 2008, Tsakalakos et al., 2007) oldukça iyi bir performansa sahip olduğu söylenebilir. Esnek alttaşlar üzerinde transfer işlemiyle inşa edilen nanowire tabanlı güneş hücresinde yönelim açısından bazı sorunların

varlığı katı alttaş üzerinde inşa edilen güneş hücresinin performansına nazaran daha düşük olması kabul edilebilir bir sonuçtur. Yönelim problemi kaplanan üst kantağın (Al) temas edebileceği nanotel sayısını azaltacağından bu şekilde bir göreceli performans düşüklüğüne neden olabilmektedir.

## 5.SONUÇ

Gerçekleştirilen proje kapsamında 1.nesil güneş hücrelerin sunduğu avantajları, esneklik, hafiflik ve ucuz-üretilebilirlik gibi avantajlar sunan, 3. nesil güneş hücrelerin sağladığı avantajlarla birleştiren yeni nesil güneş hücrelerin üretilmesi planlanmıştır. Soğurma katmanı olarak görev alacak olan CZTS ince filmleri, daha önce denenmemiş olan bir yaklaşımla (tek kristal CZTS kaynak tozun elektron-demeti tekniği ile buharlaştırılması yoluyla) pratik bir şekilde istenilen kalınlık ve içerikte kontrollü olarak üretilmesi ve daha sonra da ana alttaş üzerinde sentezlenip farklı alttaşlar üzerine aktarılan Si nano/makro-yapılara dekore edilmesiyle hedeflenen aygıtların inşa edilmesi planlanmıştır.

Elektrotsuz-oyma/nanoküre-litografi birleşimi bir yöntemle hem rasgele dağılımlı (düzensiz) hem de çapları 90 nm-2µm ve uzunlukları 300 nm- 25 µm aralığında belirli bir düzende sıralanmış 1-boyutta (1D) Si nano/makro-yapıların üretilmesi tekrarlanabilir şekilde üretilmesi başarılmıştır. Bu yapıların oluşturulması için 460 nm ve 3000 nm çaplarındaki polystyrene (PS) nanoküreler spin-kaplama yöntemiyle (3000 rpm, 30 saniye) temizlenen Si alttaşlar üzerine tek-katman ve hegzagonal bir dizilimde kaplanarak maske olarak kullanılması sağlanmıştır. Farklı çaplarda Si 1D yapıların üretimi için PS kürelerin boyutları O<sub>2</sub> plazma işlemiyle küçültüldü. Küçültme işlemi oksijen atmosferinde (50 sccm O<sub>2</sub>) ve 50 mTorr ortam basıncında gerçekleştirildi. Farklı güçler ve süreler kullanılarak çaplarının küçültülmesi başarılmıştır. Bu işlemler için 50W- 60s, 50W- 100s ve 70W- 60s gibi farklı güçlerde ve sürelerde plazma işlemi uygulandı. Güç 70W olarak ayarlandığında, işlem süresi 60s iken çapların ortalama 250 nm, 80 s iken çapların ortalama 150 nm, 100 s iken çapların ortalama 140 nm ve 240 s iken çapların ortalama 100 nm olduğu gözlenmiştir. Farklı oranlarda çapları küçültülmüş olan PS nanoküre katmanı daha sonra farklı kalınlıklarda metallerle (Au ve Ag) kaplanıp lift-off ile kaldırılarak metalik desen oluşturuldu. En son H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/HF çözeltisinde farklı sıcaklık ve sürelerde tutularak belirli düzende, uzunlukta ve çaplarda Si 1D yapıların sentezlenmesi başarılmıştır. Ayrıca

mikron-skalasında üretilen Si mikro-sütunlar KOH çözeltisine maruz bırakılarak çapların küçültülmesi sağlanmıştır.

Üretilen düzenli ve düzensiz yapıdaki Si 1D-yapılar bir polimer poly(methyl methacrylate) (PMMA) vasıtasıyla üzerinde sentezlendikleri alttaştan (Si-wafer) alınarak farklı fiziksel yapıdaki (cam, Ag-pasta kaplı cam, bakır-folyo ve ITO) taşıyıcı alttaşlar üzerine ana-alttaştaki düzenleri korunarak transferleri başarıyla gerçekleştirilmiştir. Transfer işlemi farklı çapta, uzunlukta ve yoğunluktaki düzenli ve düzensiz Si 1D yapıları için de başarılı bir şekilde hiyerarşisi korunarak gerçekleştirilmiştir. Transfer işlem için kullanılan PMMA polimerin kalınlığının transfer edilecek olan 1D yapıların çap, uzunluk ve yoğunluğa göre belirlenmesi gerektiği çok açık bir şekilde gözlemlenmiştir. Sonraki aşamada iletken olmayan cam alttaş üzerine transfer edilen farklı yoğunluk ve uzunluktaki (düzenli ve düzensiz) N tipi 1D nano/mikro-yapılar gümüş (Ag) pasta ile kaplanmış ikinci bir cam alttaşa aktarılması başarıyla gerçekleştirilmiştir. İkinci taşıyıcı alttaş üzerine kaplanan Ag pasta iletken özelliği sayesinde aygıt yapısı için alt kontak görevi görmektedir. Belirtilen bu çalışmalar ***iş paketi-1*** kapsamında gerçekleştirildi. Bu iş paketi kapsamında öneride belirlenen ***“Elektrodsuz-oyma (electroless etching (EE))/NSL (nanoküre-litografi) birleşimi bir yaklaşımla farklı yarıçap, uzunluk, aralık ve yoğunlukta üretilmesi ve farklı alttaşlar üzerine transfer edilmeleri amaçlanmıştır. Oluşturulan bir-boyutlu (1D) yapıların transfer-polimerleri vasıtasıyla düzenleri korunarak ana-alttaştan (Si-wafer) koparılıp taşıyıcı bir alttaşa (cam, metal ve esnek yüzeyler) aktarılmaları*** “ hedef başarıyla tutturulmuştur.

Dikey-Bridgman kristal büyütme yöntemi kullanılarak proje önerisinde ***iş paketi-2*** kapsamında tutturulması hedeflenen  $Cu/(Zn+Sn) = 0.96$  içerik oranındaki mono-faz CZTS tek kristallerin üretilmesi hedefe çok yakın olan bir değerde ( $Cu/(Zn+Sn) = 0.98$ ) mono-faz olarak büyütülmesi başarılmıştır. Üretilen CZTS kristalin sahip olduğu elektriksel özellikleri bu kristal için literatürde bildirilen ortalama değerlerden daha iyi olduğu tespit edilmiştir. Büyütülen kristallerde (Cu-fakiri ve Zn-zengini) bakır-boşluk ( $V_{Cu}$ ) kökenli alıcı seviyelerin (1-30 meV aktivasyon enerjili) varlığı gerçekleştirilen sıcaklık-bağımlı iletkenlik ölçümlerinden ortaya konulmuştur. Ayrıca, gerçekleştirilen sıcaklık bağımlı foto-iletkenlik (halojen-lamba ışığı altında) ölçümlerinden büyütülen CZTS kristallerin görünür ışığa duyarlı oldukları tespit edilmiştir. Cu-fakiri ve Zn-zengini içerik dışında Cu-fakiri ve Cu-zengini içeriğe sahip CZTS tek kristallerin büyütülmesi ayrıca başarılmıştır. Elektriksel özellikler açısından en iyi sonuçlar beklendiği üzere Cu-

fakiri ve Zn-zengini bir içerikte hazırlanan CZTS kristalleriyle ulaşılabileceği tespit edilmiştir.

Cu-fakiri ve Zn-zengini bir içerikte büyütülen CZTS kristal külçeden alınan bir miktar kristal tozun e-demeti yöntemiyle buharlaştırılması sonucu kaynak tozdaki içerik element oranına yakın bir içerikte mono-faz p-tipi CZTS ince filmlerin üretilmesi **iş paketi-3** kapsamında başarıyla gerçekleştirilmiştir. CZTS filmleri hem Si hem de cam alttaşlar üzerine 250-1000 nm kalınlık aralıklarında arzu edilen farklı stokometrilere üretilmesi başarılmıştır. XRD, EDXA, geçirgenlik-yansıma, Hall, Raman, XPS, AFM, SEM ve daha bir çok ölçüm tekniğiyle üretilen CZTS ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri detaylı olarak araştırılmıştır. Karakterizasyon çalışmalarının büyük bir bölümü Cu-fakiri ve Zn-zengini içerikte kaplanmış CZTS filmleri için gerçekleştirilmiştir. Üretilen CZTS ince filmlerin yasak enerji bant aralığı bir güneş hücresinde kullanılacak ideal bir soğurucu katmanın sahip olması gereken değere (1.45 eV) çok yakın bir değerde (1.5 eV) olduğu görülmüştür. Kaplanan CZTS ince filmleri için gerçekleştirilen sıcaklık-bağımlı iletkenlik ölçümlerinden tıpkı kendisinden türetilen kristalde olduğu gibi Cu-boşluk ( $V_{Cu}$ ) kaynaklı alıcı seviyelerin (12-60 meV aktivasyon enerjili) varlığı tespit edilmiştir. CZTS filmleri için yapılan sıcaklık bağımlı Hall-ölçümlerinden mobilite ve deşik-konsantrasyon değerleri hesaplandı. Başlangıçta oldukça düşük olan bu parametreler uygulanan optimizasyon aşamaları (özellikle kalınlık parametresi) sonucunda sırasıyla  $14 \text{ cm}^2/\text{V.s}$  ve  $1.97 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  gibi oldukça yüksek değerlere çıkartılması başarılmıştır. Bu değerler aynı materyal için literatürde bildirilen değerlerden oldukça yüksektir. Cu-fakiri ve Zn-zengini bir içerikte üretilen CZTS ince filmler hem soda-kireç cam (SLG) hem de Si-wafer alttaşlar üzerine kaplanarak materyalin ışığa olan duyarlılığı test edildi. Ölçümler, filmlerin ışığa olan tepkisinin oldukça iyi olduğunu çok açık bir şekilde ortaya koymuştur. Elde edilen bu sonuçların bir bölümü 4.9 etki-faktörü çok prestijli bir dergi olan RENEWABLE ENERGY dergisinde 17 Mayıs 2019 tarih itibarıyla yayınlanması kabul edilmiştir (Elif Peksu, Makbule Terlemezoglu, Mehmet Parlak, Hakan Karaagac, "Characterization of One-Step Deposited  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  Thin Films Derived From a Single Crystalline Powder", *Renewable Energy* (2019), doi: 10.1016/j.renene.2019.05.076).

**İş paketi-4** kapsamında gümüş-pasta kaplı SLG alttaşlar (4-10  $\mu\text{m}$  kalınlığında) üzerine transfer edilen 1D Si-nano/makro-yapılarla n-Si/p-CZTS çekirdek-kabuk mimarisinde güneş hücrelerin inşası transfer edilen bu Si-nano/makro-yapıların e-demetiyle kaplanan belirli kalınlıktaki p-tipi CZTS katmanlarıyla dekore edilmesiyle başarılmıştır. Farklı çaptaki ve uzunluktaki düzenli ve düzensiz yapıdaki 1D Si-yapılar farklı kalınlıktaki CZTS katmanıyla bir araya getirilerek



fotovoltaik etki sergileyen bir çok aygıtın üretilmesi başarılmıştır. Düzensiz rasgele dağılımlı Si-nanotellerle ( 8  $\mu\text{m}$  uzunluğunda) ve 600 nm kalınlığındaki CZTS ince film katmanıyla inşa edilen n-Si/p-CZTS/ITO/Al güneş hücresi için şu ana kadar rapor edilen en yüksek verim değeri (%1.31) kaydedilmiştir. Elde edilen bu sonuçlar 14-18 nisan 2019 tarihleri arasında Amerika Birleşik Devletlerinde (Baltimore, Maryland) gerçekleştirilen SPIE Defense+Commercial Sensing konferansında *Davetli-yayın (invited-paper)* olarak basılmıştır (“*Transfer of ordered and disordered Si nanowires onto alien substrates for the fabrication of third-generation solar cells*”, Proc. SPIE 10982, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications XI, 1098205 (13 May 2019); doi: 10.1117/12.2518610). Literatürde planer Si-alttaşlar üzerine kaplanan CZTS ince filmlerle (Mo/p-CZTS/n-Si/Al) üretilen güneş hücreleri mevcuttur. Bu tür mimaride inşa edilen hücrelerle başarılan en yüksek verim %1.13 olarak bildirilmiştir. Bu proje kapsamında Si 1D yapılarla elde edilen daha yüksek verim 1D nano-yapılara özgü olan ışık tuzaklaması ve yüksek verimlilikte yük taşınım özelliklerine atfedilmiştir. Bu çalışmanın bu tür yapıların amorf, esnek ve geçirgen-iletken yüzeyler üzerine de inşa edilebilme olası sunması elde edilen başarının önemini açıkça ortaya koymaktadır. Düzenli yapıdaki nano/mikro-yapıdakilerle üretilen güneş hücrelerinde en yüksek değer % 0.74 olarak kaydedilmiştir. Benzer aygıt mimarisinde ve material kombinasyonunda güneş hücrelerin literatürde henüz rapor edilememiş olması nedeniyle bu projede elde edilen performans değerleri literatürle karşılaştırılması mümkün olmamıştır. Esnek yüzey üzerine düzensiz Si nanotellerle inşa edilen güneş hücresi için kaydedilen en yüksek verim değeri ise % 0.69 olarak saptanmıştır.

Elde edilen sonuçlar birlikte değerlendirildiğinde görülebileceği gibi ileriki çalışmalar kapsamında üretilecek olan 1D yapılarının geometrilerinin (yoğunluk, uzunluk, çap vs) optimize edilmesi, kaplanacak filmlerin özelliklerin (elektriksel ve optiksel) geliştirilmesi, ve alt/üst kontakların temas noktasında ve iletkenlik noktasında iyileştirilmeleri sağlandığı takdirde esnek, amorf ve geçirgen-iletken yüzeyler üzerine inşa edilebilen düşük maliyetli ve yüksek verimlilikli güneş hücrelerin üretilmelerinin mümkün olacağı çok açıktır. Bu proje kapsamında elde edilen ilk sonuçlar bunun başarılması noktasında güçlü umutlar vaatmektedir.



## KAYNAKLAR

- Araki, H., Mikaduki, A., Kubo, Y., Sato, T., Jimbo, K., Maw, W. S., Katagiri, H., Yamazaki, M., Oishi, K. & Takeuchi, A. 2008. "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of stacked metallic layers." *Thin Solid Films*, 517, 1457-1460.
- Barkhouse, D. A. R., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. 2012. "Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub> solar cell." *Progress in Photovoltaics*, 20, 6-11.
- Chang, H. C., Lai, K. Y., Dai, Y. A., Wang, H. H., Lin, C. A. & He, J. H. 2011. "Nanowire arrays with controlled structure profiles for maximizing optical collection efficiency." *Energy & Environmental Science*, 4, 2863-2869.
- Chartier, C., Bastide, S. & Levy-Clement, C. 2008. "Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>." *Electrochimica Acta*, 53, 5509-5516.
- Chen, S., Walsh, A., Gong, X.-G. & Wei, S.-H. 2013. "Classification of Lattice Defects in the Kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSnSe<sub>4</sub> Earth-Abundant Solar Cell Absorbers." *Advanced Materials*, 25, 1522-1539.
- Chen, S., Wang, L.-W., Walsh, A., Gong, X. G. & Wei, S.-H. 2012. "Abundance of CuZn + SnZn and 2CuZn + SnZn defect clusters in kesterite solar cells." *Applied Physics Letters*, 101, 223901.
- Cheng, S. L., Chung, C. H. & Lee, H. C. 2008. "A study of the synthesis, characterization, and kinetics of vertical silicon nanowire arrays on (001)Si substrates." *Journal of the Electrochemical Society*, 155, D711-D714.
- Daranfed, W., Aida, M. S., Attaf, N., Bougdira, J. & Rinnert, H. 2012. "Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films deposition by ultrasonic spray pyrolysis." *Journal of Alloys and Compounds*, 542, 22-27.
- Dudchak, I. V. & Piskach, L. V. 2003. "Phase equilibria in the Cu<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>-SnSe<sub>2</sub>-ZnSe system." *Journal of Alloys and Compounds*, 351, 145-150.
- Fernandes, P. A., Salome, P. M. P. & da Cunha, A. F. 2011. "Study of polycrystalline Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films by Raman scattering." *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 7600-7606.
- Fernandes, P. A., Sartori, A. F., Salomé, P. M. P., Malaquias, J., Cunha, A. F. d., Graça, M. P. F. & González, J. C. 2012. "Admittance spectroscopy of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> based thin film solar cells." *Applied Physics Letters*, 100, 233504.
- Garnett, E. C. & Yang, P. D. 2008. "Silicon nanowire radial p-n junction solar cells." *Journal of the American Chemical Society*, 130, 9224-+.
- Gokmen, T., Gunawan, O., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. 2013. "Band tailing and efficiency limitation in kesterite solar cells." *Applied Physics Letters*, 103.
- Grossberg, M., Krustok, J., Raudoja, J., Timmo, K., Altosaar, M. & Raadik, T. 2011. "Photoluminescence and Raman study of Cu<sub>2</sub>ZnSn(SexS<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub> monograins for photovoltaic applications." *Thin Solid Films*, 519, 7403-7406.
- Gunawan, O., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. 2010. "Loss mechanisms in hydrazine-processed Cu<sub>2</sub>ZnSn(Se,S)<sub>4</sub> solar cells." *Applied Physics Letters*, 97.
- H. Katagiri, N. S., S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi and T. Yokota. Tech. Dig. Int. PVSEC-9, 1996 Miyazaki.
- Ibrin Alhaji Yabagi, M. I. K., Muhammad Nmaya Muhammad, Nafarizal Nayan, Zaidi Embong, Mohd Arif Agam 2017. "Nanofabrication Process by Reactive Ion Etching of Polystyrene Nanosphere on Silicon Surface." *Journal of Science and Technology*, 9, 145-153.
- Ito, K. & Nakazawa, T. 1988. "Electrical and Optical-Properties of Stannite-Type Quaternary Semiconductor Thin-Films." *Japanese Journal of Applied*

*Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 27, 2094-2097.*

- Jiang, F., Shen, H. L., Wang, W. & Zhang, L. 2011. "Preparation and Properties of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Absorber and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>/Amorphous Silicon Thin-Film Solar Cell." *Applied Physics Express*, 4.
- Katagiri, H., Sasaguchi, N., Hando, S., Hoshino, S., Ohashi, J. & Yokota, T. 1997. "Preparation and evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurization of E-B evaporated precursors." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49, 407-414.
- Kemell, M., Ritala, M. & Leskela, M. 2005. "Thin film deposition methods for CuInSe(2) solar cells." *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30, 1-31.
- Kobayashi, T., Jimbo, K., Tsuchida, K., Shinoda, S., Oyanagi, T. & Katagiri, H. 2005. "Investigation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>-based thin film solar cells using abundant materials." *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers*, 44, 783-787.
- Li, Z. G., Ho, J. C. W., Lee, K. K., Zeng, X., Zhang, T. L., Wong, L. H. & Lam, Y. M. 2014. "Environmentally friendly solution route to kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)(4) thin films for solar cell applications." *Rsc Advances*, 4, 26888-26894.
- Lin, Y.-P., Chi, Y.-F., Hsieh, T.-E., Chen, Y.-C. & Huang, K.-P. 2016. "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) sputtering target and its application to the fabrication of CZTS thin-film solar cells." *Journal of Alloys and Compounds*, 654, 498-508.
- Liu, F. Y., Zhang, K., Lai, Y. Q., Li, J., Zhang, Z. A. & Liu, Y. X. 2010. "Growth and Characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films by DC Reactive Magnetron Sputtering for Photovoltaic Applications." *Electrochemical and Solid State Letters*, 13, H379-H381.
- Liu, X. L., Feng, Y., Cui, H. T., Liu, F. Y., Hao, X. J., Conibeer, G., Mitzi, D. B. & Green, M. 2016. "The current status and future prospects of kesterite solar cells: a brief review." *Progress in Photovoltaics*, 24, 879-898.
- McSweeney, W., Geaney, H. & O'Dwyer, C. 2015. "Metal-assisted chemical etching of silicon and the behavior of nanoscale silicon materials as Li-ion battery anodes." *Nano Research*, 8, 1395-1442.
- Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K., Wang, K. & Guha, S. 2011. "The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, 1421-1436.
- Mitzi, D. B., Yuan, M., Liu, W., Kellock, A. J., Chey, S. J., Deline, V. & Schrott, A. G. 2008. "A High-Efficiency Solution-Deposited Thin-Film Photovoltaic Device." *Advanced Materials*, 20, 3657-+.
- Moreno, R., Ramirez, E. A. & Gordillo Guzmán, G. 2016. "Study of optical and structural properties of CZTS thin films grown by co-evaporation and spray pyrolysis." *Journal of Physics: Conference Series*, 687, 012041.
- N.Preetha, S. P. a. 2017. "RESEMBLANCE OR VARIOUS INCALESCENT ANNEALING CIGS THIN FILM USING BY FLASH EVAPORATION METHOD: GROWTH, STRUCTURAL, COMPOSITIONAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES." *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology*, 1111.
- Nadi, S. A., Chelvanathan, P., Zakaria, Z., Alam, M. M., Alothman, Z. A., Sopian, K. & Amin, N. 2014. "Postdeposition Annealing Effect on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films Grown at Different Substrate Temperature." *International Journal of Photoenergy*, 2014, 7.
- Nagaoka, A., Miyake, H., Taniyama, T., Kakimoto, K. & Yoshino, K. 2013a. "Correlation between intrinsic defects and electrical properties in the high-quality Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> single crystal." *Applied Physics Letters*, 103, 112107.

- Nagaoka, A., Yoshino, K., Taniguchi, H., Taniyama, T., Kakimoto, K. & Miyake, H. 2013b. "Growth and characterization of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> single crystals." *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 210, 1328-1331.
- Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R. & Kresse, G. 2010. "Defect formation and phase stability of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> photovoltaic material." *Physical Review B*, 81.
- Nakayama, N. & Ito, K. 1996. "Sprayed films of stannite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>." *Applied Surface Science*, 92, 171-175.
- NREL, D. o. E. 2010. "Solar Technologies Market Report." USA.
- Peng, K. Q., Hu, J. J., Yan, Y. J., Wu, Y., Fang, H., Xu, Y., Lee, S. T. & Zhu, J. 2006. "Fabrication of single-crystalline silicon nanowires by scratching a silicon surface with catalytic metal particles." *Advanced Functional Materials*, 16, 387-394.
- Peng, K. Q., Yan, Y. J., Gao, S. P. & Zhu, J. 2003. "Dendrite-assisted growth of silicon nanowires in electroless metal deposition." *Advanced Functional Materials*, 13, 127-132.
- Rajeshmon, V. G., Kartha, C. S., Vijayakumar, K. P., Sanjeeviraja, C., Abe, T. & Kashiwaba, Y. 2011. "Role of precursor solution in controlling the opto-electronic properties of spray pyrolysed Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films." *Solar Energy*, 85, 249-255.
- Rajkumar, K., Pandian, R., Sankarakumar, A. & Kumar, R. T. R. 2017. "Engineering Silicon to Porous Silicon and Silicon Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching: Role of Ag Size and Electron-Scavenging Rate on Morphology Control and Mechanism." *Acs Omega*, 2, 4540-4547.
- Rondiya, S., Rokade, A., Jadhavar, A., Nair, S., Chaudhari, M., Kulkarni, R., Mayabadi, A., Funde, A., Pathan, H. & Jadkar, S. 2017. "Effect of calcination temperature on the properties of CZTS absorber layer prepared by RF sputtering for solar cell applications." *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 6, 8.
- Scragg, J. J., Dale, P. J., Peter, L. M., Zoppi, G. & Forbes, I. 2008. "New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> as an alternative absorber material." *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 245, 1772-1778.
- Sharma, A., Prakah, D. & Verma, K. D. 2007. "Post annealing effect on SnO<sub>2</sub> thin films grown by thermal evaporation technique." *Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications*, 1, 683-688.
- Shi, Z. Q., Attygalle, D. & Jayatissa, A. H. 2017. "Kesterite-based next generation high performance thin film solar cell: current progress and future prospects." *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 28, 2290-2306.
- Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S. J. & Guha, S. 2013. "Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorber." *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21, 72-76.
- Soleimani-Amiri, S., Gholizadeh, A., Rajabali, S., Sanaee, Z. & Mohajerzadeh, S. 2014. "Formation of Si nanorods and hollow nanostructures using high precision plasma-treated nanosphere lithography." *Rsc Advances*, 4, 12701-12709.
- Song, N., Young, M., Liu, F. Y., Erslev, P., Wilson, S., Harvey, S. P., Teeter, G., Huang, Y. D., Hao, X. J. & Green, M. A. 2015. "Epitaxial Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film on Si (111) 4 degrees substrate." *Applied Physics Letters*, 106.
- Suryawanshi, M. P., Agawane, G. L., Bhosale, S. M., Shin, S. W., Patil, P. S., Kim, J. H. & Moholkar, A. V. 2013. "CZTS based thin film solar cells: a status review." *Materials Technology*, 28, 98-109.

- Tanaka, K., Moritake, N. & Uchiki, H. 2007. "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by sulfurizing sol-gel deposited precursors." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91, 1199-1201.
- Tanaka, T., Nagatomo, T., Kawasaki, D., Nishio, M., Guo, Q. X., Wakahara, A., Yoshida, A. & Ogawa, H. 2005. "Preparation of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin films by hybrid sputtering." *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 1978-1981.
- Terlemezoglu, M., Bayraklı, Ö., Güllü, H. H., Çolakoğlu, T., Yıldız, D. E. & Parlak, M. 2018. "Analysis of current conduction mechanism in CZTSSe/n-Si structure." *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 5264-5274.
- Todorov, T. K., Reuter, K. B. & Mitzi, D. B. 2010. "High-Efficiency Solar Cell with Earth-Abundant Liquid-Processed Absorber." *Advanced Materials*, 22, E156-+.
- Todorov, T. K., Tang, J., Bag, S., Gunawan, O., Gokmen, T., Zhu, Y. & Mitzi, D. B. 2013. "Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub> Solar Cells." *Advanced Energy Materials*, 3, 34-38.
- Touati, R., Rabeh, M. B. & Kanzari, M. 2014. "Structural and Optical Properties of the New Absorber Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films Grown by Vacuum Evaporation Method." *Energy Procedia*, 44, 44-51.
- Tsakalacos, L., Balch, J., Fronheiser, J., Korevaar, B. A., Sulima, O. & Rand, J. 2007. "Silicon nanowire solar cells." *Applied Physics Letters*, 91, 233117.
- Ünlü, H., Horing, Norman J. M., Dabowski, Jaroslaw 2016. *Low-Dimensional and Nanostructured Materials and Devices (Chapter 15)*, Springer International Publishing Switzerland, Springer International Publishing.
- Vogel, N., Goerres, S., Landfester, K. & Weiss, C. K. 2011. "A Convenient Method to Produce Close- and Non-close-Packed Monolayers using Direct Assembly at the Air-Water Interface and Subsequent Plasma-Induced Size Reduction." *Macromolecular Chemistry and Physics*, 212, 1719-1734.
- Wan, X., Wang, Q. K., Wangyang, P. H. & Tao, H. 2012. "Roles of Ag in fabricating Si nanowires by the electroless chemical etching technique." *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 784.
- Wang, H. X. 2011. "Progress in Thin Film Solar Cells Based on Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub>." *International Journal of Photoenergy*.
- Wang, K., Gunawan, O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S. J., Bojarczuk, N. A., Mitzi, D. & Guha, S. 2010a. "Thermally evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells." *Applied Physics Letters*, 97.
- Wang, K., Gunawan, O., Todorov, T., Shin, B., Chey, S. J., Bojarczuk, N. A., Mitzi, D. & Guha, S. 2010b. "Thermally evaporated Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> solar cells." *Applied Physics Letters*, 97, 143508.
- Washio, T., Nozaki, H., Fukano, T., Motohiro, T., Jimbo, K. & Katagiri, H. 2011. "Analysis of lattice site occupancy in kesterite structure of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> films using synchrotron radiation x-ray diffraction." *Journal of Applied Physics*, 110, 074511.
- Yeh, M. Y., Lei, P. H., Lin, S. H. & Yang, C. D. 2016. "Copper-Zinc-Tin-Sulfur Thin Film Using Spin-Coating Technology." *Materials*, 9.
- Zhao, H. & Persson, C. 2011. "Optical properties of Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> and Cu<sub>2</sub>ZnSn(S,Se)<sub>4</sub>." *Thin Solid Films*, 519, 7508-7512.
- Zhou, Z. H., Wang, Y. Y., Xu, D. & Zhang, Y. F. 2010. "Fabrication of Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> screen printed layers for solar cells." *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94, 2042-2045.

**TÜBİTAK**  
**PROJE ÖZET BİLGİ FORMU**

Proje Yürütücüsü:	Doç. Dr. HAKAN KARAAĞAÇ
Proje No:	315M401
Proje Başlığı:	Düşük Maliyetli Ve Yüksek Verimlilikli Transfer Edilebilir Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub> Tabanlı 3. Nesil Güneş Hücrelerin Üretimi
Proje Türü:	1003 - Öncelikli Alanlar (2. Aşama)
Proje Süresi:	24
Araştırmacılar:	MEHMET PARLAK
Danışmanlar:	
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi:	İSTANBUL TEKNİK Ü.
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri:	01/04/2017 - 01/04/2019
Onaylanan Bütçe:	622716.0
Harcanan Bütçe:	493233.29
Öz:	<p>Silisyum nanoteller maliyet-etkin olmayan sentezleme yöntemleriyle genellikle mekanik-esneklik ve optiksel-geçirgenlik gibi bazı kritik önemdeki özelliklerden yoksun belirli altaşlar üzerinde üretilir. Üzerinde sentezlendikleri altaşların belirtilen bu özelliklerden yoksun olmaları Si nanotellerin potansiyel araştırma alanlarına kısıtlama getirmektedir. Bu proje kapsamında, düzensiz bir dağılımda ve düzenli bir yapıda Si nanotellerin Si altaş üzerinde üretilebileceği ve bir polimer aracılığıyla düzenleri korunacak şekilde bir çok taşıyıcı altaş üzerine başarılı bir şekilde transfer edilebileceği gösterildi. Si-wafer üzerinde farklı uzunluktaki ve yoğunluktaki dik yönelimli Si nanoteller Ag-pasta kaplı soda-kıraç-cam (SLG), geçirgen-iletken-oksit ve metal-folyo (Cu) altaşlar üzerine başarılı bir şekilde transfer edildi. Belirtilen bu altaşlar Si nanoteller için ohmik alt-kontakt gibi bir fonksiyona sahip olup elektronik ve opto-elektronik aygıtların üretimi için temel bir gereksinimdir. Bu yöntem yüksek kristal derecesindeki yarıiletken materyallerle maliyet etkin aygıtların oluşturulmasına olanak sağlamaktadır. Bu aynı zamanda yeni nesil yüksek verimlilikli çekirdek-kabuk mimarisindeki güneş hücrelerin inşa edilmelerinde kritik bir adım olarak görülmektedir. Sentezlenen ve farklı altaşlara transfer edilen düzenli ve düzensiz yapıdaki nanotellerin uygulaması olarak bir CZTS ince film katmanıyla dekore edilerek üçüncü nesil güneş hücreleri üretildi. Aynı malzeme kombinasyonu ile üretilen aygıtlar içerisinde en yüksek verim (% 1.31) düzensiz bir dağılımda sentezlenen Si nanotellerle başarılıdır. Önerilen güneş hücresi yapısında kabuki katman olarak görev alan CZTS ince filmlerin üretimi için yeni bir üretim rotası test edildi. Bu rota Bridgman yöntemiyle CZTS tek Kristal üretimi ve electron-demetiyle ince film kaplama kombinasyonuna dayanmakta olup şu ana kadar literatürde arzu edilen stokometrilere CZTS filmlerin eldesinde rapor edilen karşılaşılan bütün sorunlara çözüm getirebilmektedir. Arzu edilen stokometrilere CZTS kristalleri Bridgman yöntemiyle başarılı bir şekilde büyütüldü. Büyütülen CZTS tek Kristal külçelerden alınan bir miktar toz daha sonra electron-demeti yöntemi için kaynak olarak kullanılarak farklı stokometrilere yüksek kalitede tek-faz CZTS ince filmlere dönüştürülmesi başarılıdır.</p>
Anahtar Kelimeler:	Nanotel, Güneş hücresi, CZTS, ince film, tek kristal
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu Mu?:	Hayır

Projeden Yapılan Yayınlar:	<p>1- Characterization of One-Step Deposited Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> Thin Films Derived From a Single Crystalline Powder (Makale - Diğer Hakemli Makale),</p> <p>2- The synthesis of Si NWs via a Route Based on Electroless Etching Technique and Polystyrene Nano-sphere Lithography (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>3- CHARACTERIZATION OF ELECTRON-BEAM EVAPORATED Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) THIN FILMS USING SINGLE CRYSTALLINE POWDER (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>4- TRANSFER OF VERTICALLY ALIGNED SILICON NANOWIRES TO TRANSPARENT-CONDUCTIVE AND FLEXIBLE SUBSTRATES FOR REALIZATION OF THIRD GENERATION SOLAR CELLS (Bildiri - Uluslararası Bildiri - Poster Sunum),</p> <p>5- Transfer of ordered and disordered Sinanowires onto alien substrates for the fabrication of third-generation solar cells (Bildiri - Uluslararası Konferans - Davetli Konuşmacı),</p>
----------------------------	--

TÜBİTAK