T.C.

ESKİŞEHİR OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ

BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOMİSYONU

A1. YÜKSEK LİSANS PROJESİ

PROJE SONUÇ RAPORU

Proje Kodu

2018-2119

Proje Başlığı

İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN ZnS TAMPON TABAKA ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

Kasım 2019

T.C.
ESKİŞEHİR OSMANGAZİ ÜNİVERSİTESİ
BİLİMSEL ARAŞTIRMA PROJELERİ KOMİSYONU BAŞKANLIĞI

Bilim Alanı:Fen Bilimleri **Proje No:2018-2119**

PROJENİN ADI:

İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN ZnS TAMPON TABAKA ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

PROJE YÖNETİCİSİ **BİRİMİ**

Prof. Dr. İdris AKYÜZ — Fen Edebiyat Fakültesi, FİZİK BÖLÜMÜ, KATIHAL FİZİĞİ Anabilim Dalı

PROJE ÇALIŞANLARI

İrem YENİ — Fen Bilimleri Enstitüsü (Yüksek Lisans Öğrencisi)

Başlama Tarihi :04/06/2018

Bitiş Tarihi :04/12/2019

Proje Desteği :17223.90 TL

BİLİMSEL RAPOR

Proje Kodu

2018-2119

Proje Başlığı

İNCE FİLM GÜNEŞ HÜCRESİ UYGULAMALARI İÇİN ZnS TAMPON TABAKA ÜRETİMİ VE OPTİMİZASYONU

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET…… 1

SUMMARY…… 2

1.GİRİŞ ve AMAÇ……... 3

1.1. Giriş…… 3

1.2. ZnS filmleri…… 4

1.3. Amaç…….. 10

2.YAPILAN ÇALIŞMALAR……... 12

2.1. ZnS filmlerinin üretimi……... 13

2.2. ZnS filmlerinin analizinde kullanılan teknikler ve cihazlar…… 16

3.SONUÇLAR…….. 21

4.TARTIŞMA……..... 36

5.KAYNAKLAR…….. 39

EK I……... 46

EK II……... 47

ÖZET

Bilindiği gibi ülkemiz coğrafi konumu nedeniyle önemli derecede bir güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Fotovoltaik güneş hücresi teknolojileri ile bu potansiyel değerlendirilebilir. Fotovoltaik güneş hücresi teknolojilerinde mevcut pazarın büyük bir kısmını silisyuma dayalı teknolojiler oluşturmaktadır. Ancak uzun vadedeki kullanımlarda maliyet problemi silisyum güneş hücresi teknolojilerinin önünde bir engel teşkil etmektedir. Bu noktada yarıiletken malzemelere dayanan ince film güneş hücreleri düşük maliyetleri sayesinde bir çözüm sunmaktadır. Bu çalışmada fotovoltaik ince film güneş hücresi teknolojilerinde tampon tabaka olarak kullanılabilecek ZnS filmlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla ZnS filmlerinin üretimi sonrası bazı ısıl işlemler uygulanarak, bu filmlerin güneş hücresi uygulamaları açısından özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır.

Proje çalışmasında öncelikle ısıl buharlaştırma yöntemi ile ZnS filmleri üretilmiştir. Daha sonra, üretilen ZnS filmleri, proje kapsamında temin edilen "atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi" ile azot, argon ve hava atmosferlerinde tavlama işlemlerine tabi tutularak bu atmosferlerin ZnS filmleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, elektriksel, optik ve yüzey özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu incelemelerde EDX (enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopsi), XRD (x-ışını kırınımı), UV-Vis Soğurma Spektroskopisi, Fluoresans Spektrofotometri, Spektroskopik Elipsometri, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve İki Uç Tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda önümüzdeki yıllarda CdTe, CIGS ve CZTS tabanlı, ince film güneş hücrelerinde, tampon tabaka veya pencere tabakası olarak kullanılabilecek nitelikte, toksik olmayan ve çevresel problemler içermeyen yüksek geçirgenliğe ve iyileştirilmiş morfolojiye sahip ZnS filmleri elde edilmiştir.

SUMMARY

As we know, our country has a significant solar energy potential due to its geographical location. This potential can be assessed by photovoltaic solar cell technologies. Most of the existing market in photovoltaic solar cell technologies is based on silicon based technologies. However, in long-term use, the cost problem is an obstacle to silicon solar cell technology. At this point thin film solar cells based on semiconducting materials offer a solution due to their low cost. In this study, in order to improve the properties of ZnS films which can be used as buffer layer in photovoltaic thin film solar cell technologies, some heat treatments were applied after the production of ZnS films and properties of these films in terms of solar cell applications were tried to be improved. In the project work, firstly, ZnS films have been produced by thermal evaporation technique. Then, the produced ZnS films have been subjected to annealing processes with the "atmosphere controlled heat treatment system" demanded within the scope of the project, at nitrogen, argon and air atmospheres, and effects of these atmospheres on the properties of ZnS films have been investigated. Then, the structural, electrical, optical and surface properties of the obtained semiconductor films have been examined in detail. Methods such as EDX (Energy dispersive x-ray spectroscopy), XRD (X-ray diffraction), UV-Vis Absorption Spectroscopy, Fluorescence Spectrophotometry, Spectroscopic Ellipsometry, Atomic Force Microscopy (AFM), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Two-Probe Technique have been used in these studies. After all studies, non-toxic and environmentally friendly ZnS films which can be used as buffer layer or window layer in CdTe, CIGS and CZTS based thin film solar cells with high transparency and improved morphology have been obtained.

1. GİRİŞ ve AMAÇ

1.1.Giriş

Günümüzde enerjinin üretimi büyük ölçüde fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Fosil yakıtların yanması neticesinde ortaya çıkan gazların çevreye yaptığı tahribatlar ve olumsuz etkiler, dünya genelinde hükümetleri ve bilim dünyasını alternatif enerji kaynakları arayışına yöneltmiştir. Ayrıca fosil yakıt kaynaklarının tükenmeye başlamasıyla patlak veren enerji krizi de alternatif enerji kaynaklarının kullanılma çabası üzerinde etkili olmuştur. Yenilenebilir enerji kaynaklarına duyulan ilgi yukarıda sıralanan nedenler ve özellikle fosil tabanlı enerji kaynaklarının fiyatlarında yaşanan yükselmeler ile birlikte yoğun bir şekilde artmıştır. Bunun dolaylı sonucu olarak Avrupa ve dünya ekonomisi, alternatif enerji kaynakları içerisinde tükenmez ve ücretsiz enerji kaynağı olarak görülen güneş enerjisi teknolojisine yönelerek bu alanda yatırımlar yapmaya başlamışlardır.

Bilindiği gibi ülkemiz coğrafi konumu nedeniyle önemli derecede bir güneş enerjisi potansiyeline sahiptir. Fotovoltaik güneş hücresi teknolojileri ile bu potansiyel değerlendirilebilir. Fotovoltaik güneş hücresi teknolojilerinde mevcut pazarın büyük bir kısmını silisyuma dayalı teknolojiler oluşturmaktadır. Ancak uzun vadedeki kullanımlarda maliyet problemi silisyum güneş hücresi teknolojilerinin önünde bir engel teşkil etmektedir. Bu noktada yarıiletken malzemelere dayanan ince film güneş hücreleri düşük maliyetleri sayesinde bir çözüm sunmaktadır. Bununla birlikte ince film fotovoltaik güneş hücrelerinde verimlilik değerlerinin iyileştirilmesi de öne çıkan bir konudur. Bu teknolojilerde kullanılacak malzemelerin uygun tekniklerde üretilip, özelliklerinin iyileştirilmesi ve alternatif malzemeler elde edilmesi önemli bir bilimsel araştırma konusu olarak karşımıza çıkmaktadır.

Günümüzde fotovoltaik güneş hücrelerinin büyük bir kısmı tek kristal ve polikristal silisyum teknolojilerine dayalıdır. Ancak durum maliyet açısından değerlendirildiğinde, son zamanlarda ince film yarıiletken malzemelerin kullanıldığı ince film güneş hücre teknolojileri de ön plana çıkmaktadır [1]. Bu noktada özellikle CdTe ve CIGS tabanlı güneş hücreleri ticari olarak da hizmete sunulmuştur [2-3]. CIGS ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinin verimlilikleri NREL (National Renewable Energy Laboratory) verilerine göre sırasıyla; %23.4 ve %22.1

mertebelerine ulaşmıştır. Ancak günümüzde popüler olan CIGS ve CdTe tabanlı ince film güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak genellikle CdS tercih edilmektedir. CdS filmlerinin içeriğindeki Cd elementinin toksik olması nedeniyle bazı çevresel problemler içermesi ve düşük bant aralığına sahip olması nedeniyle güneş hücresi yapısında fazlasıyla soğurmaya neden olması bu hücrelere olan ilgiyi azaltmaktadır. Ticarileşme aşamasına geçilmiş CIGS ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde, tampon tabaka olarak CdS yerine farklı bir malzemenin kullanılmasıyla bu hücrelerin popülerliği ve uzun vadede kullanımları tetiklenebilir. Bu noktada alternatif bir malzeme olarak karşımıza toksik olmayan, düşük maliyetli ve doğada kolayca bulunabilen elementler içeren ZnS filmleri çıkmaktadır.

ZnS yarıiletken filmleri, CdS'e göre daha geniş bir bant aralığına sahip olarak, soğurma kayıplarını azaltacak nitelikte özelliklere sahiptir. Ayrıca ZnS, toksik olmaması nedeniyle çevresel açıdan da bu tip uygulamalarda önem arz etmektedir. Bunun yanında ZnS, geniş bant aralığı sayesinde birçok opto-elektronik uygulamada, mavi ışık yayan diyotlarda ve silisyum güneş hücrelerinde anti-yansıtıcı kaplama olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

1.2. ZnS Filmleri

ZnS filmleri, II-VI grup yarıiletken malzemeler ailesine bağlı n-tipi yarıiletken malzemelerdir. Son yıllarda opto-elektronik uygulamalarda, özellikle de güneş hücresi uygulamalarında n-tipi pencere malzemesi veya tampon tabaka olarak sıklıkla kullanılmaktadır. Bunun yanında, geniş bant aralığı nedeniyle, UV ve mavi ışık yayan diyotlarda, silisyum güneş hücrelerinde anti-yansıtıcı kaplama olarak da popüler bir malzeme olmaya başlamıştır [4].

ZnS, iki allotropik yapıda kristalleşebilir. Bunlardan bir tanesi β-ZnS olarak bilinen kübik form, diğeri ise α- ZnS olarak bilinen hekzagonal formdur. ZnS yarıiletken malzemesinin optik bant aralığı 3,5-3,7 eV ve 3,7-3,8 eV olarak verilmektedir. Bu değerler sırası ile kübik (β-ZnS) ve hekzagonal (α- ZnS) ZnS içindir. ZnS filmlerinin spektrumun görünür bölgesinde ışık geçirgenliği oldukça yüksektir [5-7]. Günümüzde ZnS, yarıiletken ışık yayan diyotların üretiminde de sıklıkla tercih edilmektedir [8-9].

Teknolojide kullanılabilecek ZnS filmlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi için bilimsel araştırmalarda genellikle katkılama ve tavlama işlemleri uygulanmıştır. Katkılama işlemlerinde genellikle Sr [10], Cd [11], Mg [12], Mn [13-17], Cu [18-20], Fe [21], Ni [22], Ga [23], Sn [24-25] gibi katkı elementleri kullanılmıştır. Ayrıca 2018 yılında Huang tarafından optik soğurma özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla farklı karbon grubu elementlerin katkılanmasıyla ZnS malzemesinin özellikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır [26].

ZnS filmlerinin tampon tabaka olarak kullanıldığı bazı çalışmalar aşağıdaki kısımda özetlenmiştir:

Önümüzdeki yıllarda fotovoltaik güneş hücrelerinde umut vaat eden bir soğurucu tabaka olarak kullanılabilecek CZTS ince filmlerine dayanan güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak ZnS'ün kullanılması fikri ilgi çekicidir. Literatürde CZTS filmleri ile beraber tampon tabaka olarak ZnS'ün kullanıldığı çalışmalar mevcuttur [27-31]. Ayrıca CIGS temelli güneş hücrelerinde de alternatif tampon tabaka olarak ZnS filmlerinin kullanıldığı çalışmalar vardır [32-34]. 2018 yılında Lee ve arkadaşları tarafında yapılan bir çalışmada CIGS temelli güneş hücrelerinde alternatif bir ZnS tampon tabakası kullanılarak hücre karakteristikleri iyileştirilmeye çalışılmıştır [35]. 2000 yılında Puente ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada ise, CdTe tabanlı güneş hücreleri için heteroeklem bir partner ve yeni bir pencere materyali olarak ZnS malzemesi de önerilmiştir [36]. Bunlara ek olarak, ZnS filmlerinin ultra ince bir ara yüzey modifikasyon tabakası olarak TiO_2 tabanlı perovskit güneş hücrelerinde performans artırımı için kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur [37]. 2018 yılında Yang ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ZnS filmleri, silisyum tabanlı güneş hücreleri için arka yüzey bölgede kullanılmış ve güç dönüşüm verimliliğinde ZnS kullanılmayan bir hücreye göre %50 oranında artış olduğu gözlemlenmiştir [38].

ZnS filmlerinin günümüze dek özelliklerinin iyileştirilmesi amacıyla üretim sonrası tavlama işleminin uygulandığı bazı çalışmalar aşağıda özetlenmiştir:

1997 yılında Arenas ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada kimyasal banyoları hazırlanan çözeltilerden ZnS filmleri elde edilmiştir. Elde edilen filmler 450 ve 500 °C sıcaklıkta, 1-2 saat arasında tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada ısıl işlem gören ZnS filmlerinin, kısmi olarak ZnO filmlerine dönüştüğü gözlemlenmiştir. Tavlama işlemine tabi tutulmayan filmlerde optik bant aralığı değeri 3,85 eV'un üzerinde iken hava ortamında yapılan tavlama işleminde bu değerin 3,70 eV'a düştüğü görülmüştür [39]. 2007 yılında Ateş

ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise SILAR tekniği ile cam alttaşlar üzerine ZnS filmleri elde edilmiştir. Elde edilen tüm filmlerin polikristal yapıda oluştuğu belirlenmiştir. Soğurma ölçümleri kullanılarak filmlerin optik bant aralığı değerlerinin 320K sıcaklıkta 3,72 eV olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada tavlama sonucunda elde edilen filmlerin tavlama işlemine tabi tutulmayan filmlere göre daha yüksek dirençlere sahip oldukları belirlenmiştir [40]. Wu ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada ise ZnS filmlerinin mikroyapıları, morfolojileri ve optik özellikleri üzerine alttaş sıcaklığı ve tavlama sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Bu çalışmada ZnS filmleri cam alttaşlar üzerine elektron demeti biriktirme yöntemi ile üretilmiştir. Deneysel çalışmalar sonucunda, tavlama işlemine tabi tutulmayan ZnS filmlerinin kübik yapıda kristalleştiği ve tavlama sıcaklığının artışı ile beraber kristalleşme seviyelerinde iyileşme sağlandığı gözlemlenmiştir. Ayrıca film yapısının 550°C sıcaklıkta ZnO'e dönüşüm sergilediği saptanmıştır. Bu çalışmada yapılan yüzeysel incelemelerde ise yüzeydeki "tane boyutu" ve "rms yüzey pürüzlülüğü" değerlerinin tavlama sıcaklığının artması ile beraber arttığı belirlenmiştir. Yine tavlama sıcaklığının artması ile filmlerdeki gözenekliliğin arttığı ve bu durumun filmlerin kırılma indisinde bir azalmaya ve sönüm katsayısı değerlerinde bir artışa sebep olduğu değerlendirilmiştir [41]. 2008 yılında Yun ve arkadaşları tarafından ZnS filmlerinin kimyasal püskürtme tekniği ile elde edildiği bir çalışma yayınlanmıştır. Bu çalışmada filmler, 500 ile 550 °C sıcaklıkta elde edilmiştir. Üretim sonrasında yapılan tavlama işleminde ZnS filmlerinin yine daha önceki çalışmalarda olduğu gibi ZnO fazına dönüştüğü ancak vakum ortamında yapılan tavlama işleminde ise kristal yapıda herhangi bir değişikliğin meydana gelmediği gözlemlenmiştir [42]. Wang ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan bir çalışmada, gözenekli silisyum alttaşlar üzerine pulslu lazer çöktürme tekniği ile ZnS filmleri elde edilmiştir. Bu çalışmada filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerine tavlama işleminin etkileri araştırılmıştır. Filmlerin β-ZnS formunda (111) yönelimine sahip bir büyüme sergilediği gözlemlenmiştir. Artan tavlama sıcaklığı ile beraber filmlerdeki kırınım piklerinin şiddetlerinin de arttığı görülmüştür. Bu durum, tavlama işlemi ile beraber ZnS filmlerinde tane büyümesinin iyileşmesi, bunun da kristal yapıyı olumlu yönde etkilemesi şeklinde değerlendirilmiştir. Ayrıca tavlama işleminin ZnS filmlerinin yüzeylerinde homojenlik kaybına neden olduğu belirtilmiştir. Buna ek olarak yapılan lüminesans ölçümlerinde tavlama işlemi ile beraber lüminesans piklerinde artışlar olduğu ve yeni bir yeşil emisyonun 550 nm civarında ortaya çıktığı belirlenmiştir [4]. Mohammed ve arkadaşları tarafından 2010 yılında yapılan bir çalışmada ise elektron demet buharlaştırma tekniği ile cam alttaşlar üzerine farklı kalınlıklarda ZnS filmleri üretilmiştir. Bu çalışmada 500°C'de hava ortamında yapılan tavlama işleminde ZnS filmlerinin ZnO fazlarına

dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca tavlama işleminin, filmlerin geçirgenliği üzerinde de oldukça etkili olduğu gözlemlenmiştir. 400°C'de yapılan tavlama işleminde ise, görünür bölgedeki geçirgenliğin ve film kalitesinin iyileştirildiği belirtilmiştir. Ayrıca 400°C'de yapılan tavlama işleminde, filmlerin optik bant aralığı değerlerinin çok fazla etkilenmediği, bununla birlikte artan tavlama sıcaklığı ile filmlerin kırılma indislerinde bir azalma olduğu belirlenmiştir [43]. 2011 yılında Chiad ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada buharlaştırma tekniği ile ZnS filmleri elde edilmiştir. Filmlerin geçirgenlik spektrumları ve filmlerdeki elektronik geçişlerin tavlama ile yakından ilgili olduğu vurgulanmıştır. Çalışmada tavlama işleminin filmlerin geçirgenlik spektrumları üzerinde etkili olduğu ve özellikle direk optik bant aralığı değerinde artışa sebep olduğu saptanmıştır [44]. ZnS nano-kristallerinin üretildiği bir çalışmada ise [45] ZnS nanokristalleri yapısal, morfolojik ve optik özellikleri bakımından incelenmek üzere hava ortamında tavlanmıştır. 400°C'ye kadar olan ısıl işlemlerde ZnS filmlerinin "hekzagonal wurtzite" fazında ortaya çıktığı ancak 600°C'de tavlama sonucunda filmlerin ZnS'den ZnO fazına değişim sergilediği belirlenmiştir. Son yıllarda ZnS filmleri bilimsel çalışmalarda ve teknolojik uygulamalarda fotokatalizör özelliği ile de son derece dikkat çeken malzemelerdir. 2012 yılında Chen ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ZnS filmlerinin fotokatalitik aktivitesi üzerinde tavlama işleminin nasıl bir etki yaratacağı gözlemlenmiştir. Bu çalışmada filmler kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile beraber filmlerin kristalleşme seviyelerinde ve ortalama tane boyutunda artış gözlemlenmiştir. Ayrıca görünür bölgedeki soğurma spektrumunun da kuvvetli olduğu tespit edilmiştir. Bunların yanında, tavlama işlemine tabi tutulan ZnS filmlerinin görünür ışık kullanarak daha iyi bir fotokatalitik aktiviteye sahip olacağı değerlendirilmiştir [46]. Yine nano-kristal formunda ZnS filmlerinin elde edildiği bir çalışmada [47], ZnS filmlerine 200 ile 800°C arasında değişen sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanmıştır. Hem tavlama işlemine tabi tutulan hem de tavlama işlemine tabi tutulmayan filmler XRD, UV-Vis ve oda sıcaklığında fotolüminesans ölçümleri ile analiz edilmiştir. Bu çalışmada ayrıca termo-gravimetrik ve diferansiyel termal analiz sonuçları ZnS filmlerinin ZnO'e doğru dönüşüm yaşadığını göstermektedir. 2014 yılında Kennedy ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada iyon demeti saçtırma yöntemi ile ZnS filmleri elde edilmiştir. Bu filmlerin yapısal ve optik özellikleri incelenmiştir. Tavlama sonucunda yarı kararlı bir hekzagonal-wurtzite fazın %26,6 konsantrasyona kadar kendini gösterdiği tespit edilmiştir [48]. 2015 yılında Ahn ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ZnS filmlerini kimyasal banyo depolama yöntemi ile elde edilmiştir. Bu çalışmada filmler soda kireç camlar üzerine üretilmiştir. Filmlerin özelliklerini incelemek için tavlama sıcaklıkları 100-300°C arasında değiştirilmiştir. X-ışınları

kırınımı desenlerinin incelenmesi sonucunda 100°C'de tavlanan filmlerin amorf bir yapıya sahip olduğu ancak tavlama sıcaklığı arttırıldığında filmlerin kristalleşme seviyesinde artış olduğu belirlenmiştir. Bunun yanında alınan geçirgenlik ölçümleri sonucunda filmlerin 500 nm üzerindeki dalga boylarında %80 civarında geçirgenliğe sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca 300°C'lik tavlama işlemi sonucunda filmlerin optik bant aralığı değerlerinde 3,82 eV'a kadar bir azalma olduğu gözlemlenmiştir [49]. 2015 yılında Asghar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada yüksek sıcaklıkta tavlama işlemlerinde ZnS'ün hekzagonal ZnO fazına dönüştüğü tespit edilmiştir. Ayrıca tavlama işlemine tabi tutulmayan filmlerin de yine karışık fazlara sahip olduğu ancak yüksek sıcaklıktaki tavlama işlemi ile beraber kübik fazdan hekzagonal faza bir geçiş olduğu belirlenmiştir. Bu çalışmada oksijen atomunun tavlama işlemi ile beraber yeterli enerjiyi alarak kristal yapıdaki sülfür atomları ile yer değiştirdiği ön görülmüştür. Ayrıca alınan fotolüminesans ölçümlerinde tavlama işlemine tabi tutulmayan ZnS filmlerinde 2,40 eV'ta karakteristik yeşil emisyon gözlenirken, tavlama işlemine tabi tutulan filmlerde ise banttan banda geçişleri ve ZnO filmlerine ait kusur emisyonlarını gösteren 3,29 eV ve 2,50 eV'ta fotolüminesans pikleri gözlemlenmiştir [50]. ZnS filmlerinin tavlama işlemi sonucunda özelliklerinin nasıl değiştiğini inceleyen bir çalışmada soda kireç camları üzerine kimyasal püskürtme tekniği ile 573K alttaş sıcaklığında ZnS filmleri üretilmiştir [51]. Bu çalışmadaki filmler üretim sonrasında 573K ve 673K'de tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Artan tavlama sıcaklığı ile beraber görünür bölgede filmlerin optik geçirgenlik değerlerinde bir artış olduğu belirlenmiştir. Ayrıca filmlerin optik bant aralığı değerlerinin direk geçişli ve filmlerin tavlama sıcaklığına bağlı olduğu görülmüştür. Tavlama işlemi ile filmlerin bant aralığı değerlerinde 3,50-3,80 eV arasında bir değişim gözlemlenmiştir. Ayrıca optik soğurma, sönüm katsayısı, kırılma indisi gibi parametrelerin de tavlama sıcaklığına önemli ölçüde bağlı olduğu tespit edilmiştir. 2016 yılında Bacha ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ZnS filmleri kimyasal püskürtme yöntemi ile cam alttaşlar üzerine üretilmiştir. Daha sonra filmler Azot ortamında 300, 400 ve 500°C sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bunun yanında filmlere vakum ortamında da bir tavlama işlemi uygulanmıştır. Vakum ve azot ortamında 500°C'de bir saat süre ile tavlama işlemine tabi tutulan filmlerde hekzagonal ve kübik fazların karışımı olan bir kristalleşme gözlemlenmiştir. Ayrıca buradaki filmlerin (200) düzlemi boyunca bir yönelim sergilediği belirlenmiştir. Tavlama sıcaklığındaki artış ile beraber ZnS filmlerinin tane boyutlarında da artış gözlemlenmiştir. Bu çalışmada ayrıca ZnS filmlerinin sülfür ortamında 500°C'de bir saat süre ile ısıl işlem gördüğü de vurgulanmıştır [52]. Klasik tavlama işlemlerine alternatif olarak 2016 yılında Kumar ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada 500 Watt'lık bir halojen lamba kullanılarak 30 ve 60 s'lik sürelerde ZnS filmleri

kuvars bir cam tüp içerisinde hızlı bir termal tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Filmlerin kübik kristal yapıya sahip oldukları XRD analizleri ile belirlenmiştir. Tavlama süresinin arttığı durumlarda filmlerin kırınım piklerinin şiddetlerinde artış olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca yine hızlı termal tavlama sonucunda filmlerin optik bant aralığı değerlerinin 3,48 eV'tan 3,08 eV'a düştüğü gözlemlenmiştir [53]. 2016 yılında Ongul ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada hibrit güneş hücresi uygulamalarında ZnS'ün bir tampon tabaka olarak kullanımı değerlendirilmiştir. Bu çalışmada ZnS filminin fotovoltaik performansa etkisi araştırılmıştır. Atmosfer ortamında yapılan tavlama işleminde filmlerin optik ve yapısal özelliklerinin nasıl değiştiği analiz edilmiştir. Tavlama sıcaklığının 200°C'den 500°C'ye artması ile beraber elde edilen güneş hücrelerinin güç dönüşüm verimliliklerinde önemli bir iyileşme olduğu, bu durumun da filmlerin kristalleşme ve yüzey özelliklerinin iyileştirilmesi ile ilgili olduğu vurgulanmıştır [54]. ZnS nanokristal parçacıklarının üretildiği bir çalışmada ise filmler 500-650°C arasında değişen sıcaklıklarda tavlama işlemlerine tabi tutulmuştur. XRD ve IR analizleri sonucunda filmlerin kristal yapısının ZnS'den hekzagonal ZnO fazına dönüştüğü görülmüştür. Ayrıca filmlerin elektriksel iletkenlik değerlerinin de artan tavlama sıcaklığı ile artış gösterdiği belirlenmiştir [55]. 2017 yılında Sarma ve arkadaşlarının yapmış olduğu bir çalışmada kimyasal olarak sentezlenen ZnS filmlerinin X-ışını radyasyon sensörü olarak kullanımı ile ilgili bir çalışma gerçekleştirilmiştir. Yapılan tavlama işlemi sonucunda ZnS filmlerinin X-ışını radyasyon sensörü olarak kullanıldığı uygulamalarda daha gelişmiş özelliklere sahip olabileceği vurgulanmıştır. Bu çalışmada kimyasal olarak sentezlenen ZnS filmleri 333, 363 ve 393K sıcaklıklarda bir saat süreyle tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama işlemi sonucunda örgü kusurlarının yapılan tavlama işlemi ile beraber azaldığı belirlenmiştir. Buna ilave olarak 393K'de yapılan tavlama işlemi ile beraber filmlerin bant aralığı değerlerinin 3,38 eV'tan 3,21 eV'a azaldığı değerlendirilmiştir [56]. 2018 yılında Bhattacharyya ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada ise yine ZnS filmleri vakum ortamında bir hızlı tavlama işlemine ve bunun devamında hava ortamında daha yüksek sıcaklıkta bir tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu çalışmada elde edilen uzun mikro-tel formundaki ZnS yapılarında meydana gelen değişimler analiz edilmiştir. Yüksek sıcaklıklarda uzun sürelerde yapılan tavlama işlemlerinde ZnS filmlerinin daha uzun mikro-teller şeklinde elde edildiği görülmüştür. Buna ek olarak yapılan fotolüminesans çalışmalarında ise tavlama işlemi ile beraber yapıya ekstra olarak gelen kusur geçişlerine ait pikler gözlenmiştir [57].

Daha önce de belirttiğimiz gibi ZnS filmlerinin teknolojik kullanımlarını geliştirmek amacı ile genellikle katkılama ve üretim sonrası tavlama işlemleri uygulanmaktadır. Üretim

sonrası tavlama işlemlerinin genellikle hava ortamında yapıldığında 500°C sıcaklık ve üzerinde ZnS fazının ZnO fazına dönüşmesi sebebi ile olumsuz bir etki yaratacağı literatürden tespit edilmiştir. Projemizde öncelikle bu durumunun ortadan kaldırılması ve literatüre üretim sonrası ısıl işlemler ile ilgili sistematik bilgiler sunulabilmesi amacıyla ZnS filmleri üretim sonrasında farklı atmosferlerde (argon, azot, hava) tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Film özelliklerinin tavlama ortamına önemli derecede bağlı olduğu gerçeğinden hareket ederek farklı sıcaklıklarda tavlama işlemleri uygulanmış ve ZnS filmlerinin özellikle kristal yapısındaki değişimler analiz edilmiştir. Bu proje çalışmasında ZnS filmlerinin fotovoltaik güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak kullanım potansiyeli açısından incelenmesi için tavlama işlemi sonrası filmlerin optik bant aralığı, görünür bölgedeki geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik değerleri de detaylı olarak incelenmiştir. Bu proje çalışmasının gerçekleştirilmesi sonucunda özellikle toksik bileşenler içeren CdS yarıiletken malzemesinin yerine fotovoltaik güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak ZnS malzemesinin kullanılması ile beraber çevresel sorunlara çözüm getirilebilecek nitelikte alternatif bir tampon tabakanın üretimi ve analizi gerçekleştirilmiştir.

1.3. Amaç

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında kullanılabilecek ZnS filmleri, günümüzde bu teknolojilerde yaygın olarak kullanılan ancak uzun vadedeki uygulamalarda problem teşkil edebilecek CdS'e göre birçok avantaja sahiptir. Bunlardan en önemlisi, CdS'ün düşük bant aralığı sebebiyle neden olduğu soğurma kayıplarının, daha geniş bant aralığına sahip ZnS filmlerinde yaşanmayacak olmasıdır. Ayrıca, CdS yarıiletken malzemesindeki Cd elementinin toksik olması ve gelecekte dünya genelinde ortaya çıkacak kullanım kısıtlamaları güneş hücresi uygulamaları için alternatif malzeme arayışlarını içeren bilimsel araştırmaları tetiklemektedir. Bu proje çalışmasının amacı; güneş hücrelerinde, aygıt verimini önemli derecede etkileyecek ve çevresel problemlere çözüm bulabilecek nitelikte bir tampon tabaka adayı olarak, ZnS filmlerinin özelliklerinin iyileştirilmesi üzerinedir. Proje çalışmasında öncelikle ısıl buharlaştırma yöntemi ile ZnS filmlerinin üretimi hedeflenmiştir. Daha sonra, üretilen ZnS filmleri, proje kapsamında temin edilen "atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi" ile azot, argon ve hava atmosferlerinde tavlama işlemlerine tabi tutularak bu atmosferlerin ZnS filmleri üzerindeki etkileri araştırılmıştır. Elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, elektriksel, optik ve

yüzey özelliklerinin detaylı bir şekilde incelenmesi amacı ile EDX (Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi), XRD (x-ışını kırınımı), UV-Vis Soğurma Spektroskopisi, Fluoresans Spektrofotometri, Spektroskopik Elipsometri, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AFM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve İki Uç Tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır. Yapılan çalışmalar sonucunda önümüzdeki yıllarda CdTe, CIGS ve CZTS tabanlı, ince film güneş hücrelerinde, tampon tabaka veya pencere tabakası olarak kullanılabilecek nitelikte, toksik olmayan ve çevresel problemler içermeyen yüksek geçirgenliğe ve iyileştirilmiş morfolojiye sahip ZnS filmlerinin elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu şekilde konuyla ilgili bilimsel bilgi birikimine ve CdTe, CIGS ve CZTS tabanlı güneş hücrelerinin geliştirilmesi aşamasındaki ticarileşme sürecine katkı sağlanacağı, ayrıca uluslararası dergilerde yayınlanma potansiyeline sahip çıktılar elde edilmesi hedeflenmektedir.

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu proje çalışmasında, ısıl buharlaştırma sistemi ile ZnS filmleri elde edilmiş ve devamında atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi ile bu filmlere üretim sonrası ısıl işlemler uygulanmıştır. ZnS filmlerinin elde edilmesinde daha önce 2015-714 kodlu, projemizde temin ettiğimiz PVD Handy 2T Isıl Buharlaştırma Sistemi kullanılmıştır. Bu sistemde farklı alttaş sıcaklıklarında elde edilen ZnS filmlerinden 150°C alttaş sıcaklığında elde edilen numune, proje kapsamında temin edilen ‘’atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi’’ ile farklı atmosferlerde tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Isıl işlemler, proje kapsamında temin edilen sistem ile azot, argon ve hava ortamlarında gerçekleştirilmiştir. Isıl buharlaştırma sisteminde ZnS filmlerinin elde edilmesi için hedef malzeme olarak, ZnS parçacıkları kullanılmıştır. Daha sonra farklı atmosferlerde ısıl işleme tabi tutulan ZnS filmleri için karakterizasyon aşamasına geçilmiştir. Bu aşamada öncelikle, filmlerin EDX (Enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopisi) ile elementel analizleri gerçekleştirilmiş ve x-ışınları kırınımı tekniği ile yapısal özellikler irdelenmiştir Optik özellikler için yarıiletken film analiz laboratuvarımızda bulunan UV- Vis spektrofotometresi kullanılarak filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları alınarak optik metot yardımı ile optik bant aralıkları belirlenmiştir. Bunun dışında malzemelerdeki tuzak seviyelerinin araştırılması için fotolüminesans spektrumları değerlendirilmiş ve üniversitemizin yarıiletken analiz laboratuvarında bulunan Spektroskopik elipsometre cihazı kullanılarak filmlerin kırılma indisleri ve sönüm katsayısı değerleri belirlenmiştir. Bu açıdan bakıldığında, literatürde fazla yer almayan, farklı dalga boylarında ZnS filmlerinin elipsometrik değerlerinin ortaya konulması ile proje sonucunda literatüre katkı sağlanması beklenmektedir. Elde edilen ZnS filmlerinin, elektriksel özdirençlerinin belirlenmesi için ise iki uç tekniği kullanılmıştır. Ayrıca yarıiletken film analiz laboratuvarımızda bulunan atomik kuvvet mikroskobu yardımıyla ısıl işleme tabi tutulan filmlerin yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak film yüzey morfolojilerinin daha detaylı irdelenmesi için SEM ölçümlerini içeren çalışmalar yapılmıştır.

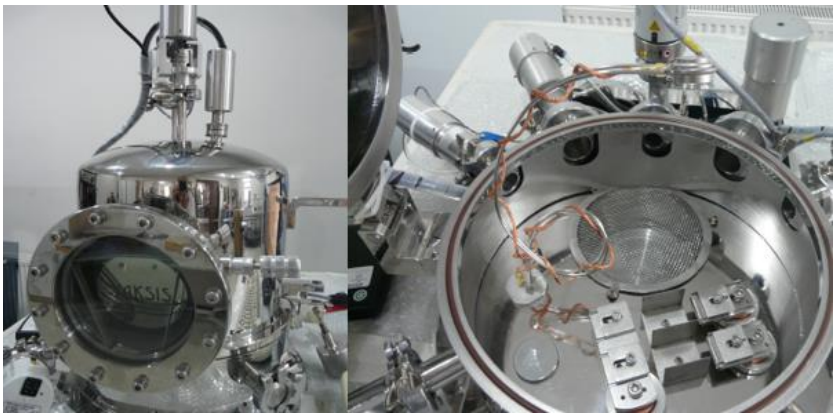
2.1. ZnS filmlerinin üretimi

Isıl buharlaştırma sistemi ile ZnS filmlerinin elde edilmesi

Bu çalışmada ZnS filmlerini üretmek için öncelikle PVD Handy/2T dirençli ısıl buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Kaplamaların üretiminde kullanılan PVD Handy/2T dirençli ısıl buharlaştırma sisteminin fotoğrafı Şekil 2.1'de, paslanmaz çelik vakum kazanının fotoğrafları Şekil 2.2'de verilmiştir. Vakum sistemi için bir adet mekanik pompa ve bir adet difüzyon pompası kullanılmıştır. Vakum ölçümü soğuk katot ve pirani göstergeleri ile sağlanmıştır. Kaplama kalınlığını ve hızını ölçmek için ise kuvars kristal kalınlık monitörü kullanılmıştır.



Şekil 2.1. PVD Handy/2T sisteminin fotoğrafı



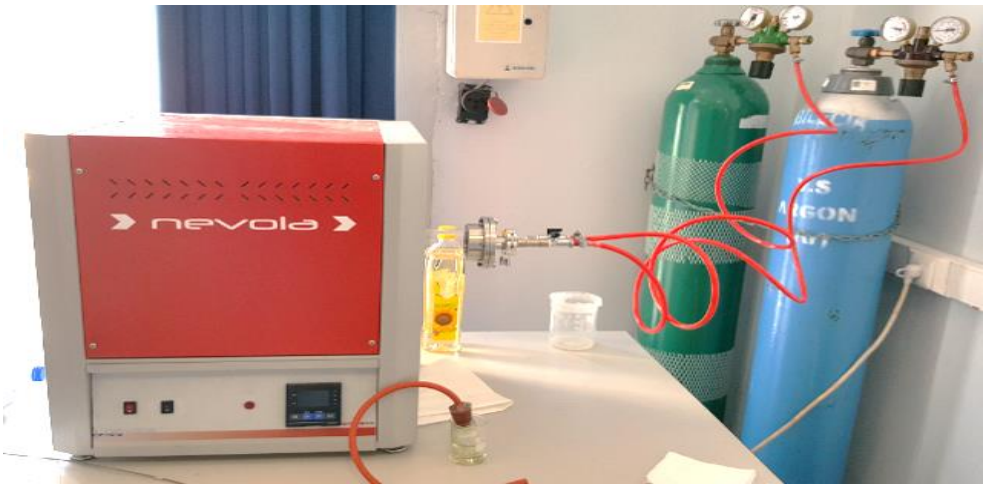
Şekil 2.2. Paslanmaz çelik vakum kazanı ve iç görünümü.

Bu çalışmada buharlaştırma kaynağı olarak Mo kaşıklar kullanılmıştır. ZnS filmleri için buharlaştırma malzemesi olarak ZnS (%99.9) külçeleri kullanılmıştır. Buharlaştırma malzemesi Mo kaşık içerisine yerleştirilerek termal buharlaştırma güç kaynağı ile Mo kaşık boyunca akım sürülmüştür. Akım, buharlaştırma malzemelesini ısıtmak amacı ile kademeli olarak arttırılmıştır. Böylelikle, malzemenin buharlaşarak alttaş üzerine ince film formunda birikmesi sağlanmıştır. Alttaş olarak mikroskop camları kullanılmıştır. Bu alttaşlar üretim öncesinde yüzey kirliliklerini gidermek üzere deiyonize su ile yıkanmıştır. Daha sonra alttaşlar ayrı ayrı saf su ve etanol içeren ultrasonik banyolarda 10dk süreyle tutulmuştur. Son olarak, alttaşlar etanol ve saf suda bekletildikten sonra kurutularak sistemdeki alttaş tutuculara yerleştirilmiştir.

Isıl İşlem Süreci

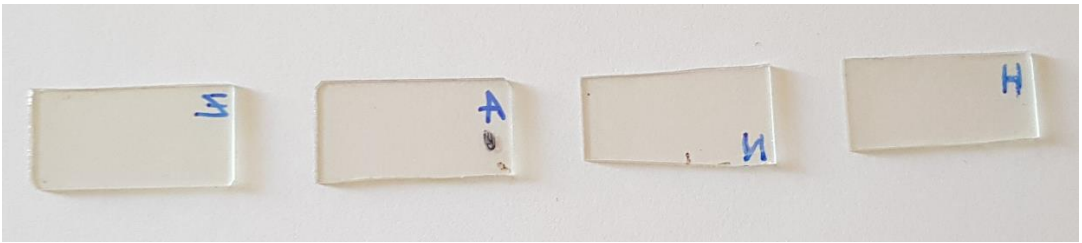
ZnS filmlerinin elde edilmesini takiben, ısıl işlem aşamasına geçilmiştir. Farklı atmosferlerde ısıl işlem uygulamak için Şekil 2.3'te yer alan Nevola marka tüp fırın içeren atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi kullanılmışıtr. Yapılan çalışmalar sonucunda, argon, azot ve hava ortamında olmak üzere 3 farklı ZnS filmi elde edilmiştir. Isıl buharlaştırma sürecinde üretilen 1 adet ZnS filmi ise kıyaslama için ham numune olarak korunmuştur. Çalışmada toplamda 4 adet numune analiz edilmiştir. Ar, N ve hava ortamındaki ısıl işlemler 500°C sıcaklıkta 1 saat süre ile gerçekleştirilmiştir. Isıl işlem gören numuneler çalışma sonunda ısıtıcı kapatılarak kendi kendine oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Numuneler **Z** (ısıl

işlem görmeyen numune), **A** (Argon ortamı), **N** (Azot ortamı) ve **H** (hava ortamı) olarak kodlanmıştır.



Şekil 2.3. Üretim sonrası ısıl işlemlerde kullanılan atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi.

Şekil 2.4'te elde edilen ZnS filmlerinin fotoğrafları görülmektedir. Tampon tabaka adayı olarak ZnS filmlerinin, beklenildiği gibi oldukça geçirgen malzemeler olarak oluştuğu görülmektedir.



Şekil 2.4. Elde edilen ZnS filmleri.

2.2. ZnS Filmlerinin Analizinde Kullanılan Teknikler ve Cihazlar

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında tampon tabaka olarak kullanılacak ZnS filmlerinin yüzeysel, yapısal, optik ve elektrik özellikleri aygıt verimliliği üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle bu bahsedilen özelliklerin detaylı analizlerinin yapılması, hem ZnS film yapısının daha iyi anlaşılması hem de gelecekteki çalışmalarda yapılacak optimizasyonlar açısından önem arz etmektedir. Bu bölümde, üretilen ZnS filmlerinin özelliklerinin incelenmesinde kullanılan teknikler kısaca özetlenmiş ve devamında ise kullanılan cihazlar hakkında bilgi verilmiştir.

Bu proje çalışmasında elde edilen ZnS filmlerinin yapısında bulunabilecek kusurlarla ilgili anlamlı tartışmalar ortaya koymak amacı ile filmlerin yapısal özelliklerinin karakterizasyonu gerçekleştirilmiştir. ZnS filmlerinin yapısal özelliklerini ortaya koymak üzere x-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile elde edilen XRD desenleri kullanılmıştır. ZnS filmlerinin tampon tabaka olarak güneş hücrelerinde bir partner ile hetero-eklem halinde kullanımları durumunda, yüzey yapılanmaları da aygıt performansı açısından önemlidir. Bu nedenle Taramalı Elektron mikroskobu (SEM) ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılarak ZnS filmlerinin yüzeysel özellikleri değerlendirilmiştir. Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında kullanılacak bir tampon tabaka için en önemli özelliklerden birisi de optik bant aralığı ve geçirgenlik değerleridir. UV-VIS spektrofotometre cihazı ile alınan soğurma ve geçirgenlik ölçümleri kullanılarak, optik metot ile ZnS filmlerinin optik bant aralığı değerleri hesaplanmış ve geçirgenlikleri değerlendirilmiştir. Ayrıca ZnS filmlerinin uzun dalga boylarında kırılma indisi ve sönüm katsayısı gibi optik sabitleri de spektroskopik elipsometri tekniği ile belirlenmiştir. Son olarak, filmlerin elektriksel özdirenç değerleri iki-uç tekniği kullanılarak değerlendirilmiştir.

Analizlerde Kullanılan Ölçüm Cihazları

ZnS filmlerinin yapısal özelliklerini incelemek için XRD desenleri Şekil 2.5'te gösterilen Panalytical Empyrean cihazında λ=1.5406 Å dalga boylu CuK_α ışını kullanılarak toz metodu ile $20° \leq 2\theta \leq 60°$ aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametreler hesaplanarak filmlerin yapısal özellikleri analiz edilmiştir.



Şekil 2.5. X-ışını kırınım desenlerinin alınmasında kullanılan Panalytical Empyrean cihazı.

ZnS filmlerinin soğurma spektrumlarının alınması için Şekil 2.6'da verilen "Shimadzu-SolidSpec-2550 UV-VIS Spektrofotometre" cihazı kullanılmıştır. Soğurma ölçümlerinden yararlanılarak optik metot ile tüm filmlerin optik bant aralığı değerleri (E_g) belirlenmiştir.



Şekil 2.6. Shimadzu-SolidSpec-2550 UV-VIS Spektrofotometre cihazı.

Üretilen ZnS filmlerinin kalınlıklarını ve optik sabitlerini (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlemek için Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarında bulunan "OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre" cihazı kullanılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda deneysel elipsometrik parametreler (Psi ve Delta) elde edilmiştir. OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının foroğrafı Şekil 2.7'de verilmiştir.



Şekil 2.7 OPT-S9000 Spektroskopik Elipsometre cihazının fotoğrafı.

ZnS filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Araştırma Laboratuarı'nda bulunan iki-uç sistemi ile belirlenmiştir. Belirtilen sistemin fotoğrafı Şekil 2.8' de verilmektedir.



Şekil 2.8. Elektriksel ölçümlerde kullanılan iki uç sistemi.

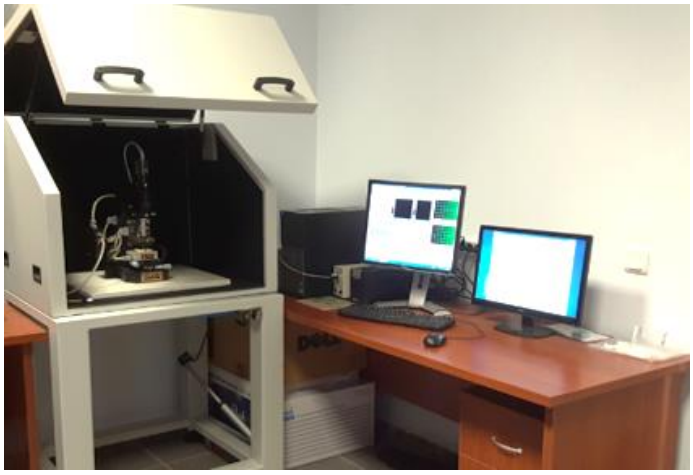
ZnS filmlerinin yüzey özelliklerini incelemek ve EDX ile elementel analizlerini gerçekleştirmek için Şekil 2.9'da görülen Hitachi Regulus 8230 FE-SEM taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 2.9 SEM görüntülerinin alınmasında kullanılan Hitachi Regulus 8230 FE-SEM cihazı.

ZnS filmlerinin 3 boyutlu yüzey görüntüleri Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuarında bulunan ve Şekil 2.10'da verilen "Park

Systems XE 100 model" Atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile "kontakt" modda alınmıştır. Yay ve uç Si'dan yapılmıştır ve yay sabiti 40 N/m'dir. Ayrıca ortalama ve rms pürüzlülük (*Ra ve Rq*) değerleri "XEI version 1.7.1" yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm filmler için görüntüler 2 x 2 μm alanlı bölgeler taranarak alınmıştır ve pürüzlülük değerleri de tüm taranan bölge üzerinden belirlenmiştir.



Şekil 2.10. Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu.

3. SONUÇLAR

Bu proje çalışmasında, elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu incelemelerde, enerji dağılımlı x-ışınları spektroskopsi (EDX), x-ışınları kırınımı (XRD), UV-VIS Spektroskopisi, Spektroskopik Elipsometri, fluoresans spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM), Taramalı Elektron Mikroskopisi (SEM) ve ik-uç tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır. Bu kısımda, yapılan analizler sonucunda elde edilen veriler, çizelgeler ve şekiller yardımı ile değerlendirilerek sunulmuştur.

EDX ile Elementel analiz çalışmaları

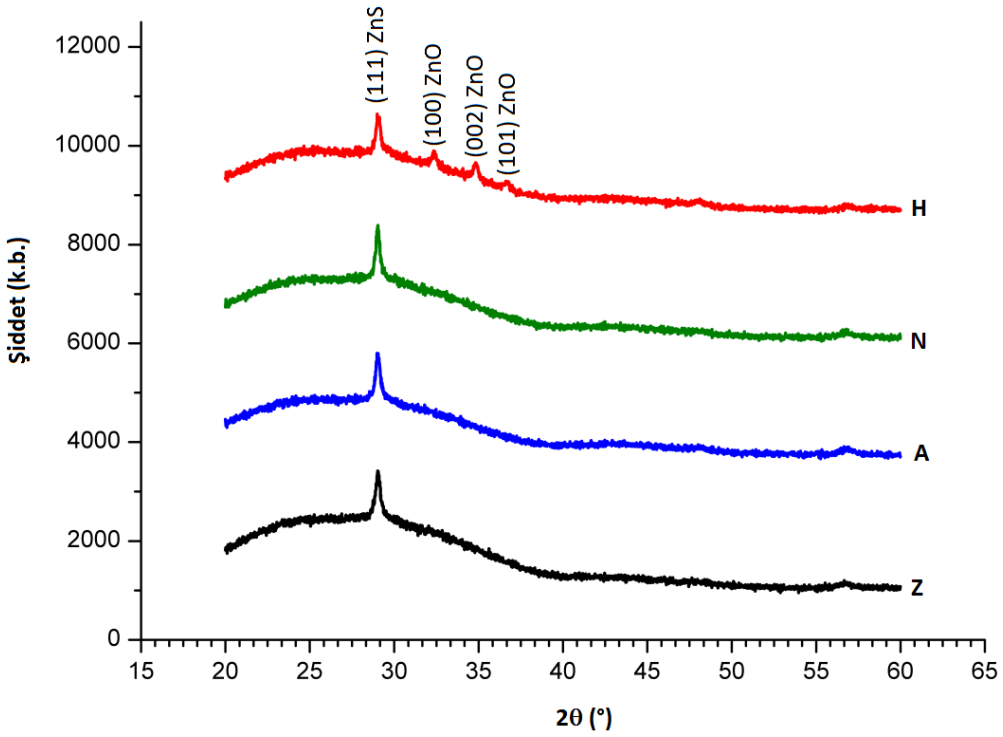
ZnS filmleri için elde edilen elementel dağılım oranları Çizelge 3.1'de verilmektedir. Hava ortamında ısıl işlem gören numune hariç diğer numunelerde Zn ve S elementleri için birbirine yakın oranlar olduğu dikkat çekmektedir. Tüm filmlerde kısmen Zn fazlalığı olduğu görülmektedir. Hava ortamında ısıl işlem gören numunede ise O elementinin varlığı dikkat çekmektedir. Bu durum yüksek sıcaklıklarda hava ortamında ısıl işlem gören ZnS filmlerinde gözlenebilmektedir ve filmlerdeki kısmi oksitlenmeyi işaret etmektedir. Bu durumda yapıda S oranının azalması da beklenen bir durumdur.

Çizelge 3.1. ZnS filmleri için EDX analizi ile elde edilen elementel dağılım oranları.

Numune	**% Atomik oran**		
	Zn	**S**	**O**
Z	57,66	42,34	-
A	59,22	40,78	-
N	58,06	41,94	-
H	61,52	19,39	19,09

XRD (x-ışını kırınımı) Analizleri

Proje çalışmamızda elde edilen ZnS filmlerinin kristal yapılarını analiz etmek amacı ile XRD desenleri alınmıştır. Bu desenler Şekil 3.1'de verilmektedir.



Şekil 3.1. ZnS filmleri için XRD desenleri.

XRD analizleri sonucunda, tüm filmlerin (111) ZnS düzlemi doğrultusunda tercihli yönelim sergilediği tespit edilmiştir. Hava ortamında ısıl işlem gören **H** numunesinde ~32-36° arasında görülen piklerin ZnO fazına ait olduğu saptanmıştır. Bu durum 500°C sıcaklıktaki ısıl işlemlerin hava ortamında yapılması durumunda literatürde de rapor edilen bir sonuçtur. Arenas ve arkadaşları tarafından, hava ortamındaki ısıl işlemlerde olası sülfür kaybı ve ZnO oluşumu aşağıdaki kimyasal reaksiyon ile tanımlanmıştır [39]:

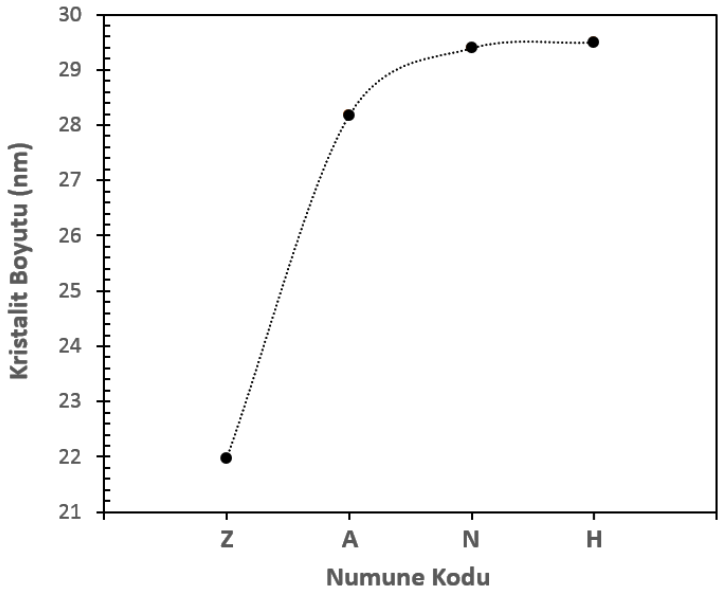
$$ZnS + {}^{3}/_{2}\, O_2 \rightarrow ZnO + SO_2 \uparrow$$

Çizelge 3.2.ZnS filmleri için bazı yapısal parametreler (ZnS_*PDF: #00-005-0566;* ZnO_*PDF: #04-008-8196)*

Numune	**Kristal sistemi**	**Miller İndisi**	**2θ (°)**	**2θ$_0$ (°)**	**d (Å)**	**d$_0$ (Å)**	**FWHM (rad) x10^{-3}**
Z	ZnS-Kübik	(111)	29,038	28,559	3,0741	3,1230	6,520
A	ZnS-Kübik	(111)	29,038	28,559	3,0741	3,1230	5,083
N	ZnS-Kübik	(111)	29,032	28,559	3,0747	3,1230	4,872
H	ZnS-Kübik	(111)	29,060	28,559	3,0718	3,1230	4,855
	ZnO-Hekzagonal	(100)	32,346	31,850	2,7669	2,8074	6,373
	ZnO-Hekzagonal	(002)	34,812	34,552	2,5763	2,5938	5,292
	ZnO-Hekzagonal	(101)	36,637	36,358	2,4521	2,4690	4,809

Ancak, hava ortamında yapılan ısıl işlemin aksine, Şekil 3.2'den de görülebileceği gibi proje kapsamında temin edilen ısıl işlem sistemi ile 500°C sıcaklıkta Ar ve N ortamlarında yapılan ısıl işlemlerde ZnS filmlerinde herhangi bir oksitlenme veya ikinci faz söz konusu değildir. Elde edilen veriler ve bazı yapısal parametreler Çizelge 3.2'de verilmiştir. Bu çizelgelerde kristal sistemleri, 2θ (kırınım açısı), d (elde edilen filmler için düzlemler arası mesafe), d_0 (deformasyon olmayan durumda düzlemler arası mesafe) ve FWHM (maksimum şiddetin yarı pik genişliği) değerleri görülmektedir. Çizelge 3.2'deki 2θ değerlerinin ZnS fazı için $2\theta_0$ değerlerine göre yüksek kaldığı görülmektedir. Bununla birlikte, bu değerler literatürle uyum içindedir [41-43, 45-47, 55, 58]. Ayrıca, bu yönelim için 2θ değerinin 29,45° değerine kadar kaydığının raporlandığı çalışmalar da vardır [49].

Elde edilen yapısal parametreler ve literatürde sıklıkla kullanılan Scherrer formülü [59] yardımı ile her bir film için kristali boyutu değeri belirlenmiştir. Sonuçlar grafiksel olarak Şekil 3.2'de verilmiştir.

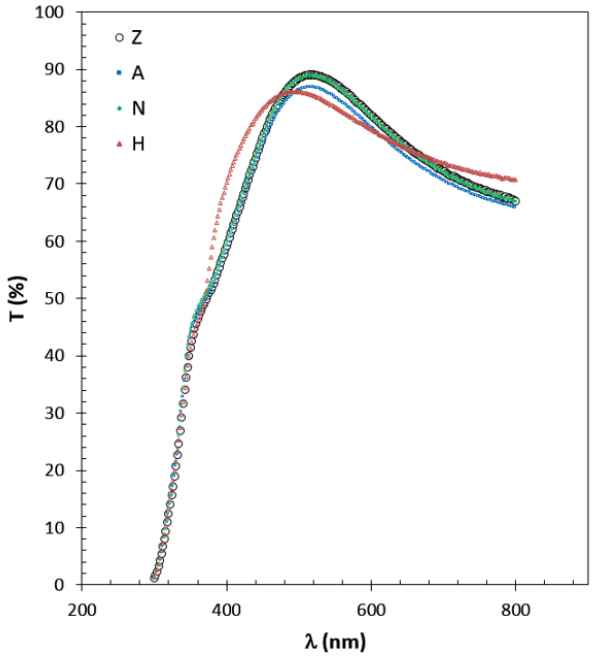


Şekil 3.2 ZnS filmleri için kristalit boyutu.

Görüldüğü gibi uygulanan ısıl işlemle birlikte ZnS filminin kristalit boyutlarında artış sağlanmıştır. Bu durum kristalit sınırlarının sayısını azaltarak bu bölgelere yerleşebilecek kusur sayısını azaltacak ve muhtemel güneş hücresi uygulamalarında aygıt performansına olumlu yönde katkı yapacaktır.

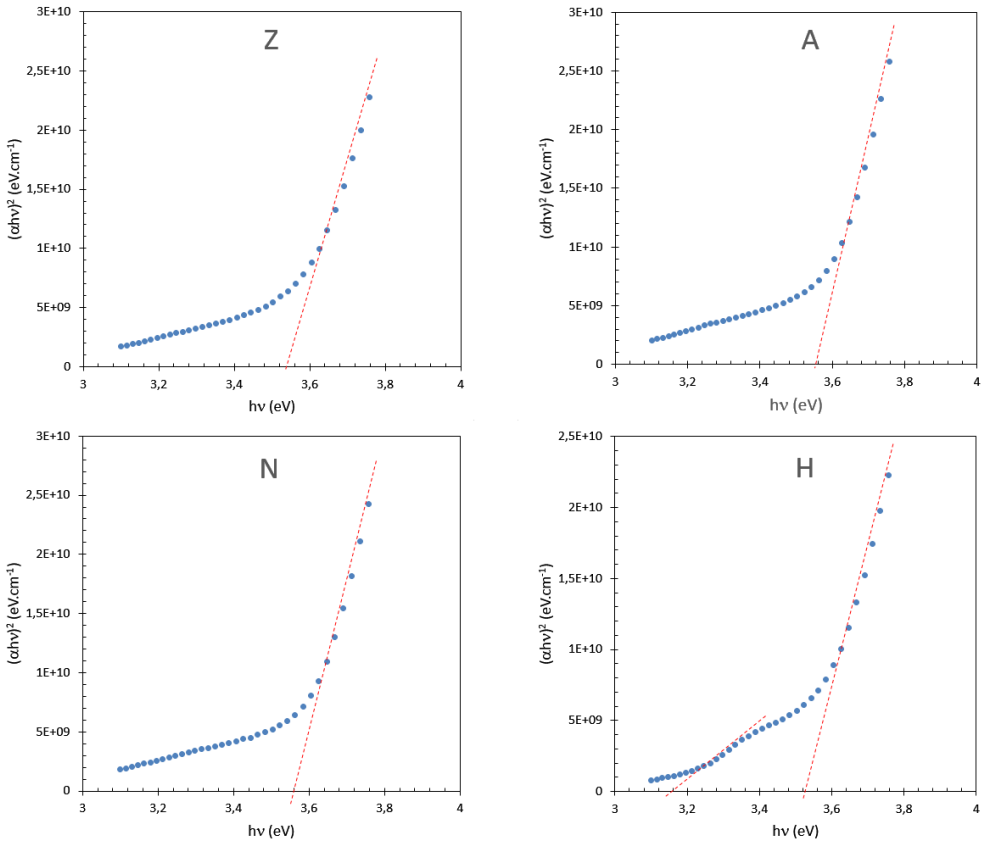
UV-VIS Spektroskopisi Analizleri (Geçirgenlik spektrumları ve optik bant aralığı)

Fotovoltaik güneş hücrelerinde kullanılacak tampon tabakaların yüksek geçirgenlik ve uygun optik bant aralığı değerlerine sahip olması beklenir. Bu proje çalışmasında üretilen ZnS filmlerinin geçirgenlik spektrumları alınarak optik metot yardımı ile optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Elde edilen ZnS filmleri için geçirgenlik spektrumları ve optik bant aralığının belirlenmesinde kullanılan grafikler sırası ile Şekil 3.3. ve Şekil 3.4.'te verilmiştir.



Şekil 3.3. ZnS filmleri için geçirgenlik spektrumları.

Şekil 3.3'te verilen geçirgenlik spektrumları incelendiğinde ilk dikkati çeken nokta hava ortamında ısıl işlem gören H numunesinde ZnS soğurma kenarına ek olarak ~380-400nm aralığında omuz şeklinde ikinci bir kenarın varlığıdır. Bu dalgaboyu aralığındaki elektronik geçişler ZnO malzemesine ait geçişlere karşılık gelmektedir. XRD analizlerinde de görüldüğü gibi, hava ortamında ısıl işlem görerek kısmen oksitelenen ZnS filmi yapısında ek olarak ikincil ZnO fazını da barındırmaktadır. Ayrıca hava ortamında yapılan ısıl işlemin ZnS filmlerinin geçirgenlik değerlerinde azalmaya neden olduğu da görülmektedir. Bu durum tampon tabaka uygulamaları için arzu edilmeyen bir özelliktir. Azot ortamında yapılan ısıl işlemin ise, ZnS filminin geçirgenliğinde herhangi bir kayıp yaratmadığı net olarak görülmektedir.



Şekil 3.4. ZnS filmleri için optik bant aralığının belirlenmesinde kullanılan $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri.

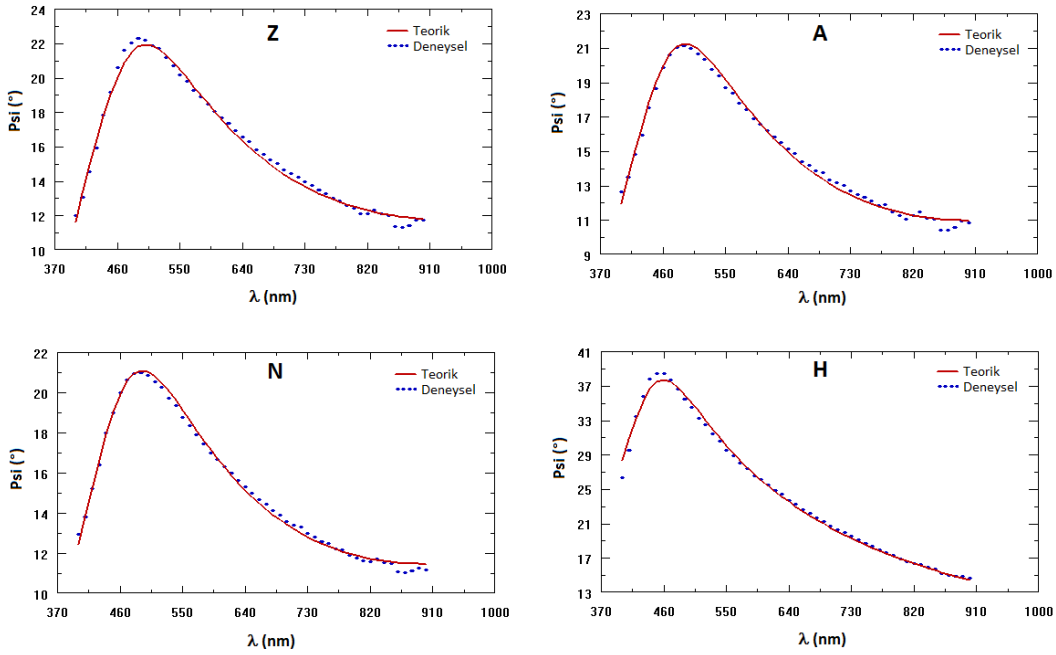
Şekil 3.4'te ZnS filmlerinin optik bant aralığı değerlerinin belirlenmesinde kullanılan $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri verilmektedir. ZnS filmleri için optik bant aralığı değerleri Z, A, N ve H numuneleri için sırası ile 3,54; 3,55; 3,56 ve 3,53eV olarak bulunmuştur. Bu değerler Çizelge 3.3'te verilmiştir. Literatürdeki çalışmalarda elde edilen ZnS filmleri için 3,38-3,80eV arasında değişen optik bant aralığı değerleri rapor edilmiştir [48, 51]. Ar ve N ortamlarında yapılan ısıl işlemlerde optik bant aralığı değerinin az da olsa arttığı görülmektedir. Bu durum fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında ışık kaybının azaltılması açısından önem arz etmektedir. Hava ortamında yapılan ısıl işlemle ortaya çıkan ZnO fazı optik ölçümlerde de kendini göstermiş ve bu faz için 3,16eV gibi bir bant geçiş enerjisi hesaplanmıştır. Bu değer literatürde ZnO filmleri için raporlanan değerlere yakındır.

Çizelge 3.3. ZnS filmleri için optik bant aralığı değerleri.

Numune	**E_g (eV)**
Z	3,54
A	3,55
N	3,56
H	3,53 *(3,16eV değerinde ZnO fazına ait geçişler)

Spektroskopik Elipsometri Analizleri

Bu proje çalışmasında, elde edilen ZnS filmleri için kalınlık değerlerinin ve optik sabitlerin (kırılma indisi ve sönüm katsayısı) belirlenmesi için spektroskopik elipsometri tekniği kullanılmıştır. Literatürde bilinen Cauchy-Urbach modeli kullanılarak elde edilen Psi spektrumları, Şekil 3.5'te ve model parametreleri ise Çizelge 3.4'te verilmiştir.



Şekil 3.5. ZnS filmleri için Psi (ψ) spektrumları.

Şekil 3.5'te ZnS filmleri için spektroskopik elipsometri tekniği kullanılarak elde edilen Psi spektrumları verilmektedir. Bu şekil incelendiğinde teorik ve deneysel veriler arasında beklenen uyumun sağlandığı, ancak az da olsa deneysel verilerin teorik verilerle uyumunun zayıf kaldığı ve dağınık olduğu dikkat çekmektedir. Bu durumun spektroskopik elipsometri tekniğinin yüzeye duyarlı bir teknik olmasından dolayı, filmlerin yüzey durumlarından ya da tane sınırlarından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

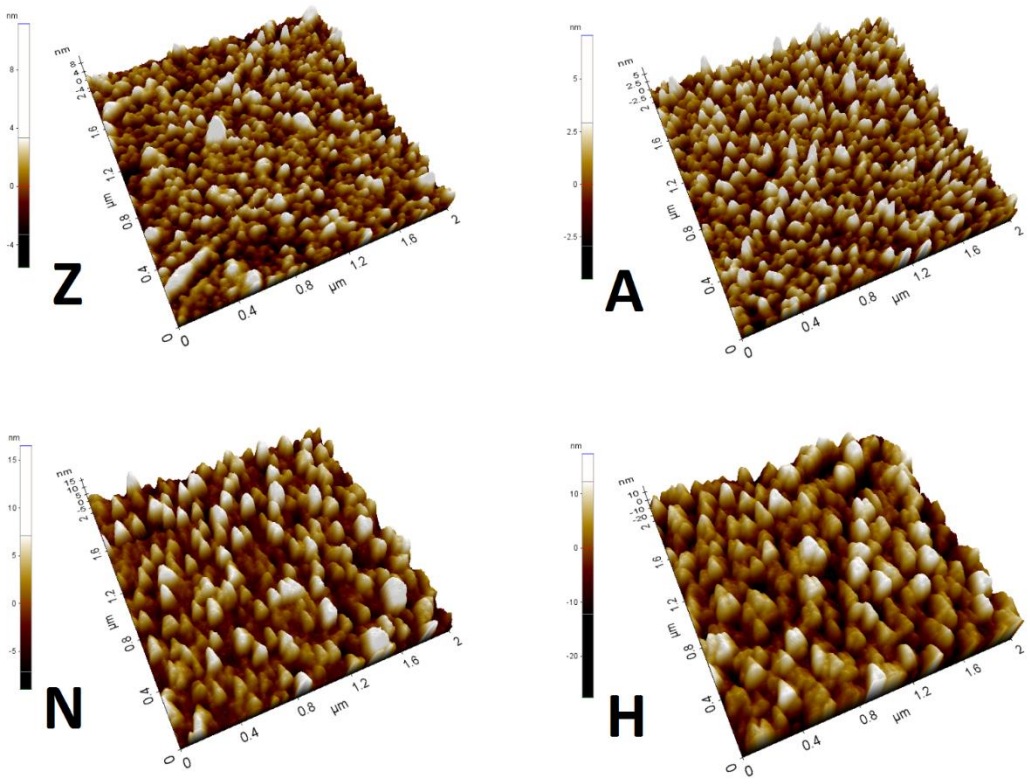
Daha önce de belirttiğimiz gibi tüm filmler için spektroskopik elipsometri analizleri sonucunda alınan Psi değerleri Cauchy-Urbach modeli kullanılarak bir fitleme işlemine tabi tutulmuştur. Bu fitleme işlemi sonucunda filmlerin kalınlıkları, kırılma indisi ve sönüm katsayısı değerleri belirlenmiştir. Çizelge 3.4'te sunulan veriler incelendiğinde, fimlerin kalınlık değerlerinde ısıl işlem sonucunda dikkate değer bir değişme olmadığı görülmektedir. Özellikle Ar ve N ortamında ısıl işlem gören filmlerde oldukça düşük MSE değerleri ile fitleme işlemi yapılmıştır. Bu durum fimlerin iyileşen yüzey özellikleri ile ilgili olabilir. Çizelgede dikkati çeken bir başka nokta ise hava ortamında ısıl işlem gören numunede kırılma indisinin azalmış olmasıdır. Yapıda varlığını gösteren ZnO fazının bu duruma sebep olabileceğini düşünmekeyiz. ZnO'nun yapıya girmesi ile kırılma indisinde azalmanın raporlandığı bir başka çalışma da Wu ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [41] .

Çizelge 3.4. ZnS filmleri için model parametreleri.

Numune	**d (nm)**	**A_n**	**B_n $(nm)^2$**	**C_n $(nm)^4$**	**A_k**	**B_k $(eV)^{-1}$**	**MSE**	**n_{ort}**
Z	170	1,6970	0,0012	0,0029	0,0161	2,8872	0,09	1,73
A	160	1,7182	0,0021	0,0030	0,4650	2,5862	0,08	1,74
N	161	1,7040	0,0014	0,0030	0,5689	2,5575	0,05	1,75
H	168	1,9163	-0,2714	0,0264	0,0110	2,9600	0,25	1,41

Yüzeysel Özelliklerin İncelenmesi (AFM ve FE-SEM Analizleri)

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında kullanılacak tampon tabakalar başka katmanlar ile eklem haline getirilmektedir. Bu durumda ZnS filmlerinin yüzey özellikleri eklem kalitesini önemli derecede etkileyecek ve aygıt verimliliğinde rol oynayacaktır. Proje kapsamında elde edilen filmlerin yüzey morfolojilerini incelemek üzere 3-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AKM) görüntüleri alınmıştır. Bu görüntüler Şekil 3.6'da verilmiştir. Ayrıca, güneş hücresi uygulamasında önem teşkil eden pürüzlülük değerleri de analiz edilerek Çizelge 3.5'te sunulmuştur. Atomik kuvvet mikroskobu analizlerine ek olarak taramalı elektron mikroskobu görüntüleri de ZnS filmlerinin yüzey özelliklerinin incelenmesi için kullanılmıştır. Filmlerin SEM görüntüleri Şekil 3.7'de verilmiştir.



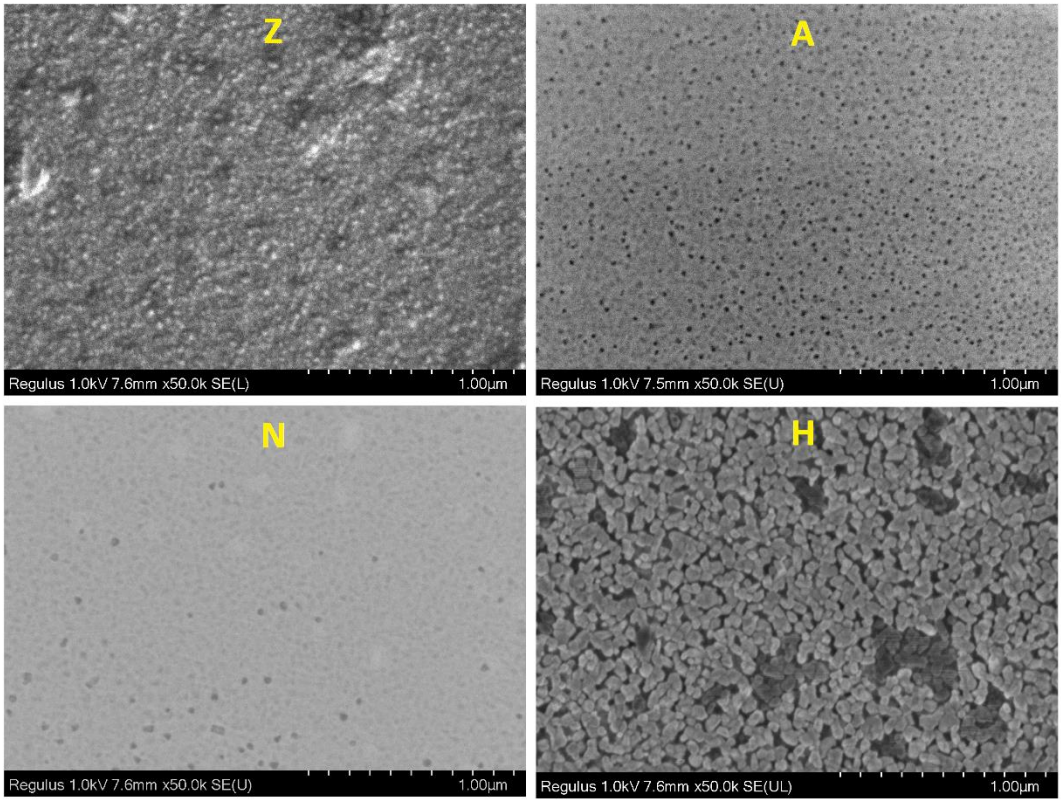
Şekil 3.6 ZnS filmleri için AKM görüntüleri.

Çizelge 3.5 ZnS filmleri için pik-vadi (R_{pv}), rms (R_q) ve ortalama (R_a) pürüzlülük değerleri.

Numune	Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra(nm)
Z	16,7	1,7	1,3
A	11,6	1,5	1,2
N	25,6	3,6	3,0
H	45,0	6,2	5,0

Şekil 3.6'da verilen AKM görüntüleri incelendiğinde özellikle Ar ortamında ısıl işlem gören ZnS filmlerinin parçacık boyutlarının küçüldüğü ve boşluk/çatlaklardan arındırılmış oldukça homojen bir yüzey morfolojisi sergilediği görülmektedir. Azot ortamında ısıl işlem gören N numunesinin yüzeyi için de homojen dağılımdan söz edilebilir ancak bu numunede paraçacık boyutlarının nispeten büyük kaldığı görülmektedir. Hava ortamında ısıl işlem gören filmde ise yüzeyde yığılma şekilnde 3 boyutlu hacimsel kusurların ve farklı boyutlarda oluşumların varlığı dikkat çekmektedir. Bu noktada özellikle Ar ortamındaki numunenin homojen yüzeyi ile yüzey saçılmalarından kaynaklı ışık kayıplarını azaltacağı söylenebilir.

Çizelge 3.5'te ZnS filmlerine ait pürüzlülük değerleri verilmiştir. Bu değerler incelendiğinde, özellikle Ar ortamında ısıl işlem gören numunede rms pürüzlülük değerinin azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum yine güneş hücresi uygulamaları için önem arz etmektedir. Hava ortamında ısıl işlem gören numunenin ise kabalaşan yüzeyi ile daha yüksek pürüzlülük değerleri sergilediği görülmektedir. Projenin "Ar ortamında yapılacak ısıl işlemlerle ZnS filmlerinin yüzeylerinin modifiye edilebileceği" yönündeki bu çıktısının gelecek çalışmalar için yol gösterici olacağını düşünmekteyiz.

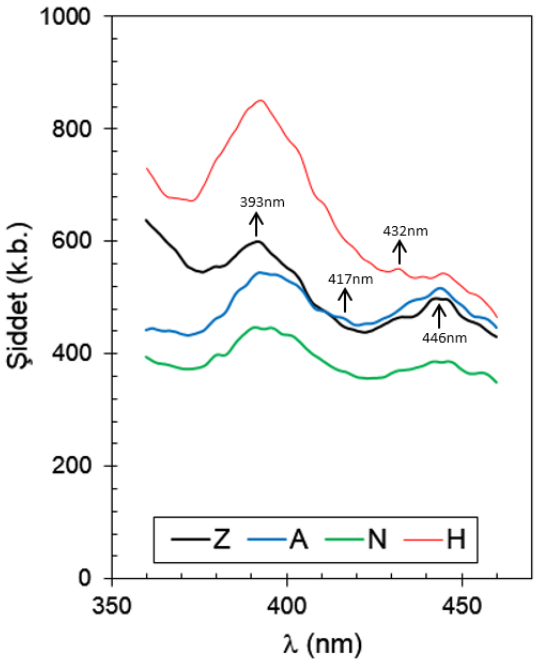


Şekil 3.7 ZnS filmleri için FE-SEM görüntüleri.

Şekil 3.7'de ZnS filmleri için 50000x büyütmede elde edilen taramalı elektron mikroskobu (FE-SEM) görüntüleri verilmiştir. Bu görüntülerden de anlaşılacağı gibi özellikle hava ortamında ısıl işlem gören H numunesinin yüzeyinde çok sayıda boşluk/çatlak yer almaktadır. Bu durum aygıt uygulamaları açısından ciddi bir problemdir. Bu durumun Ar ve N ortamlarındaki numuneler için sözkonusu olmadığı görülmektedir. Ancak, A numunesi için fazlasıyla yer olan pinhole (iğne-deliği) şeklinde oluşumların gelecek çalışmalarda farklı ısıl işlem parametreleri (sıcaklık, süre v.b.) ile değerlendirilmesi gerekmektedir.

Fotolüminesans Analizleri

Fotolüminesans çalışmaları oda sıcaklığında 310nm dalgaboylu uyarım ile gerçekleştirilmiştir. ZnS filmleri için elde edilen fotolüminesans spektrumları Şekil 3.8'de verilmiştir.



Şekil 3.8 ZnS filmleri için fotolüminesans spektrumları.

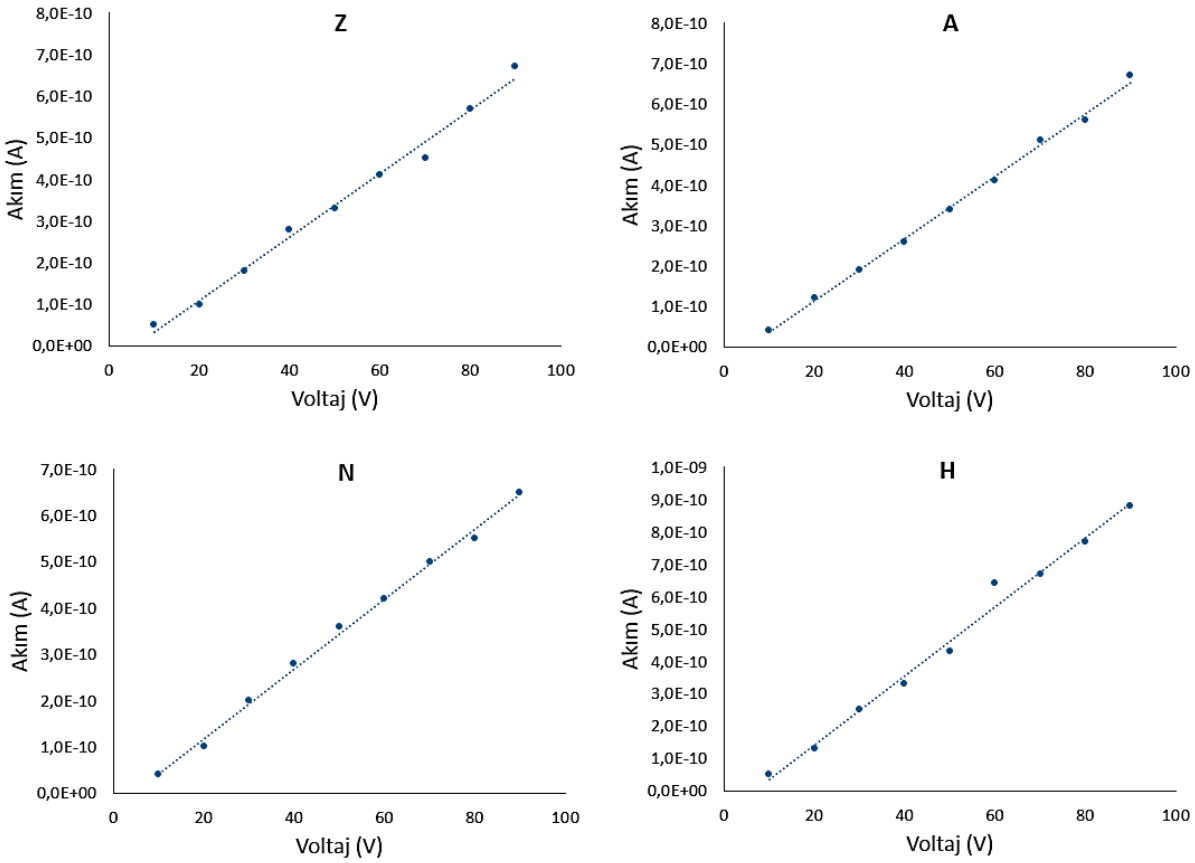
Tüm numuneler çoklu bant geçişlerini de içeren nispeten geniş bir fotolüminesans bandı sergilemektedir. 393nm civarındaki mavi emisyon pikleri genelde iletim bandından ilgili Zn boşluklarına olan geçişlerden kaynaklanmaktadır. Ar ve N ortamlarında ısıl işlem gören numunelerde ~417nm'de ve tüm filmlerde ~446nm'de görülen küçük şiddetli pikler ise sülfür boşluklarından valans bandına olan geçişlere atfedilmektedir [57]. 432nm'de görülen pik ise sülfür boşlukları ve aradurum örgü kusurları ile ilişkilendirilmektedir [45]. Bu pikin hava ortamında ısıl işlem gören H numunesinde diğer filmlere göre daha belirgin olması dikkat çekmektedir. Bu durumun, ZnS filminin hava ortamında oksit fazlara dönüşmesi neticesinde meydana gelen sülfür kayıpları ile ilgili olduğunu düşünmekteyiz. Sülfür kaybı durumunda yapıda daha fazla sülfür boşluğu meydana gelecek ve bu kusur kaynaklı fotolüminesans pikleri baskınlık kazanacaktır.

Elektriksel Özellikler

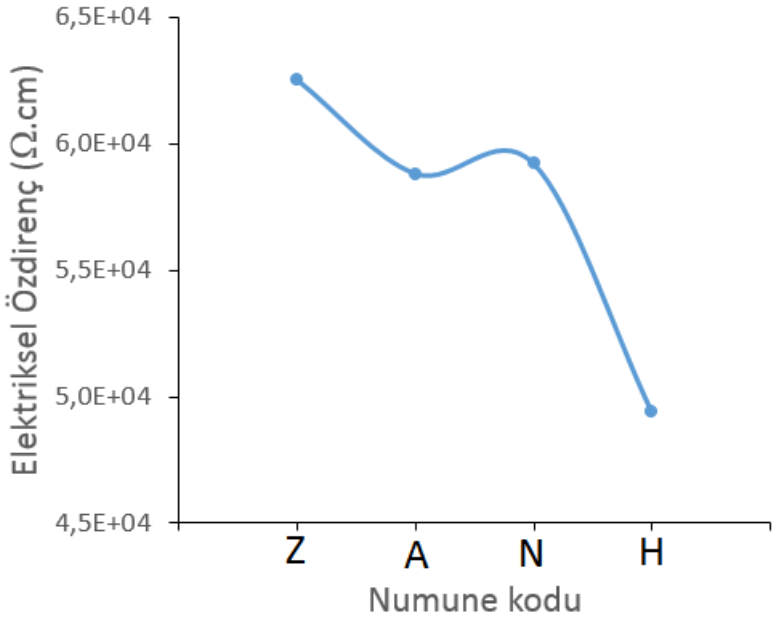
Proje kapsamında elde edilen ZnS filmlerinin elektriksel özellikleri ve filmlerin yapısal özelliklerinin bu özelliklerle ilişkisi hakkında fikir edinebilmek amacı ile özdirenç ölçümleri iki-uç tekniği ile alınmıştır. Tüm filmlerde elektriksel özdirenç değerini belirlemek amacı ile elde edilen akım-voltaj grafikleri Şekil 3.9'da verilmektedir. Bu grafiklerin eğimlerinden yararlanılarak filmlerin elektriksel özdirenç değerleri belirlenmiştir. Belirlenen özdirenç değerleri Çizelge 3.6'da verilmiştir. Ayrıca farklı atmosferlerde ısıl işlem gören ZnS filmlerinin özdirenç değerleri Şekil 3.10'da karşılaştırma amacı ile grafiksel olarak verilmektedir. Özellikle hava ortamında ısıl işlem gören H numunesinin özdirenç değerinde azalma olduğu dikkat çekmektedir. Bu durumun yapısal analizlerde de sadece bu numunede kendini gösteren ZnO fazından kaynaklandığını düşünmekteyiz.

Çizelge 3.6. ZnS filmleri için elektriksel özdirenç değerleri.

Numune	**Özdirenç (Ωcm)**
Z	$6{,}25 \times 10^4$
A	$5{,}88 \times 10^4$
N	$5{,}92 \times 10^4$
H	$4{,}94 \times 10^4$



Şekil 3.9. ZnS filmleri için elde edilen akım-voltaj grafikleri.



Şekil 3.10. Farklı ortamlarda ısıl işlem gören ZnS filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri.

4. TARTIŞMA

CIGS ve CdTe tabanlı ince film güneş hücrelerinde tampon tabaka olarak genellikle tercih edilen CdS malzemesinin içeriğindeki Cd elementinin toksik olması nedeniyle bazı çevresel problemler yaratması ve düşük bant aralığından dolayı güneş hücresi yapısında fazlasıyla soğurmaya neden olması bu tampon tabaka malzemesine olan ilgiyi azaltmaktadır. Ticarileşme aşamasına geçilmiş CIGS ve CdTe tabanlı güneş hücrelerinde, tampon tabaka olarak CdS yerine farklı bir malzemenin kullanılmasıyla bu hücrelerin popülerliği ve uzun vadede kullanımları tetiklenebilir. Bu noktada alternatif bir malzeme olarak karşımıza toksik olmayan, düşük maliyetli ve doğada kolayca bulunabilen elementler içeren ZnS filmleri çıkmaktadır. ZnS yarıiletken filmleri, CdS'e göre daha geniş bir bant aralığına sahip olarak, soğurma kayıplarını azaltacak nitelikte özelliklere sahiptir. Ayrıca ZnS, toksik olmaması nedeniyle çevresel açıdan da bu tip uygulamalarda önem arz etmektedir. Bunun yanında ZnS, geniş bant aralığı sayesinde birçok opto-elektronik uygulamada, mavi ışık yayan diyotlarda ve silisyum güneş hücrelerinde anti-yansıtıcı kaplama olarak sıklıkla kullanılmaktadır.

Bu proje çalışmasındaki hedefimiz, günümüzde popüler olan CdS filmlerinin yerine kullanılabilecek alternatif ZnS filmleri üretmek ve üretim sonrası farklı atmosferlerdeki ısıl işlemlerin film özellikleri üzerindeki etkilerini araştırmaktır. Bu malzemenin üretilmesi için, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Film Üretim Araştırma laboratuvarında bulunan ısıl buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. ZnS filmleri 150°C alttaş sıcaklığında elde edildikten sonra bu proje kapsamında temin edilen "atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi" ile Ar, N ve hava ortamlarında ısıl işlemlere maruz bırakılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda ZnS filmlerinin yapılarında meydana gelen değişiklikler detaylı bir şekilde incelenmiştir.

Bu aşamada öncelikle, elde edilen filmlerin elementel analizleri gerçekleştirilmiş ve hava ortamında ısıl işlem gören filmin kısmen oksitlendiği belirlenmiştir. Ar ve N ortamlarında ise ZnS filmleri 500°C sıcaklıktaki ısıl işleme rağmen oksitlenmemiştir. Yapısal analizler x-ışınları kırınımı tekniği ile irdelenmiştir. Filmlerin XRD analizleri sonucunda, tüm filmlerin (111) ZnS düzlemi doğrultusunda tercihli yönelim sergilediği tespit edilmiştir. Hava ortamında ısıl işlem gören **H** numunesinde ~32-36° arasında görülen piklerin ZnO fazına ait olduğu

saptanmıştır. Ancak, hava ortamında yapılan ısıl işlemin aksine, proje kapsamında temin edilen ısıl işlem sistemi ile 500°C sıcaklıkta Ar ve N ortamlarında yapılan ısıl işlemlerde ZnS filmlerinde herhangi bir oksitlenme veya ikinci faz söz konusu değildir. Uygulanan ısıl işlemle birlikte ZnS filminin kristalit boyutlarında artış sağlanmıştır. Bu durum kristalit sınırlarının sayısını azaltarak bu bölgelere yerleşebilecek kusur sayısını azaltacak ve muhtemel güneş hücresi uygulamalarında aygıt performansına olumlu yönde katkı yapacaktır.

Yarıiletken film analiz laboratuvarımızda bulunan UV- Vis spektrofotometresi kullanılarak filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları alınarak optik metot yardımı ile optik bant aralıkları belirlenmiştir. XRD analizlerinde de görüldüğü gibi, hava ortamında ısıl işlem görerek kısmen oksitelenen ZnS filminin yapısında ek olarak ikincil ZnO fazını da barındırdığı geçirgenlik ölçümleri ile de doğrulanmıştır. Ayrıca hava ortamında yapılan ısıl işlemin ZnS filmlerinin geçirgenlik değerlerinde azalmaya neden olduğu da belirlenmiştir. Bu durum tampon tabaka uygulamaları için arzu edilmeyen bir özelliktir. Azot ortamında yapılan ısıl işlemin ise, ZnS filminin geçirgenliğinde herhangi bir kayıp yaratmadığı net olarak görülmektedir. ZnS filmleri için optik bant aralığı değerleri Z, A, N ve H numuneleri için sırası ile 3,54; 3,55; 3,56 ve 3,53eV olarak bulunmuştur. Bu değerler literatürdeki çalışmalarda elde edilen verilerle uyum içindedir. Ar ve N ortamlarında yapılan ısıl işlemlerde optik bant aralığı değerinin az da olsa arttığı tespit edilmiştir. Bu durum fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında ışık kaybının azaltılması açısından önem arz etmektedir.

Malzemelerdeki tuzak seviyelerinin araştırılması için fotolüminesans spektrumları değerlendirilmiş ve üniversitemizin yarı iletken analiz laboratuvarında bulunan Spektroskopik elipsometre cihazı kullanılarak filmlerin kırılma indisleri ve sönüm katsayısı değerleri belirlenmiştir. Bu açıdan bakıldığında, literatürde fazla yer almayan, farklı dalga boylarında ZnS filmlerinin elipsometrik değerlerin ortaya konulması ile proje sonucunda literatüre katkı sağlanması beklenmektedir.

Elde edilen ZnS filmlerinin, elektriksel özdirençlerinin belirlenmesi için ise iki uç tekniği kullanılmıştır. Uygulana ısıl işlem ile filmlerin özdirenç değerlerinde azalma sağlanmıştır.

Yarıiletken film analiz laboratuvarımızda bulunan atomik kuvvet mikroskobu yardımıyla ısıl işleme tabi tutulan filmlerin yüzey analizleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak film yüzey morfolojilerinin daha detaylı irdelenmesi için SEM ölçümlerini içeren çalışmalar

yapılmıştır. AKM görüntüleri incelendiğinde özellikle Ar ortamında ısıl işlem gören ZnS filmlerinin parçacık boyutlarının küçüldüğü, filmin boşluk/çatlaklardan arındırılmış ve diğerlerine göre oldukça homojen bir yüzey morfolojisi sergilediği belirlenmiştir. Hava ortamında ısıl işlem gören filmde ise yüzeyde yığılma şekilnde 3 boyutlu hacimsel kusurlar ve farklı boyutlarda oluşumlar meydana gelmiştir. Bu noktada özellikle Ar ortamındaki numunenin homojen yüzeyi ile yüzey saçılmalarından kaynaklı ışık kayıplarını azaltacağı söylenebilir. ZnS filmlerine ait pürüzlülük değerleri incelendiğinde, özellikle Ar ortamında ısıl işlem gören numunede rms pürüzlülük değerinin azaldığı dikkat çekmektedir. Bu durum yine güneş hücresi uygulamaları için önem arz etmektedir. Hava ortamında ısıl işlem gören numunenin ise kabalaşan yüzeyi ile daha yüksek pürüzlülük değerleri sergilediği görülmektedir. Projenin "Ar ortamında yapılacak ısıl işlemlerle ZnS filmlerinin yüzeylerinin modifiye edilebileceği" yönündeki bu çıktısının gelecek çalışmalar için yol gösterici olacağını düşünmekteyiz.

50000x büyütmede elde edilen taramalı elektron mikroskobu görüntüleri özellikle hava ortamında ısıl işlem gören H numunesinin yüzeyinde aygıt uygulamaları açısından ciddi bir problem olan çok sayıda boşluk/çatlak yer aldığını işaret etmiştir. Bununla birlikte, Ar ve N ortamlarındaki numuneler için böyle bir oluşumun sözkonusu olmadığı belirlenmiştir. Ancak, A numunesi için fazlasıyla yer olan pinhole (iğne-deliği) şeklinde oluşumların gelecek çalışmalarda farklı ısıl işlem parametreleri (sıcaklık, süre v.b.) ile değerlendirilmesi gerekmektedir.

Projemiz kapsamında gerçekleştirilen çalışmalarda, özellikle önümüzdeki yıllarda ticarileşme aşamasına geçilmesi beklenen CZTS tabanlı güneş hücreleri başta olmak üzere, gerek CIGS gerekse CdTe tabanlı hücrelerde tampon tabaka olarak kullanılabilecek ZnS filmlerinin üretimi ve sonrasında uygulanan ısıl işlemler ile optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Devamında film özellikleri detaylı deneysel analizlerle ortaya konulmuştur ve literatürde bu filmlerle ilgili yapılacak gelecek çalışmalara yol gösterici nitelikte çıktılar elde edildiği düşünülmektedir.

5. KAYNAKLAR

[1] Vasekar, P S, Dhakal, T P, Thin Film Solar Cells Using Earth-Abundant Materials: INTECH Open Access Publisher ISBN 978-953-51-1003-3, 2013.

[2] Jackson, P, Hariskos, D, Lotter, E, Paetel, S, Wuerz ,R, Menner, R, New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se2 thin-film solar cells beyond 20%, Prog Photovoltaics Res Appl, 19, 894-7, 2011.

[3] Wu, X X, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, Solar Energy, 77, 803-14, 2004.

[4] Wang, C, Qing-Shan, L, Bo, H, Wei-Bing, L, The effect of annealing on structural, optical and electrical properties of ZnS/porous silicon composites, Chinese Phys.B, 18, 6, 2610-05, 2009.

[5] Du, P, Zhang, X Q, Sun, X B, Yao, Z G, Wang, Y S, n-type ZnS used as electron transport material in organic light-emitting diodes, Chin. Phys, 15, 1370, 2006.

[6] Yano, S, Schroeder, R, Sakai, H, Ullrich, B, High-electric-field photocurrent in thin-film ZnS formed by pulsed-laser deposition, Appl.Phys. Lett. 82, 2026, 2003.

[7] Velumani, S, Ascencio, J A, Formation of ZnS nanorods by simple evaporation technique, Appl. Phys. A, 79, 153, 2004.

[8] Hu, C E, Zeng, Z Y, Cheng, Y, Chen, X R, Cai, L C, First-principles calculations for electronic, optical and thermodynamic properties of ZnS, Chin. Phys. B, 17, 3867, 2008.

[9] Morozova, N K, Karetnikov, I A, Plotnichenko, V G, Gavrishchuk, E M, Yashina, E V, Ikonnikov, V B, Semiconductors, 38-36, 2004.

[10] Lee, S, Kitagawa, M, Suzukawa, R, Ichino, K, Kobayashi H, Preparation and characterization of ZnxSrl_xS compound thin films, Journal of Crystal Growth, 154, 339-350, 1995.

[11] Torres, J, Cisneros, J I, Gordillo, G, Alvarez, F, A simple method to determine the optical constants and thicknesses of ZnxCdl _ xS thin films, Thin Solid Films, 289, 238-241, 1996.

[12] Kimijima, H, Kitagawa, M, Inoue, R, Shiraishi, N, Hoashi, M, Ichino, K, Kobayashi, H, Deposition and characterization of Zn,Mg 1 _,S thin films on amorphous substrates, Applied Surface Science 113/114, 432-435, 1997.

[13] Babua, P, Reddy, M, Reddya, V, Kondaiahc, S, Reddyb, K T R, Chinhoa, P, Chemical bath deposition of Mn-doped ZnS thin films using greener complexing agents: Effect of Mn-doping on the optical properties, Optik 130, 608–618, 2017.

[14] Saikia, D, Borah, J P, Ferromagnetic ordering in chemically synthesized ZnS:Mn diluted magnetic semiconductor: A density functional theory explanation, Physics Letters A 381, 3743–3746, 2017.

[15] Inamdar, A I, Cho, S, Jo, Y, Kim, J, Han, J, Pawar, S M, Woo, H, Kalubarme, R S, Park, C, Kim, H, Im, H, Optical properties in Mn-doped ZnS thin films: Photoluminescence quenching, Materials Letters 163, 126–129, 2016.

[16] Yunusov, Z A, Yuldashev, S U, Kwon, Y H, Kim D Y, Lee, S J, Jeon, H J, Jung, H, Kim, A, Kang T W, Band gap engineering of ZnMnO diluted magnetic semiconductor by alloying with ZnS, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 446, 206–209, 2018.

[17] Me'c-abih, S, Benguerine, K, Benosman, N, Abbar, B, Bouhafs, B, Generalized gradient calculations of magneto-electronic properties for diluted magnetic semiconductors ZnMnS and ZnMnSe, Physica B 403, 3452– 3458, 2008.

[18] You, H, Ma, J, Wu, Z, Jia, Y, Zou, J, Photoluminescence and stress-luminescence of non-piezoelectric ZnS:Cu amorphous materials, Materials Letters, S0167-577X(18)30311-2, 2018.

[19] Yildirim, M A, Ates, A, Astam, A, Annealing and light effect on structural, optical and electrical properties of CuS, CuZnS and ZnS thin films grown by the SILAR method, Physica E, 41, 1365–1372, 2009.

[20] Ortíz-Ramos, D E, González, L A, Ramirez-Bon, R, p-Type transparent Cu doped ZnS thin films by the chemical bath deposition method, Materials Letters, 124, 267–270, 2014.

[21] Akhtar, M S, Malik, M A, Alghamdi, Y G, Ahmad, K S, Riaz, S, Naseem S, Chemical bath deposition of Fe-doped ZnS thin films: Investigations of their ferromagnetic and half-metallic properties, Materials Science in Semiconductor Processing, 39, 283–291, 2015.

[22] Sahraei, R, Darafarin, S, An investigation on optical characteristics of nanocrystalline ZnS:Ni thin films prepared by chemical deposition method, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 149, 941–948, 2015.

[23] Jrad, A, Naffouti, W, Nasr, T B, Turki-Kamoun, N, Comprehensive optical studies on Ga-doped ZnS thin films synthesized by chemical bath deposition, Journal of Luminescence, 173, 135–140, 2016.

[24] Wanjala, K S, Njoroge, W K, Ngaruiya, J M, Optical and Electrical Characterization of ZnS:Sn Thin Films for Solar Cell Application, International Journal of Energy Engineering, 6, 1-7, 2016.

[25] Mukherjee, A, Mitra, P, Characterization of Sn Doped ZnS Thin Films Synthesized by CBD, Materials Research, 2017.

[26] Huang, H, Yang, C, Wang, M, Ma, X, Enhancement of the optical absorption of carbon group elements doped ZnS in the visible light range, Renewable Energy, 117, 22-27, 2018.

[27] Chen, H, Fu, S, Wu, S, Wu, H, Shih, C, Comparative study of self-constituent buffer layers (CuS, SnS, ZnS) for synthesis Cu2ZnSnS4 thin films, Materials Letters, 169, 126–130, 2016.

[28] Boutebakh, F Z, Zeggar, M L, Attaf, N, Aida, M S, Electrical properties and back contact study of CZTS/ZnS heterojunction, Optik, 144, 180–190, 2017.

[29] Cherouana, A, Labbani, R, Study of CZTS and CZTSSe solar cells for buffer layers selection, Applied Surface Science, 424, 251–255, 2017.

[30] Kim, J, Park, C, Pawar, S M, Inamdar, A I, Jo, Y, Han, J, Hong, J, Park, Y S, Kim, D Y, Jung, W, Kim, H, Im, H, Optimization of sputtered ZnS buffer for Cu2ZnSnS4 thin film solar cells, Thin Solid Films, 566, 88–92, 2014.

[31] Park, J Y, Chalapathy, R B V, Lokhande, A C, Hong, C W, Kim, J H, Fabrication of earth abundant Cu2ZnSnSSe4 (CZTSSe) thin film solar cells with cadmium free zinc sulfide (ZnS) buffer layers, Journal of Alloys and Compounds, 695, 2652-2660, 2017.

[32] Moradi, M, Teimouri, R, Saadat, M, Zahedifar, M, Buffer layer replacement: A method for increasing the conversion efficiency of CIGS thin film solar cells, Optik, 136, 222–227, 2017.

[33] Hosen, B, Bahar, A N Ali, K, Asaduzzaman, Modeling and performance analysis dataset of a CIGS solar cell with ZnS buffer layer, Data in Brief, 14, 246–250, 2017.

[34] Hong, J, Lim, D, Eo, Y, Choi, C, Chemical bath deposited ZnS buffer layer for Cu(In,Ga)Se2 thin film solar cell, Applied Surface Science, 432, 250–254, 2018.

[35] Lee, W, Cho, D, Yoo, J, Yoo, J, Wi, J, Han, W S, Nam, Y, Yi, Y, Chang, S, Chung, Y, Interface and bulk properties of Cu(In,Ga)Se2 solar cell with a cracker-ZnS buffer layer, Current Applied Physics, 18, 405-410, 2018.

[36] Puente, G C, Vigil, O, Ortega-LoÂpez, M, Morales-Acevedo, A, Vidal, J, Albor-Aguilera, M L, New window materials used as heterojunction partners on CdTe solar cells, Thin Solid Films, 361-362, 378-382, 2000.

[37] Shaikh, S F, Kwon, H, Yang, W, Mane, R S, Moon, J, Performance enhancement of mesoporous TiO2-based perovskite solar cells by ZnS ultrathin-interfacial modification layer, Journal of Alloys and Compounds, 738, 405-414, 2018.

[38] Yang, X, Chen, B, Chen, J, Zhang, Y, Liu, W, Sun, Y, ZnS thin film functionalized as back surface field in Si solar cells. Materials Science in Semiconductor Processing, 74, 309–312, 2018.

[39] Arenas, O L, Nair M T S, Nair, P K, Chemical bath deposition of ZnS thin films and modification by air annealing, Semicond. Sci. Technol, 12, 1323–1330, 1997.

[40] Ates, A, Yıldırım, M A, Kundakcı, M, Astam, A, Annealing and light effect on optical and electrical properties of ZnS thin films grown with the SILAR method, Materials Science in Semiconductor Processing, 10, 281– 286, 2007.

[41] Wu, X, Lai, F, Lin, Y, Huang, Z, Chen, R, Effects of substrate temperature and annealing on the structure and optical properties of ZnS film, Proc. of SPIE, 6722, 67222L, 2007.

[42] Yun, B S, Kim, J, Growth of ZnS Films and Post-Annealing Effects, Journal of the Korean Physical Society, 53, 1, 331-334, 2008.

[43] Mohamed, S H, El-Hagary, M, Emam-Ismail, M, Thickness and annealing effects on the optoelectronic properties of ZnS films, J. Phys. D: Appl. Phys., 43, 075401, 7pp, 2010.

[44] Chiad, S S, Jabbar, W A, Habubi, N F, Effects of Annealing on the Electronic Transitions of ZnS Thin Films, Journal of the Arkansas Academy of Science, 65, 8, 39-42, 2011.

[45] Muralı, G, Reddy, D A, Poornaprakash, B, Vıjayalakshmı, R P, Rao, N M, Effect of annealing on structural and optical properties of ZnS nanocrystals, Optoelectronıcs And Advanced Materıals – Rapıd Communıcatıons, 5, 9, 928 – 931, 2011.

[46] Chen, Y, Huang, G, Huang, W, Wang, L, Tian, Y, Ma, Z, Yang, Z, Annealing effects on photocatalytic activity of ZnS films prepared by chemical bath deposition, Materials Letters, 75, 221–224, 2012.

[47] Shanmugam, N, Cholan, S, Kannadasan, N, Sathishkumar, K, Viruthagiri, G, Effect of Annealing on the ZnS Nanocrystals Prepared by Chemical Precipitation Method, Hindawi Publishing Corporation Journal of Nanomaterials, 2013, 7pp, 2013.

[48] Kennedy, J, Murmu, P P, Gupta, P S, Carder, D A, Chong, S V, Leveneur, J, Rubanov, S, Effects of annealing on the structural and optical properties of zinc sulfide thin films deposited by ion beam sputtering, Materials Science in Semiconductor Processing, 26, 561–566, 2014.

[49] Ahn, H, Um Y, Post-annealing Effects on ZnS Thin Films Grown by Using the CBD Method, Journal of the Korean Physical Society, 67, 6, 1045-1050, 2015.

[50] Asghar, M, Mahmood, K B S, Rabia, S, Shahid, M, Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnS thin films, Materials Today: Proceedings, 2, 5430 – 5435, 2015.

[51] Moreh, A, Momoh, U, Buhari, I, Sharafa, S B, Ahijjo Y M, Sani, F, Impact of Annealing Temperature on Optical Properties of ZnS Thin Films Grown by Spray Pyrolysis Technique, 2, 5, 12-19, 2015.

[52] Bacha, K B, Bitri, N, Bouzouita, H, Effect of annealing parameters on structural and morphological properties of sprayed ZnS thin films, Optik, 127, 3100–3104, 2015.

[53] Kumar, H, Ram, P, Singh, M, Effect of rapid thermal annealing on optical properties of zinc sulphide thin films, Surface Engineering, 33:3, 181-185, 2016.

[54] Ongul, F, Ulutas, U, Yuksel, A S, Yesilkaya, S S, Gunes, S, Influences of annealing temperature and thickness on ZnS buffer layers for inverted hybrid solar cells, Synthetic Metals, 220, 1–7, 2016.

[55] Yacoubi, A, Chaabane, T B, Annealing effect on structural, microstructural and electrical properties of ZnS nanoparticles synthesized in aqueous medium, Journal of the Tunisian Chemical Society, 18, 31-37, 2016.

[56] Sarma, M P, Kalita, J M, Wary, G, X-Ray Radiation Sensing Properties of ZnS Thin Film: A Study on the Effect of Annealing, CHIN. PHYS. LETT., 34, 7, 077802, 4pp, 2017.

[57] Bhattacharyya, S, Ghosh, B, Das, S, Air annealing induced growth of self-assembled ultra long ZnS microwire: Structural and photoluminescence studies, Materials Science in Semiconductor Processing, 76, 65–72, 2018.

[58] S. Martínez-Martínez, S.A. Mayen-Hernandez, F. de Moure-Flores, Ma.C. Arenas-Arrocena, E. Campos-Gonzalez, M.A. Zamora-Antunano, V.M. Arellano-Badillo, J. Santos-Cruz, Sulfiding effects on ZnS thin films obtained by evaporation technique, Vacuum, 130, 154-158, 2016.

[59] Cullity B. D. 1978, Elements X-Ray Diffraction (London:Addison-Wesley Publishing Co. Inc) chap 3 p 102.

EK I.

PROJE DESTEĞİ : 17223.90 TL

HARCANAN MİKTAR : 17223.90 TL

EK DESTEK : - TL

PROJE KAPSAMINDA ALINAN CİHAZ VE DEMİRBAŞLAR:

No	Adı	Yeri
1	Atmosfer kontrollü ısıl işlem sistemi	ESOGÜ Fizik Bölümü Yarıiletken Üretim Laboratuvarı
2	Vaksis PVD sistemi için basınç regülatörü	ESOGÜ Fizik Bölümü Yarıiletken Üretim Laboratuvarı-PVD Handy 2T sistemine monte edilmiştir.

EK II.

- Proje desteği ile gerçekleştirilen, yüksek lisans öğrencisi İrem YENİ'nin yüksek lisans tez çalışmaları devam etmektedir.
- Proje çalışmalarına ait çıktıların bir kısmını içeren "İnce Film Güneş Hücrelerinde Tampon Tabaka Olarak Kullanılabilecek ZnS Filmlerinin Üretimi ve İncelenmesi" başlıklı poster bildiri, 10-11 Mayıs 2018 tarihlerinde düzenlenen VI. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresinde sunulmuştur.
- Proje çıktılarının uluslararası bir dergide yayımlanması için çalışmalarımız devam etmektedir.