

**İnce Film Güneş Pilleri için Titanyum Üzerine Miknatıssal
Saçtırma Tekniğiyle Üretilmiş Cu₂ZnSnS₄ Yarıiletkeni**

Proje No: 112T068

Doç. Dr. Gülnur Aygün Özyüzer

Prof. Dr. Ekrem Yanmaz

Şebnem Yazıcı

Mehmet Ali Olğar

Fatime Gülşah Akça

EKİM 2013

İZMİR

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) p-tipi yarıiletken bileşiği, bakır (Cu), çinko (Zn) ve kalay (Sn) elementleri miknatıssal saçırma yöntemiyle, titanyum (Ti) arka kontak tabakası ile kaplı sinterflex seramik alttaşlar üzerinde büyütülmüştür. Büyütülen filmlere yüksek sıcaklıkta sülfürleme işlemi yapılarak CZTS yarıiletken ince film soğurucu tabaka elde edilmiştir. Üretilen CZTS yarıiletken bileşiği TÜBİTAK tarafından desteklenen 112T068 nolu projenin kısmi desteği ile İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümünde miknatıssal saçırma yöntemi kullanılarak hazırlanmıştır. Büyütülen filmlerin sülfürlemesi Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde yapılmıştır. Katkılarından dolayı TÜBİTAK'a teşekkürlerimizi sunarız. Altaş olarak kullandığımız Sinterflex seramikleri sağlayan Kale Seramik grubuna teşekkür ederiz. Ayrıca üretilen filmlerin Raman analizlerini yapan Dr. Enver Tarhan, XPS analizlerini yapan Ayten Cantaş, ikili katman molibdenyum ve titanyum ince film arka kontakları büyüten Metin Kurt ile teknik çizimlerinden dolayı Adnan Taşdemir'e teşekkür ederiz. Analizlerimizin bir kısmını İYTE'de kurulu olan Uygulamalı Kuantum Araştırma Merkezi (UKAM)'da yapmış bulunmakta olup, UKAM'ın bize sağladığı imkanlardan dolayı sonsuz teşekkürlerimizi bir borç biliriz.

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	1
İÇİNDEKİLER	2
TABLO LİSTESİ	3
ŞEKİL LİSTESİ.....	4
ÖZET	5
ABSTRACT.....	6
1. GİRİŞ	7
2. GENEL BİLGİLER.....	8
2.1 Cu ₂ ZnSnS ₄ Yarıiletken Bileşiği	12
2.1.1 Yapısal Özellikleri:	12
2.1.2 İkincil fazlar:	14
2.1.3 Arka Kontak Elementi	17
3. GEREÇ ve YÖNTEM.....	20
4. BULGULAR ve TARTIŞMA.....	27
4.1 YAPISAL KARAKTERİZASYON	27
4.1.1. XRD Ölçümleri:	27
4.1.2. Raman Analizi:	29
4.1.3. XPS Analizi:	31
4.1.4 EDS ve SEM Analizi:	32
4.2 OPTİKSEL ÖLÇÜMLER.....	35
4.3 ELEKTRİKSEL ÖLÇÜMLER.....	37
5. SONUÇ	43
KAYNAKÇA.....	45

TABLO LİSTESİ

Tablo 1 Projemizde kullanılan örneklerin büyütülme koşullarını gösteren tablo	26
Tablo 2. CZTS 36/Ti/seramik örneğinin EDS analizinin sayısal değerlerini gösteren tablo.....	33
Tablo 3. Hall ölçümünde Van der Pauw voltaj ölçüm sırası.....	40

ŞEKİL LİSTESİ

Şekil 1. Yıllara göre ince film üretiminin toplam güneş hücresi üretimine yüzdelik oranı	9
Şekil 2. Elementlerin yeryüzü rezervlerine bağlı yıllık üretim ve kilogram başına maaliyet grafiği ...	10
Şekil 3. Yıllara bağlı olarak CZTS konulu makale sayısını gösteren grafik.....	10
Şekil 4. CIS ince film bileşiğinden CZTS bileşiğine dönüşümün şematik gösterimi	12
Şekil 5. CZTS oluşumunda meydana gelebilen kesterit, stanit ve PMCA kristal yapıları.....	13
Şekil 6. CZTS üçlü faz diyagramı	14
Şekil 7. Stokiyometriye bağlı CZTS üçlü faz diyagramı	15
Şekil 8. Dört kaynaklı mıknatıssal saçtırma sistemi	20
Şekil 9. Projemizde kullandığımız dört metalik kaynaklı mıknatıssal saçtırma sistemi	21
Şekil 10. İki aşamalı CZTS yarıiletkeninin büyütme işleminin şematik olarak gösterimi.....	22
Şekil 11. İkinci aşama olan sülfürleme işlemi için kurulan düzenek	23
Şekil 12. Projemizde kullandığımız sülfürizasyon sistemi	24
Şekil 13. İkili tabaka Mo ince film kaplı cam üzerinde CZTS oluşumu şematik gösterimi	24
Şekil 14. Ti-arka kontaklı seramik alttaş üzerine büyütülen örneklerin XRD analizi sonuçlarış	28
Şekil 15. Mo folyo alttaş üzerinde büyütülen CZTS 63'ün XRD analizi.....	29
Şekil 16. Ti folyo alttaş üzerinde büyütülen CZTS 58'in XRD analizi	29
Şekil 17. Ti-arka kontaklı seramik alttaş üzerine büyütülen CZTS 36 örneğinin Raman spektroskopisi analizi.....	30
Şekil 18. Metalik folyo üzerinde büyütülen CZTS örneklerinin Raman analizi i.....	31
Şekil 19. Ti ve Mo folyo üzerinde büyütülen CZTS 58 ve 63 örneklerinin XPS analizi grafikleri.....	32
Şekil 20. Ti-arka kontaklı seramik alttaş üzerine büyütülen CZTS 36 EDS analiz görüntüsü	33
Şekil 21. CZTS 36/ Ti / seramik örneklerimizin yüzey SEM görüntüleri-1	34
Şekil 22. CZTS 36 / Ti / seramik örneklerimizin yüzey SEM görüntüleri-2	34
Şekil 23. CZTS 36/ Ti / seramik örneklerimizin yüzey SEM görüntüleri-3	35
Şekil 24. Cam alttaş üzerine elde edilen CZTS 67 E_g hesaplamalarını gösteren grafik.....	36
Şekil 25. Dört nokta yöntemi için CZTS 67 optik mikroskop görüntüsü	37
Şekil 26. Dört nokta yönteminin şematik gösterimi.....	38
Şekil 27. Sıcaklığa bağlı olarak öz direncin değişim grafiği	39
Şekil 28. Elektriksel ölçüm almak için kontaktları alınmış cam/CZTS 67 numaralı örnek	41
Şekil 29. CZTS 67 örneğinin sıcaklığa bağlı Hall ölçüm grafiği.....	42

ÖZET

Günümüz ince film fotovoltaik teknolojisinde, yaygın olarak kullanılan üç tür yarıiletken bileşik vardır. Bunlar, halihazırda %20'lerde verim sağlayabilen CdTe, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_2$ (CIGS) ve %10 verim sağlayan ince film amorf silisyumdur. Bu bileşiklerin içeriğindeki In, Ga ve Te gibi elementlerin yüksek maliyeti, düşük yeryüzü rezervi ve toksik özellik göstermesi gibi dezavantajlara sahip olması sebepleriyle, çevreye dost ve düşük maliyetli $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) bileşiğinin yeni nesil güneş hücresi teknolojisinde kullanılması için çalışmalara başlanmıştır. CZTS bileşiği direk yasak bant aralıklı bir yarıiletken olup, soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} in üzerinde, yasak bant aralığı ise 1.45–1.6 eV civarındadır ve yüksek verimli ideal güneş hücresi için mükemmel bir adaydır. Bu projede, CZTS güneş hücresi soğurucu tabakası, yüksek vakumda dört-kaynaklı miknatıssal saçtırma yöntemiyle, Ti ince film kaplı sinterflex seramik alttaşlar üzerine büyütülmüştür. Ayrıca, esnek metalik alttaş olarak, Ti ve Mo folyolar kullanarak da büyütme gerçekleştirilmiştir. Büyütülen ince filmler, sülfür tozu kullanılarak $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde argon (Ar) gazı eşliğinde sülfürleme işlemi yapılmıştır. Örneklerimizin yapısal karakterizasyonları; XRD, Raman Spektroskopisi, XPS, EDS ve SEM analizleri aracılığıyla yapılmıştır. XRD analizinde, kesterit yapıdaki CZTS bileşiğinin öncül olarak $2\theta=28.57^\circ$ de oluşması gereken (112) yüzeyinden gelen kırınım piki ve diğer karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Raman Spektroskopi analizi sonucunda ise 338 ve 287 cm^{-1} de görülen pikler XRD analizini desteklemektedir. SEM görüntülerinde CZTS kristallerin oldukça yoğun, birbirine geçmiş homojen bir yapıya sahip olduğu ve geniş tane büyüklükleri içerdiği gözlenmiştir. UV-spektrofotometreden aldığımız geçirgenlik ve yansıtıcılık ölçümleri yardımıyla örneklerimizin ortalama 1.55 eV yasak bant aralıklı olduğu hesaplanmıştır. Sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümlerde ise dört nokta metodu ile yüzey direnci ve öz direnci; Van der Pauw metoduyla da p-tipi yarıiletken yapısında, deşik taşıyıcı yoğunluğunun $6.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mobilitelerinin ise $0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olduğu bulunmuştur.

Anahtar Kelimeler: İnce Film güneş hücreleri, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, kesterit yapı, p-tipi yarıiletken, miknatıssal saçtırma.

ABSTRACT

In the present day, three types semiconducting compound are commonly used in thin film photovoltaic technology. These are currently provide approximately 20% efficiency, CdTe, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_2$ (CIGS) and 10% efficient thin film amorphous silisyum. In the content of mentioned compounds of elements such as In, Ga and Te have some disadvantages such as high-cost, low-earth reserves and toxic property, so $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) , which is compatible environmentally, based on semiconductor compound studies has been started in the new generation solar cell technology. CZTS is a direct band gap semiconductor compound that has the absorption coefficient above of 10^4 cm^{-1} and band gap energy of about 1.45-1.6 eV. This optical properties make this compound the most probable candidate for high efficiency solar cell technology. In this project, CZTS absorber layer has deposited on Ti thin film back contact coated sinterflex ceramic substrates, via four-targeted magnetron sputtering system in the high vacuum. Also, using Ti and Mo foils as flexible metallic substrates for performing the growth. These films have been sulfurized in the Argon (Ar) atmosphere over 500 °C with sulfur powder. Structural characterizations of our samples were done by using XRD, Raman Spectroscopy, XPS, EDS and SEM. In the XRD analysis, at the $2\theta=28.57^\circ$ the preferential (112) diffraction peak and other peaks were showed CZTS which were characteristic of CZTS kesterite structure. In Raman Spectroscopy analysis results of observed in the 338 and 287 cm^{-1} supports the XRD analysis. SEM images of CZTS crystals showed considerably dense, closed pack homogenous and large grain size structure. By using Transmittance and reflectance data received from UV-spectrophotometer; the energy band gap of the compound is calculated about 1.55 eV. Dependence of temperature of electrical properties; the surface resistance and resistivity were estimated by the four-point method, being the p-type semiconductor, hole carrier density of $6.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mobility of $0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ were estimated by Van der Pauw method.

Keywords: Thin film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, kesterite structure, p-type semiconductor, magnetron sputtering.

1. GİRİŞ

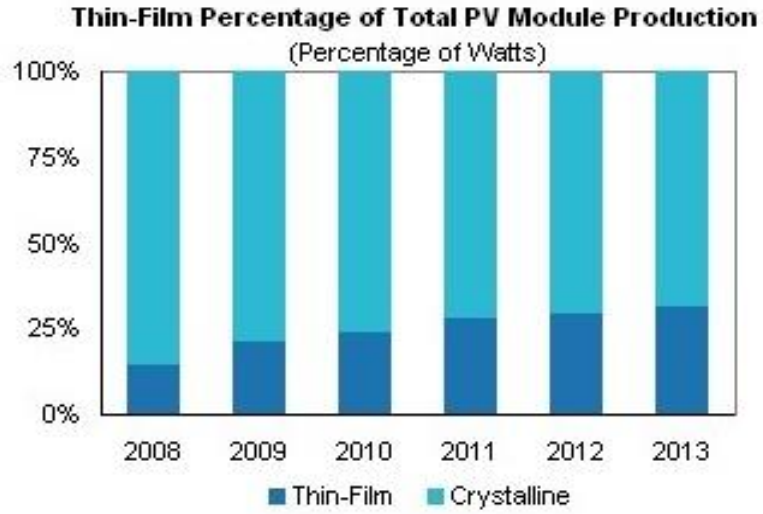
Gerek dünya genelinde gerekse ülkeler bazında, sürekli artan nüfus ve sanayileşme sonucu ortaya çıkan enerji ihtiyacı, ciddi ve derhal tedbir alınması gereken evrensel bir sorun haline gelmiştir. Bu ihtiyacı karşılamak amacıyla da, fosil yakıtların ve radyoaktif kaynakların kullanımı ne yazık ki kaçınılmaz olarak görünmektedir. Halihazırda enerji ihtiyacının çok büyük bir bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. İçinde bulunduğumuz yüzyılın ikinci yarısında petrol ve doğalgaz gibi fosil yakıtların rezervlerinin sonuna gelineceği tahmin edilmektedir. Ayrıca, dünya üzerindeki rezervleri hızla azalan, yenilenemeyen enerji kaynakları olan fosil yakıtların kullanımı sonucu ortaya çıkan zararlı gazların atmosfere salınımı, hava kirliliğinin yanı sıra, geri dönüşü olmayan çevresel sorunlara ve iklim değişikliklerine neden olmaktadır. Enerjiye olan ihtiyacın sürekli artışına bağlı olarak yenilenemeyen enerji kaynaklarının malum tükenişi, yenilenebilir enerji kaynaklarına ciddi bir yönelim yaratmıştır. Güneş, rüzgar, biyo-kütle, hidrojen, hidrolik, jeotermal v.b. enerji çeşitlerini içinde barındıran yenilenebilir enerji kaynakları, temiz ve limitsiz bir kaynağa sahip olmalarından dolayı kullanımlarının en yüksek seviye çıkarılması amaçlanmaktadır. Güneşin bu tükenmez enerjisinin etkin bir şekilde kullanımı sonucu yeryüzünde enerji üretiminden kaynaklı kirliliğin tamamen önüne geçileceği ve fosil yakıt kullanımı gerekliliğinin ortadan kalkacağı öngörülmektedir. Bazı gelişmiş ülkelerde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını teşvik etmek ve güneş enerjisi teknolojisinin geniş çapta kullanılmaya başlanması amacıyla bu enerjinin kullanılmasının kanunlaştırılması yolunda ilk adımlar atılmıştır (HUSSER, 2007; HONDA, 2007, WORTMANN, 2007). Ülkemizde de 2005 yılında kabul edilen 5346 No'lu kanunun kabulü ile yenilenebilir enerji üretimi ve tüketimi konusuna gereken önem vurgulanmıştır. Bu kanunun 1. Maddesi; “Bu Kanunun amacı; yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi amaçlı kullanımının yaygınlaştırılması, bu kaynakların güvenilir, ekonomik ve kaliteli biçimde ekonomiye kazandırılması, kaynak çeşitliliğinin artırılması, sera gazı emisyonlarının azaltılması, atıkların değerlendirilmesi, çevrenin korunması ve bu amaçların gerçekleştirilmesinde ihtiyaç duyulan imalat sektörünün geliştirilmesidir.” olarak hazırlanmıştır [Kabul Tarihi: 10/5/2005, Yayımlandığı R.Gazete: Tarih: 18/5/2005 Sayı 25819, Yayımlandığı Düstur: Tertip: 5 Cilt: 44]. Endüstride, tarımda ve günlük hayatta güneş enerjisi kullanımını sağlayacak olan fotovoltaik sistemlerin geniş çapta üretimi, bir ülkenin geleceği için çok büyük avantajlar sağlar. Ayrıca, temiz enerji sistemlerinin kullanımının yaygınlaşmasıyla, akademik düzeyde kalan çalışmaları bir adım daha ilerletilip endüstriye katılmasıyla, yeni bir iş sahası oluşturulup ülke kalkınmasında bir artı daha sağlanmış olacaktır.

Elektrik üretiminde güneş enerjisini başlıca kaynak durumuna getirebilmek için, pazara sunulacak maliyetin, kullanımda olan diğer yaygın elektrik enerjisi kaynaklarının maliyetleriyle rekabet edebilecek duruma getirilmelidir. Dünya çapındaki tüm fotovoltaik endüstrisindeki araştırmaları takip

eden, analizlerini yapan ve bu konuda seçkin bir danışmanlık merkezi olan Solarbuzz, 2010 yılında tüketicilere ulaştırılmak üzere üretilen 16.3 GW'lık enerji üretebilecek güneş modüllerinin büyük oranını (71%) kristal silisyum (c-Si) teknolojisinin oluşturduğunu rapor etmiştir (SARK, 2007). Fakat, silisyum güneş hücresi modüllerinin üretiminin yüksek maliyetli olması, fotovoltaik teknolojisine olan ilginin hızla artmasına rağmen c-Si teknolojisinde bir gerilemeye neden olmuştur (KOMOTO, 2008). Silisyum güneş filmlerine yeni ve daha ucuz bir seçenek yaratmak amacıyla 2000'li yılların başında ince film güneş hücresi üretimine başlanmıştır. Yüksek verim, geniş çapta üretime uygunluk ve çok daha ucuz maliyet gibi özelliklere sahip olması nedeniyle ince film güneş hücrelerinin fotovoltaik endüstrisindeki üretim oranı yıl geçtikçe artmaktadır.

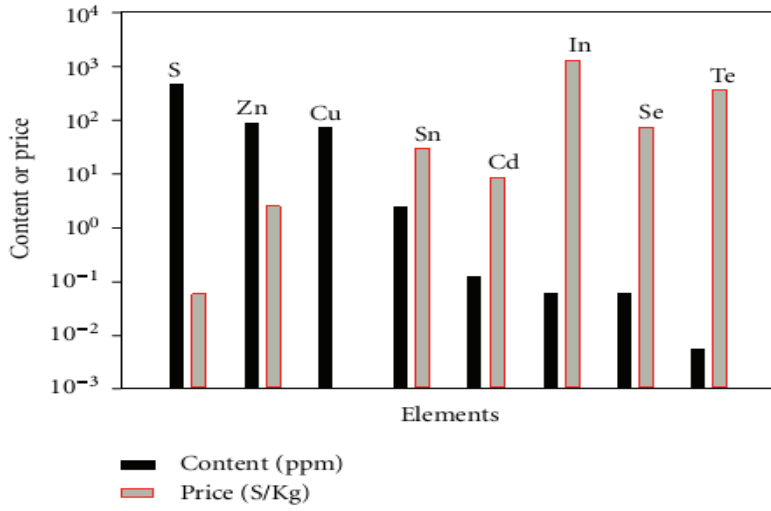
2. GENEL BİLGİLER

İnce film yarıiletken malzemenin, çeşitli alttaşlar üzerine istenen yöntemle ve geniş yüzeylere kaplanabilmesi, büyütülen kristalin boyutları ile sınırlı kalan silisyum güneş hücrelerine kıyaslandığında birçok yönden avantaj sağlar. Şekil 1'de 2008 yılından itibaren günümüze kadar olan süreç içerisindeki ince film güneş hücresi üretimindeki artış gösterilmektedir. 2008 yılı itibariyle başlayan ince film güneş hücresi üretimindeki artışın, 2013 yılında iki katına ulaştığı grafik üzerinde net olarak görülmektedir. Güneş hücresi endüstrisinde, ince film güneş hücrelerinin gösterdiği bu yükselişin sebebi, daha ucuz maliyet ile daha geniş kullanım alanına ulaşabilme stratejisinin sonucusudur. Daha ucuz maliyet ile güneş hücrelerinin üretilmesi, kullanımlarının yaygınlaştırılması açısından çok önemli bir kriterdir. Bu sebepten dolayı çok daha ucuz maliyet ile üretilen ince film güneş hücreleri üzerine yapılan ve yapılması planlanan çalışmalar, kalkınmış ülkelerde son derece önem taşımaktadır.



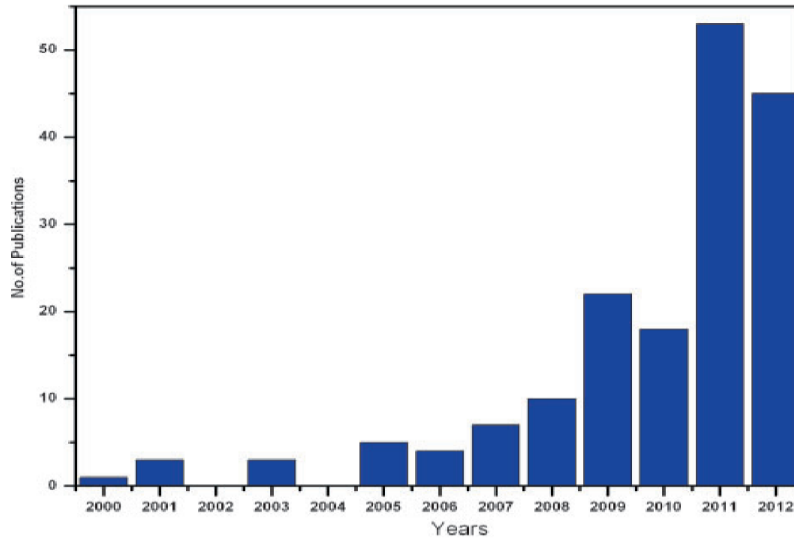
Şekil 1.Yıllara göre ince film üretiminin toplam güneş hücresi üretimine yüzdelik oranı (OSBORNE, 2009).

Günümüzde başlıca üç inorganik ince film güneş hücresi yaygın olarak kullanılmaktadır. İnce film teknolojisi ile üretilen bu üç yarıiletken bileşik; CdTe, $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{S}(\text{Se})_2$ (CIGS) ve ince film silisyumdur. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) yarıiletken bileşiği ise, son on yıldır üzerinde yoğun olarak çalışılan ve sahip olduğu üstün özellikler nedeniyle bu üç inorganik bileşiğin yerine geçeceği düşünülen yeni keşfedilmiş bir yarıiletken bileşiktir. İnce film silisyum güneş hücrelerinin düşük verimliliği ve dayanıksız bir yapıda olması ince film Si güneş hücrelerine olan ilginin düşmesine neden olmuştur. CdTe ve CIGS kullanılarak üretilen ince film güneş hücrelerinin günümüzde ticari olarak üretimlerine geçilmiş olmasına rağmen, içeriklerindeki Cd gibi zehirli ağır metallerin kullanımındaki zorunlu kısıtlamalar ile In ve Te elementlerinin limitli yeraltı rezervleri olması sonucunda maliyetlerinin çok yüksek olması bu güneş hücrelerinin üretimini ve kullanımını sınırlamaktadır. Şekil 2’de açıkça görülmektedir ki CIGS ve CIS ince film güneş hücrelerinde kullanılan İndiyum (In), tellur (Te), selenyum (Se) ve kadmiyum (Cd) düşük yeryüzü rezervlerine bağlı olarak oldukça yüksek maliyetli elementlerdir. CZTS yarıiletken bileşiği ise oldukça düşük maliyetli, toksik olmayan ve yüksek yeryüzü rezervlerine sahip, Cu, Zn, Sn ve S elementlerinden oluşmaktadır. Zn ve Sn elementlerinin doğada bulunma oranları, indiyuma kıyasla sırasıyla, 1500 ve 45 kat daha yüksektir. Dünya üzerinde yapılan ince film güneş hücreleri çalışmalarının CZTS üzerine yönelmesinin sebebi budur.



Şekil 2. Elementlerin yeryüzü rezervlerine bağlı yıllık üretim ve kilogram başına maliyet grafiği (WANG, 2011)

CZTS ince film güneş hücresi üretimi için birçok farklı yöntem ile farklı alttaş ve arka kontak elementi kullanılarak en iyi verime ulaşılmaya çalışılmaktadır. Gelecek ince film güneş hücresi teknolojisinde CZTS yarıiletken bileşiğinin geliştirilmesi için dünya çapında verilen önem grafikte gösterildiği üzere, son iki yıldır CZTS ince film güneş hücreleri hakkında bilimsel dergilerde yayınlanan makale sayısındaki hızlı artıştan da fark edilmektedir (Şekil 3).



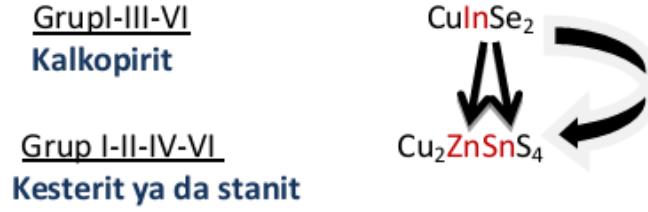
Şekil 3. Yıllara bağlı olarak CZTS konulu makale sayısını gösteren grafik (SURYAWANSHI, 2013)

İnce film güneş hücrelerinin maliyetlerinin düşürülüp, kullanım alanlarının yaygınlaştırılması için düşük maliyet ile yüksek verimlilikte güneş filmleri üretimi amaçlanmaktadır. Tüm bu ihtiyaçların, CZTS yarıiletken bileşiğinin soğurucu tabaka olarak kullanıldığı ince film güneş hücrelerinin, fotovoltaik endüstrisinde geniş alanda üretimlerine başlanmasıyla karşılanabileceği açık bir gerçektir.

Günümüzde en sık kullanılan ince film güneş hücrelerinde soğurucu tabaka CuInS_2 (*CIS*), *CIGS* ve *CdTe* bileşikleridir. Bu yarıiletken bileşikler dışardan katkılanma yapılmadan, oluşumları sırasındaki kristal kusurları sayesinde p-tipi özellik gösteren yarıiletken bileşiklerdir. Amorf silisyum güneş pillerinde verim %10'lar civarında iken son yıllarda üretimi artan *CIGS* ince film bazlı güneş hücrelerinde ise maximum verim %20'lere ulaşmıştır. Ancak, yüksek enerji çevirim verimlerine rağmen yüksek maliyetli ve toksik özellikte elementler içerdiklerinden dolayı, alternatif p-tipi yarıiletken soğurucu tabaka olarak ince film güneş hücrelerinde kullanımı uygun olan yeni malzemelerin araştırılmalarına başlanmıştır.

Şekil 4'deki şematik gösterimden de görüleceği gibi, Kesterit/Stanit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bileşiği, kalkopirit CuInSe_2 bileşiğindeki indiyumun, Zn ve Sn ile izoelektronik olarak yerdeğiştirmesi, toksik olan Se kalkojeninin ise S ile değiştirilmesi elde edilir. CZTS'nin *CIS* ile benzer özelliklere sahip olması, günümüzde kullanılan ve %20 verim sağlanan *CIS* güneş hücrelerine alternatif olacak başka malzemeleri incelemekle zaman kaybetmeden bu yeni soğurucu tabaka üzerine yoğunlaşılmasının iyi bir fikir olduğunu gösterir.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) yarıiletkeni 1988 yılından itibaren ince film güneş hücresi soğurucu tabakası olarak geliştirilmeye başlanmıştır. (ITO, 1988). O zamandan beri birçok ince film büyütme tekniği kullanılarak CZTS yarıiletkeni elde edilmiş, fiziksel özelliklerinin ve elektriksel davranışının anlaşılması için elektriksel ölçümler uygulanmıştır. Bu araştırmalar sonrasında bu yarıiletkenin ince film fotovoltaik teknolojisinde kullanılmak üzere sahip olması istenilen tüm optik ve elektriksel özelliklere sahip olduğu görülmüştür. Sırasıyla XI, XII ve XIV grup elementleri olan Cu, Zn ve Sn ile S kalkojenin alaşım oluşturmasıyla CZTS p-tipi yarıiletkeni elde edilir. CZTS *direkt yasak bant aralıklı* bir yarıiletken olup, soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} in üzerinde, yasak bant aralığı ise 1.45 – 1.6 eV civarındadır. Bu sayısal değerler ideal güneş hücresi için gereken değerlere çok yakındır. Direkt yasak bant aralıklı yarıiletkenler güneş ışınlarını daha yüksek verimde soğururlar. Bu yüksek soğurma verimine, Si gibi *indirekt yasak bant aralıklı* yarıiletkenlerle ulaşmak için daha yüksek kalınlıklarda malzemeye ihtiyaç duyulur. Direkt yasak bant aralıklı yarıiletkenler için ise sadece 1 – 2 mikronluk bir kalınlık yeterli olur.



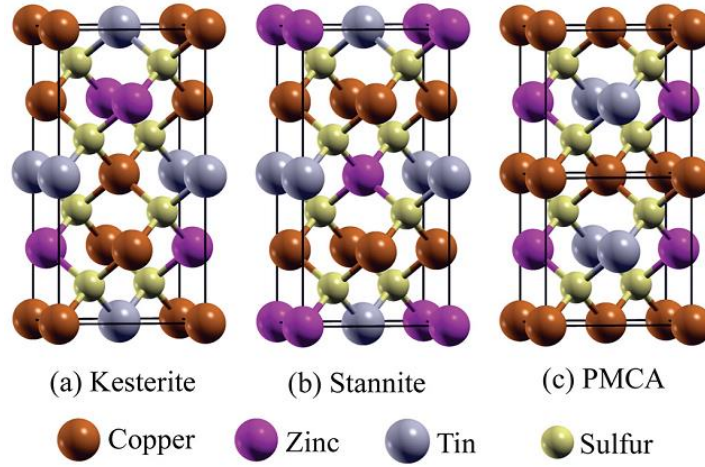
Şekil 4. CIS ince film bileşiğinden CZTS bileşiğine dönüşümün şematik gösterimi

Şimdiye kadar termal buharlaştırma ve saçırma yöntemi ile üretilen CZTS ince film güneş hücrelerinden alınan maximum verim % 6.8 değerine ulaşmıştır (KATAGIRI, 2009). $Cu_2ZnSn(Se,S)_4$ tabanlı güneş hücrelerinin verimi ise 4 yıl gibi kısa bir süre içerisinde %11.1 verime ulaşmıştır (TODOROV,2013). Bu değer üstüne çıkabilmek için çalışmalara devam edilmektedir.

2.1 Cu_2ZnSnS_4 Yarıiletken Bileşiği

2.1.1 Yapısal Özellikleri:

$(I)_2(II)(IV)(VI)_4$ değerlik elektronlu Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) direkt yasak bant aralıklı, p-tipi, yüksek soğurma katsayılı (10^4 cm^{-1}), yaklaşık 1,5 eV yasak bant aralıklı yarıiletken bileşiktir (ITO, 1988). CZTS bakır, çinko, kalay elementleri ile kükürt kalkojeninden oluşur. Önceki paragraflarda belirtildiği üzere bu elementler, oldukça ucuz ve doğayla dost elementlerdir. Ayrıca, en yaygın olarak kullanılan ince film güneş hücresi yarıiletkeni olan CIGS ile izoelektronik olması, bu bileşiği ince film güneş hücrelerinde kullanılmak üzere en avantajlı yarıiletken bileşik yapar. Bu sebepten dolayı CIGS ince film güneş pilerinde diğer katmanları oluşturan CdS ve ZnO yarıiletkenlerinin, izoelektronik özellikteki CZTS yarıiletkeni ile birleşimi ile de uygun özellikler gösterir. CZTS, oluşumu sırasında uygulanan prosedüre göre kesterit, stanit veya bu iki yapının karışımı olan PMCA olmak üzere farklı kristal yapılar şeklinde oluşum gösterebilir. Kesterit (uzay grubu I4) ve stanit (uzay grubu I42m) kristal yapılarının birbirinden farkı sadece tetragonal yapının köşelerindeki Zn ve Cu kationlarının farklı yerleşimlerinden kaynaklanır (SCRAGG, 2010) (Şekil 5). Bu iki yapı hacim merkezli tetragonal kristal yapıdadır. Stanit yapının oluşum enerjisi kesterit yapıya göre daha yüksektir, bunun sonucu olarak da kesterit daha kararlı bir kristal yapıdır. Teorik olarak tahmin edildiği üzere yapının kesterit kristali yapısında oluşma olasılığı bu yüzden daha yüksektir. Bununla birlikte, kesterit yapının yasak bant aralığının stanit yapının yasak bant aralığına göre daha yüksek olması güneş hücresi üretimi için istenen yapının kesterit yapıda olmasını gerekli kılar.

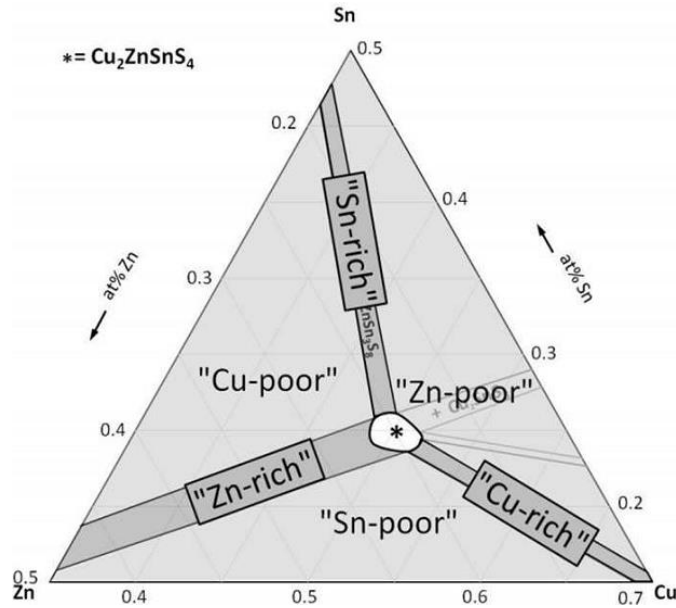


Şekil 5. CZTS oluşumunda meydana gelebilen kesterit, stanit ve PMCA kristal yapıları (KHARE , 2012)

Kesterit yapıdaki CZTS bileşiğinin X-ışını kırınım (XRD) piklerinin analizleri sonucunda (112), (200), (220), (204) ve (312) ve (116) yönelimlerinde oldukları rapor edilmiştir (WANGPERAWONG, 2011, ZHANG , 2009, SIM, 2010). Bu piklerin dışında (002), (008), (101), (103), (105), (110), (211), (213), (224) ve (332) piklerinin de varlığı tespit edilmiştir (ARAKI, 2009^a; ARAKI, 2009^b; ARAKI, 2008; KATAGIRI, 2001; CAO, 2011). Bu piklerden $2\theta = 28.45^\circ$ de oluşan (112) düzlemi öncelikli yönelim gösterir [(hkl) miller indisleri; 2θ , Bragg kırınım açısı].

CZTS yapısının oluşumu sırasında meydana gelen kristal kusurları bu malzemenin kendiliğinden katkılanmış yarıiletken özellik göstermesine neden olur. CZTS kristali içindeki Cu atomları, Zn atomlarının bulunması gereken örgü noktalarına yerleşerek kristalde ‘yeralan’ kusuru oluşur (Cu-Zn antisite). Bu kristal kusurunun oluşumu, malzemenin p-tipi yarıiletken özelliği kazanmasını sağlar (CHEN, 2010). Bu yüzden CZTS yapısının tam olarak stokiyometrik olmasını bekleyemeyiz. Stokiyometrik orandan hafif sapmalar, olması istenen kristal yapıda yani kesterit yapıda CZTS oluşumu için gerekli ön koşuldur. Fakat yapı içindeki elementlerin stokiyometrik oran oluşturmaması aynı zamanda da istenmeyen ikincil fazların oluşumuna sebep verir. Literatürde, CZTS yapısının oluşumu üzerine yapılan çalışmalarda en çok karşılaşılan ikincil fazların Cu_2S , ZnS , SnS , SnS_2 , Cu_2SnS_3 olduğu rapor edilmiştir (WALSH, 2012). Bu istenmeyen ikili ve üçlü bileşiklerin oluşumu CZTS yapısının oluşumuna göre çok daha kolayca meydana gelir, bu yüzden CZTS bileşiğini oluşturmak oldukça zorlayıcıdır. Oluşabilecek bu ikincil fazları göstermek amacıyla CZTS yapısı için bir faz diyagramı oluşturulmuştur (Şekil 6). Bu faz diyagramı J.J. Scragg tarafından, Olekseyuk ve ekibinin hazırladığı detaylı analizlerin sonuçları kullanılarak hazırlanmıştır (OLEKSEYUK, 2004).

bir bağlantı oluşturarak devrede şönt oluşturup, dış devre akımını düşürür. Bakır özellikle sülfüre kıyasla oldukça yüksek bir difüzyon oranına sahiptir. Bu özelliğinden dolayı oluşan bakır sülfat fazları kolaylıkla yüzeye taşınır. Yüzeye uygulanan kimyasal aşındırma yöntemiyle, istenmeyen bu ikincil fazlardan kurtulmak mümkündür. KCN (potasyum siyanit) kimyasalı ile içine batırılan CZTS kaplı örnek, istenmeyen bu fazdan kimyasal aşındırma yöntemi ile temizlenir.



Şekil 7. Stokiyometriye bağlı CZTS üçlü faz diyagramı (SCRAGG, 2010)

SnS₂: Kalayca zengin bakırca fakir bölgelerde meydana gelen bir fazdır. Kalay sülfat bant genişliği 2.2 eV olan yarıiletkenidir. CZTS yapısı içinde beliren bu ikincil faz yalıtkan gibi davranır. Çok yüksek miktarlarda bulunduğu takdirde taşıyıcı yüklerin ilerleyişine bariyer oluşturur. Bu durum ise yapının doluluk oranını düşürür.

ZnS: Çinko sülfat ikincil fazı, kalay ve bakırca fakir, çinkoca zengin bölgelerde oluşur. Çok yüksek bant genişliğinden (~3.60 eV) dolayı, yapı içindeki aktif bölgenin küçülmesine ve soğurucu tabakadaki akım akışının engellenmesine neden olarak yalıtkan özellik gösterir.

CTS (Cu₂SnS₃): Çinkoca fakir bölgelerde oluşur. Bakır sülfatta olduğu gibi ciddi problemler yaratan metalik bir bileşiktir. Çinkoca zengin bileşikler hazırlanarak bu ikincil fazın oluşumu engellenmelidir.

Minimum miktarda ikincil faz oluşumu ile yüksek saflıkta CZTS yapının elde edilmesi, miknatıssal saçtırmadaki Cu-Zn-Sn metalik öncül yapının elementel oranına ve bu metalik öncül yapının

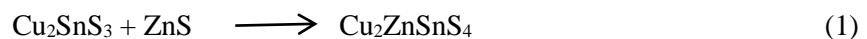
sülfürleme işlemi sırasında gönderilen sülfür miktarına, sülfür kısmi basıncına ve sülfürleme sıcaklığına bağlıdır.

CZTS büyütme sırasında karşılaşılan, ikincil fazların oluşma sebepleri ile CZTS yapısının meydana gelme basamakları henüz tam olarak anlaşılammıştır. Dört bileşenli bir yarıiletken olan CZTS yapısını istenen özelliklerde elde etmek birçok parametreye bağlı ve zorlayıcı çalışmalar gerektirmektedir. CZTS ince filmi büyütme tekniklerini tek aşamalı ve iki aşamalı işlemler olarak kategorilendirmek uygun olur. Tek aşamalı sistemler tüm elementlerin eşzamanlı olarak sisteme dahil edildiği sistemlerdir. İki aşamalı işlem de ise önce metalik öncül maddeler oluşturulur, ardından bu öncül yapıya sülfür gazı ortamında yüksek sıcaklıkta tavlama işlemi yapılır. İki aşamalı sistemin kullanımı daha hızlı ve daha düşük bütçeli CZTS ince film üretimi sağlar. Şimdiye dek elde edilen CZTS güneş ince filmlerinde en yüksek verim olan %11.1 ile iki aşamalı bir üretim ile elde edilmiştir (TODOROV,2013).

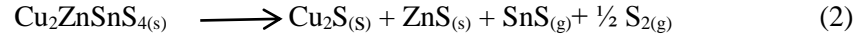
Haziran-2013'te tamamladığımız 112T068 no'lu "İnce Film Güneş Hücreleri için Titanyum Üzerine Miknatıssal Saçtırma Tekniğiyle Üretilmiş $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Yarıiletkeni" başlıklı projede kullandığımız sistem, iki aşamalı bir sistemdir. İlk olarak Katagiri ve ekibi tarafından 2009 yılında eş zamanlı miknatıssal saçtırma yöntemi ve ardından buhar fazlı sülfürleme sistemi ile %6.77 verim elde ettikleri sistemle ortak özelliktedir (KATAGIRI, 2008). Şimdiye kadar elde edilen verim, teorik olarak hesaplanan limitle (%30) karşılaştırıldığında oldukça düşüktür ve buradan çıkartacağımız sonuç, bu bileşik üzerine daha sistematik çalışmaların yapılmasının gerektiğidir. Dünyadaki ince film güneş hücresi çalışmalarında da oldukça düşük bütçeli fakat teorik olarak oldukça yüksek bir verim vaat eden CZTS ince film güneş hücreleri üzerine yoğunlaşmıştır.

CZTS sentezi 500–600 °C arasında gerçekleşir. Bu sentez sırasındaki kimyasal reaksiyon süreci tahmin edilebilmesine rağmen, meydana gelen kimyasal reaksiyonlar henüz tam olarak anlaşılammıştır (HERGERT, 2007). Tabakalar şeklindeki elementlerin birbiri ardına takip eden reaksiyonları sonucunda önce ikili, sonra üçlü ve nihayet dörtlü $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ bileşiği elde edilir.

Oda sıcaklığında sadece Cu_6Sn_5 (CHENG, 2011), Cu_5Zn_8 (VOLOBUJEVA, 2009), Cu_3Sn ve CuZn (SCHURR, 2009) metalik ikili bileşikler oluşabilir. 200-450 °C arasındaki sıcaklıklarda metal-kalkojen bileşikler CuS , Cu_2S , ve SnS oluşur (GANCHEV, 2011; REDINGER, 2010). 450 °C'den büyük sıcaklıklarda Cu_xS ikili bileşiği Sn ile reaksiyona girerek $\text{Cu}_x\text{Sn}_y\text{S}$ üçlü bileşiğini oluşturur (SHINDE, 2012). Daha yüksek sıcaklıklarda ise (550–580 °C) ZnS ile Cu_2SnS_3 , CZTS ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$) oluşturmak üzere reaksiyona girer;



Bileşiklerin bu kimyasal reaksiyonlar boyunca, buharlaşma ve süblimleşme fiziksel olayları ile ayrışmaları basınç kontrolü ile önlenmeye çalışılmalıdır. Özellikle çok yüksek sıcaklıklar ise, CZTS bileşiğinin katı ve gaz ikili bileşiklerine ayrışmasına neden olur (SCRAGG, 2011).



(2) numaralı reaksiyonun meydana gelmesi durumunda oluşan ZnS, SnS ve S, 300-400°C'de buharlaşarak geride Cu₂S ikili bileşiğince zengin bir tabaka meydana gelir. Cu₂S bileşiği ise daha önce açıklanan sebeplerden dolayı iyi bir verim elde edilememesine neden olur. (2) reaksiyonunun sağındaki kimyasallardan biri saturasyon basıncına ulaştırılmasıyla reaksiyondaki denge durumu CZTS'yi gösterecek şekilde yön değiştirebilir (REDINGER, 2011). Ayrıca arka kontak olarak kullanılan Mo'dan dolayı oluşan MoS₂ bileşiğinin, (2) reaksiyonunu sağ tarafa kaydırıcı etkisi olduğu bildirilmiştir (WANG, 2011). Bu durum arka kontak elementi olarak Mo'dan başka elementlere yönlendirilmesinin nedenlerinden biridir.

CZTS sentezindeki bir diğer önemli etken ise saçtırma tekniği ile büyütülen metalik karışımdaki elementlerin miktarca oranları ve büyütülme sıralarıdır. Bakırın (Cu) yüksek oranda difüzyonu ile yüzeyde oyuklar oluşması ve kalayın (Sn) kolayca buharlaşması CZTS oluşumunu önemli ölçüde etkileyen olaylardır. Tabakalar halinde CZTS büyütme işleminde bakırın ilk olarak büyütülmesi difüzyonla deliklerin oluşmasını tetikler. Bu yüzden Cu'yu en üst tabaka olarak belirlemek aynı zamanda Sn buharlaşmasını da önleyeceğinden dolayı tercih edilmelidir. Elementlerin sıralanmasında dikkat edilmesi gereken diğer durum ise Cu ve Sn'nin yanyana olmasıdır. Cu ve Sn tabakası arasındaki Zn, CZTS oluşumu için gerekli olan Cu₂SnS₃ oluşumunu engeller. En üstten en alta doğru, Cu/Sn/Zn/(arka kontak elementi)/(alttaş) uygun bir sıralama oluşturur.

2.1.3 Arka Kontak Elementi

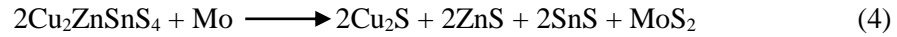
İnce film güneş hücreleri için kullanılan arka kontakın sahip olması gereken birçok özellik vardır. Kontak malzemesinin, büyütme sırasında yüksek atmosferdeki bozulmalara karşı dayanıklı ve tekrarlanabilir olması bu süreç için çok önemlidir. Ayrıca, alt tabakadan büyütülen emici yüzeye gelebilecek safsızlıklara karşı difüzyon bariyeri olarak davranmalıdır. Aynı zamanda iyi elektronik cihaz özellikleri taşıması için, çoğunluk taşıyıcıları olacak boşluklarda omik kontak ve azınlık taşıyıcıları konumundaki elektronlar içinde düşük yeniden birleşme (recombination) oranına sahip olacak p-tipi yarıiletken oluşturmalıdır. Son olarak, optik kayıpları en aza indirmek için yüksek optik

yansıtıcı özelliklerine sahip olmalıdır. Bu amaçla birçok metal ve semi-metal arka kontak olarak seçilebilir ve bu seçime aşağıdaki formül ile sınırlandırma getirilebilir. *p*-tipi yarıiletken için Φ_m arka kontakın iş fonksiyonu, E_g yasak enerji aralığı, χ ise elektron çekiciliğidir (ORGASSA, 2012).

$$\Phi_m > E_g + \chi \quad (3)$$

Özellikle CIGS güneş hücrelerinde kullanılan, geleneksel arka kontaklardan biri olan Mo, %20 cihaz verimine ulaşmış olan CIGS güneş hücrelerinde en çok kullanılan arka kontak metaldir. Yüksek verim elde edilen Cu(In,Ga)Se₂ güneş hücrelerinde arka kontak olarak Mo elementinin kullanılmış olmasından dolayı, CZTS güneş hücrelerinde de arka kontak elementi olarak akla gelen ilk element Mo olmuştur. Ayrıca, Mo metalinin erime noktasının güneş hücrelerinin çalışma sıcaklıklarının çok üstünde olmasından dolayı soğurucu tabaka içine difüzyonu mümkün değildir. Fakat yapılan çalışmalarda görülmüştür ki Mo arka kontak havada kolay oksidasyona uğradığından dolayı güneş hücresinin performansını düşürmektedir (KESSLER, 2005).

Ayrıca, termodinamik analizlere bakıldığında CZTS/Mo güneş hücresi uygulamaları, CIGS/Mo güneş hücresi uygulamaları kadar kimyasal olarak uygun görülmemektedir. Isıl işlemler süresince faz diyagramına bakıldığında, MoS₂ oluşumu Sn(IV) nin indirgenmesine kolaylık sağlamasıyla beraber CZTS ince filminden sülfürün kaldırılmasına neden olabilir:



Reaksiyonun 550 °C tavlama sıcaklığı için hesaplanmış serbest enerji değişimi -150 °C dir. Bu şekildeki negatif enerji değişimi CZTS için Mo arka kontak kullanmanın uygun olmamasına neden olmaktadır. Bunun aksine, pozitif serbest enerji değişimine sahip olan CIGS güneş hücrelerinde Mo arka kontak kullanmak daha uygun olmaktadır (SCRAGG, 2012). Mo arka kontak ayrıca havada kolay oksidasyona uğradığından dolayı güneş hücresinin performansını düşürebilir (KESSLER, 2005). Bütün bunların ışığında elverişli olması, daha iyi termal genleşme sağlaması, kullanılan malzemenin fiyatını ve miktarını azaltarak daha kararlı ve daha ucuz güneş hücresi elde etmek ve daha yüksek yansıma sağladığından daha ince malzeme kullanmak için alternatif arka kontaklar aranmaya başlanmıştır.

Akıllara ilk olarak, CIGS güneş hücrelerinde selenyumla reaksiyona girerek emici tabakanın büyütülmesini etkileyen titanyum gelmektedir (ORGASSA, 2012). CZTS ince film üretiminde selenyum yerine sülfür tercih edilmektedir. Sembölü Ti olan titanyum, 22 atom numaralı kimyasal elementtir. Hafif, güçlü ve parlak bir geçiş metalidir. Titanyumun metal formunun en yararlı

özellikleri, korozyona karşı dirençli olması ve bütün metaller içinde en yüksek dayanıklılık-ağırlık oranına sahip olmasıdır. Düşük yoğunluklu hafif ve kolay işlenebilen esnek bir metaldir. Mo metalinin termal genleşme katsayısı $4,8 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ iken, Ti metalinin termal genleşme değeri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ oda sıcaklığında $8,6 \mu\text{m}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 'dir. Ti metalinin iş fonksiyonu ise 4.33 eV 'dur. Güneş hücresi çalışmaları için molibdenyumun termal genleşme katsayısı yetersiz kalmaktadır. Bu yüzden farklı tabakalar ile iyi termal genleşme oluşturmada da sıkıntı olmaktadır. Son olarak fiyat ve malzeme oranı performansında molibdenyum titanyumdan %400 daha pahalı ve doğada bulunması zor malzemedir. Buradan da bir kere daha anlaşılacağı üzere titanyum, molibdenyuma göre CZTS ince film güneş hücresi uygulamaları için çok daha fazla avantaja sahip arka kontak özelliklerini barındırmaktadır.

Arka kontak olarak Mo yerine Ti seçmemizin başlıca sebeplerini şu şekilde karşılaştırmalı olarak verebiliriz:

- ✓ Ti, seramik ve cam üzerine çok iyi bir şekilde yapışmakta (wetting) ve dolayısıyla daha kaliteli arayüz özelliğine sahip olacak şekilde büyütülebilmektedir.
- ✓ Alttaş ile arka kontak malzemesinin termal genleşme katsayılarında uyumsuzluk olduğu zaman, tavlama işlemi sırasında arka kontak yüzeyinde çeşitli kırılmalar ve çatlamlar gözlemlenmektedir.
- ✓ Mo'nun termal genleşme katsayısı yetersizdir. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ oda sıcaklığında, Mo metalinin termal genleşme katsayısı $4.8 \mu\text{m}/(\text{mK})$ iken, Ti metalinin termal genleşme değeri $8.6 \mu\text{m}/(\text{mK})$ 'dir.
- ✓ Ti ile CZTS'nin termal genleşmesi uyumludur.
- ✓ Ti ile CZTS arasında etkileşme bulunmadığından arayüzde alaşım oluşmamaktadır.
- ✓ Kaplama sırasında safsızlıklara karşı difüzyon bariyeri olarak davranmaktadır. Düşük yoğunluklu olduğundan hafif ve aynı zamanda güçlü ve parlak bir geçiş metalidir. Metal formunun en yararlı özellikleri korozyona karşı dirençli olması ve bütün metaller içinde en yüksek dayanıklılık oranına sahiptir.

Literatürde çoğunlukla cam alttaş kullanılmasına rağmen sinterflex seramik alttaş kullanmanın yaratacağı avantajlar ise;

- ✓ Seramik alttaş yüzeyine pürüzlülük ve desen (texture) oluşturmak cam yüzeye oluşturmaya nazaran çok daha kolaydır.
- ✓ Ayrıca kaplama yöntemlerinin çoğu yüksek sıcaklıklar gerektirdiğinden dolayı, yüksek sıcaklıklara dayanabilen malzeme olan seramik kullanmak, cama nispeten daha avantajlıdır.

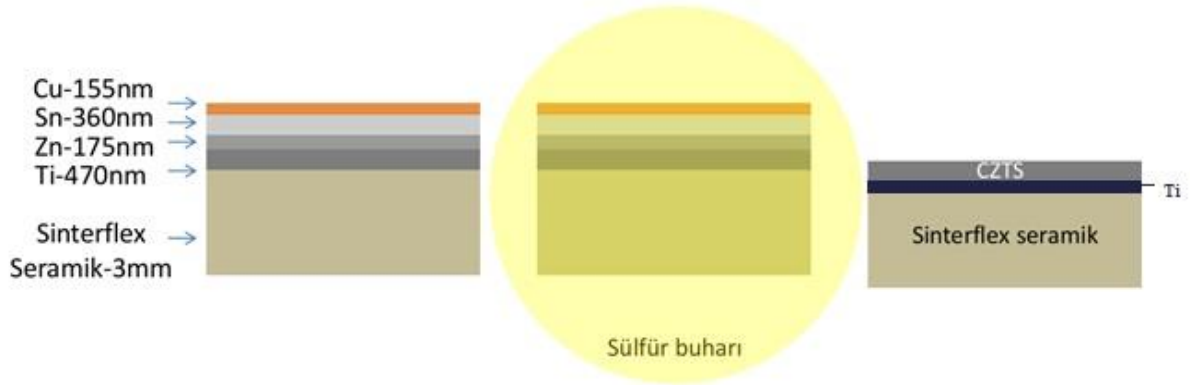


Şekil 9. Projemizde kullandığımız dört metalik kaynaklı mıknatıssal saçtırma sistemi

Çalışmamızda CZTS yapısı 2 aşamalı bir teknikle üretilmiştir:

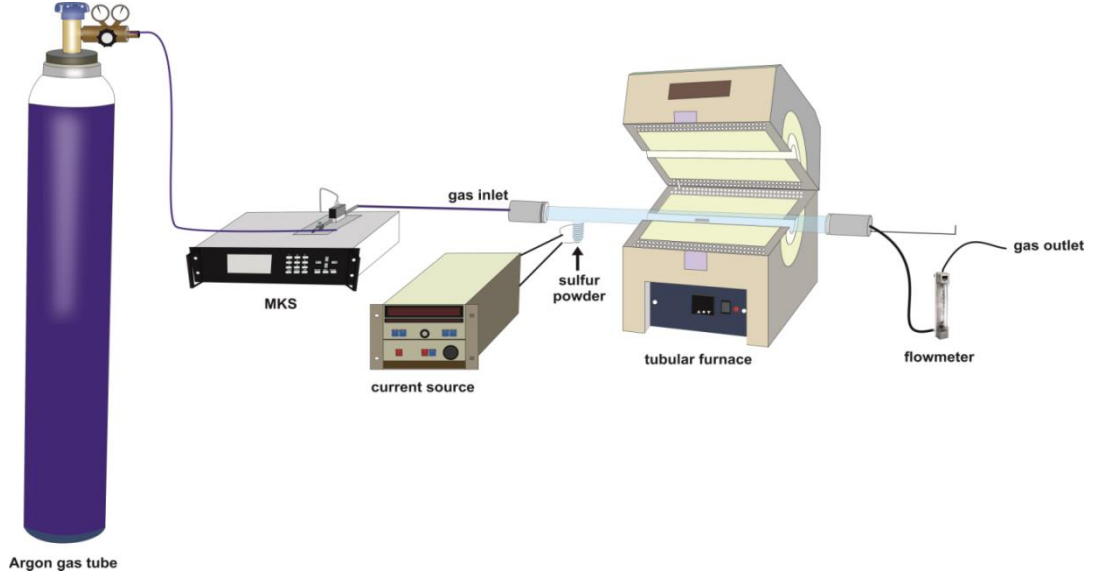
1. Mıknatıssal saçtırma yöntemi ile metalik öncül yapının Mo ve Ti arka kontak üzerinde büyütülmesi,
2. Elde edilen bu metalik yapının ısıl işlem aracılığıyla sülfürizasyon prosesi (Şekil 11 ve 12).

Çalışmamızın başında Sinterflex seramik alttaş üzerine, Ti ince film arka kontak kaplaması yapıldıktan sonra, dört kaynaklı tasarladığımız DC mıknatıssal saçtırma sistemimizde (Şekil 9) bakır, kalay ve çinko kaplamaları Zn-Sn-Cu sırasında (Cu/Sn/Zn) ve belirlenen parametrelere göre büyütülmüştür. Bu sıralamayı seçmemizin sebebi, oldukça yüksek difüzyon hızı olan Cu elementini en üste koyarak film tabakasında oyuklar oluşmasını engellemektir. Ayrıca, Cu ve Sn elementini yanyana getirerek Cu_2ZnSn_4 yapısının oluşumu için gerekli ara faz olan Cu_2SnS_3 oluşumunu hızlandırmaktır. Cu, Sn ve Zn elementlerinin ağırlıkları ve yoğunlukları dikkate alınarak, istenen stokiometrede bileşik oluşturabilmemiz için ayrı ayrı her üç elementel ince filmin ne kadar kalınlıkta olması gerektiği hesaplanmıştır. Projemizde, istenen kalınlıktaki ince filmlerin herbirinin beş dakikalık saçtırma işlemi sonucunda elde edilmesi amaçlanmıştır. Bu yüzden, magnetron saçtırma sistemimizde kullandığımız kaynaklara uygulanması gereken dc güç değerlerini belirlemek amacıyla, öncelikli olarak cam üzerine elementler büyütülüp, kalınlıkları Veeco DEKTAK 150 profilometre ile ölçülüp, her elementel kaynak için dc saçtırma gücü belirlenmiştir. Kullanılan mikroskop camları, sırasıyla aseton, methanol ve de-iyonize su ile ultrasonik olarak temizlenip, basınçlı nitrojen gazı ile kurutulmuştur.



Şekil 10. İki aşamalı CZTS yarıiletkeninin büyütme işleminin şematik olarak gösterimi

Dört metalik kaynaklı miknatıssal saçtırma sistemimizde kullandığımız mekanik ve turbo moleküler pompa ile 2×10^{-6} Torr mertebesinde düşük basınçlara ulaşılmıştır. Kaplama esnasında, yani vakum odacığı içerisine 30 sccm $Ar_{(g)}$ gönderiliktten sonra ise basınç değeri 1.5×10^{-2} Torr olarak okunmuştur. Vakum odacığı içerisinde örnek tutucu-kaynak mesafesi her dört kaynak için, 8 cm olacak şekilde ayarlanmıştır. Literatür çalışmaları sonucunda elde ettiğimiz bilgiler ve farklı kaplama sıralamalarıyla elde edilen çok sayıda örneğin analizi ışığında, Cu/Sn/Zn (Cu en üstte olacak şekilde) sıralaması ile en iyi sonuca ulaştık. Bu sıralamaya göre metalik katmanların saçtırma güçleri; Ti arka kontak katmanı üzerine büyütülen ilk katman olan 175 nm kalınlıklı Zn ince film tabakası için 20 W, 360 nm kalınlıklı orta katman Sn için 40 W, 155 nm kalınlıklı üst katman Cu için ise 41 W olarak belirlenmiştir. Saçtırma süreleri her katman için 5 dakika olarak ayarlanmıştır.



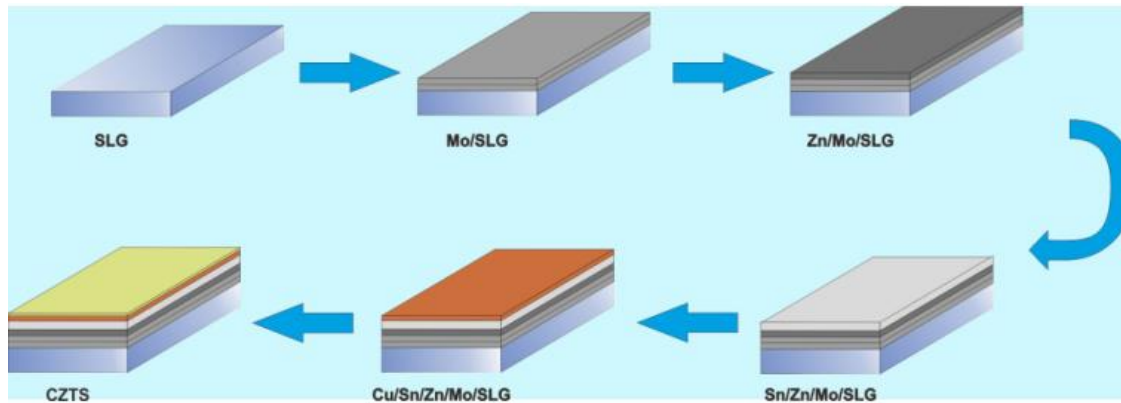
Şekil 11. İkinci aşama olan sülfürleme işlemi için kurulan düzenek

Çalışmanın ikinci aşaması olan sülfürleme işlemi ise elementlerin erime noktaları dikkate alınarak belirlenen uygun sıcaklık ve tavlama süresinde gerçekleştirilmiştir (Şekil 10). Önceki deney sırasında tüp içinde kalması mümkün olan kirlilikten kurtulmak amacıyla her sülfürizasyon işlemi öncesinde, kuartz tüp, fırın içinden 700 °C’de 2 saat boyunca 150 sccm Ar gazı geçirilerek temizlenmiştir. Sülfürleme işlemi esnasında da fırın çalıştırılmadan önce, kuartz tüpün içerisine örnek yerleştirildikten sonra 1 saat boyunca, 150 sccm Ar gazı geçirilerek, deney sırasında tüp içindeki hava ortamının sadece Ar_(g) olması amaçlanmıştır. Bu süreçten sonra fırın 27⁰C başlangıç sıcaklığından, dakikada 10°C artırılarak 560°C’ye ulaşacak şekilde ısıtılmıştır. Fırın çalıştırıldığı andan itibaren ise Ar_(g) akışı 40 sccm’e düşürülmüştür. Sülfürleme işlemi boyunca sabit 40 sccm Ar gaz akışı, sülfür buharının örnek üzerinden taşınmasını sağlamıştır. Sülfür buharı, toz sülfürün eritilip buharlaştırılmasıyla elde edilmiştir. Ucunda silindirik bir bölme bulunacak şekilde tasarlayıp hazırladığımız kuartz tüpün bu bölmesi içine yaklaşık 100 mg toz sülfür konulmuştur. Bu silindirik bölmenin etrafı tel ile sarılıp üzerinden akım geçirilerek, Joule etkisi ile toz sülfürün ısınarak buharlaşması sağlanmıştır. İki saatlik sülfürleme işlemi sonucunda fırın kapağı açılarak kuartz tüp içindeki örneğimizin doğal olarak soğuması amaçlanmıştır. Bu parametreler denenerek çok sayıda farklı sıcaklık ve sülfürleme parametresiyle hazırlanan örneklerin analizleri doğrultusunda en uygun değerler elde edilmiştir.



Şekil 12. Projemizde kullandığımız sülfürizasyon sistemi

Sonuç olarak, Ti arka kontaklı Sinterflex seramik alttaşlar üzerinde elde edilen CZTS örneklerimiz Raman spektroskopisi (Princeton Instruments, Acton SP2750 0.750 m Imaging Triple Grating Monochrometer) ve X-ışını kırınımı (XRD; Philipps X'Pert Pro) analizleri aracılığıyla incelendi. Raman Spektroskopi analizi sonucunda Ti elementinden gelen sinyallerin CZTS'den gelen sinyalleri baskılayacak kadar güçlü olduğu gözlemlendi. Projemizdeki öncelikli hedef olan yüksek kalitede saf CZTS bileşimini elde etme amacı doğrultusunda yapmamız gereken; büyütülen CZTS ince filmlerinin analizinin en sağlıklı şekilde yapılabildiği, bu analizler ışığında en uygun parametreleri saptamaktır. Bu sebepten dolayı, literatürdeki çalışmalara paralel olarak, çalışmamızı önce Mo arka kontaklı cam alttaşlar üzerinde başlatarak en uygun parametrelerde ve en iyi analiz sonuçları verecek CZTS ince filmini büyütmeye yönelttik. Farklı saçıma parametreleri (farklı elementel oranlar) ve farklı sülfürizasyon parametreleri (sıcaklık, basınç, sülfür miktarı, sülfürleme süresi) kullanılmıştır. Cam alttaş üzerine Mo arka kontaklı CZTS (Cu/Sn/Zn/Mo/Cam) örneklerimizin (Şekil 13) Raman Spektroskopisi, XRD, XRF, SEM ve XPS analizleri yapılmıştır. Bu işlemler sonucunda elde edilen en iyi örneklerin parametreleri ise Ti arka kontaklı seramik alttaşlar için uygulanmıştır.



Şekil 13. İkili tabaka Mo ince film kaplı cam üzerinde CZTS oluşumu şematik gösterimi

Düşük dirence sahip olması, yüksek sıcaklıklarda ince film elde edilirken kararlı olması ve soğurucu tabakanın (CZTS) alttaşa iyi yapışmasını sağlamasından dolayı molibdenyum (Mo) ince film, fotovoltaik hücrelerde kullanılabilir en uygun özelliklere sahip alttaşlardan birisidir. Bu çalışmada Mo alttaş tabakası, DC mıknatıssal saçtırma tekniği kullanılarak değişik parametrelerle elde edilmiştir. Projenin başlangıç aşamasında, yüksek basınçta kaplanmıştır, ancak parçacıkların saçılması arttığı için Mo iyonlarının kinetik enerjisi azalmış ve sonuç olarak ince filmdeki kristalleşmenin kötü olmasına, düzgün bir yüzey oluşmamasına neden olmuştur. Daha sonra düşük basınçta kaplamalar yapılmış ve çok yüksek dirençlerde alttaşlar elde edilmiştir. Bu sebepten dolayı, sinterflex seramikler üzerine kaplanan ince film Mo arka kontak katmanında, düşük direnç ve alttaş üzerinde iyi tutunma özelliklerinin aynı anda elde edilebilmesi için iki aşamalı kaplamaya geçilmiştir. Birinci aşamada yüksek basınç kullanılıp iyi yapışma elde edilmiş daha sonra vakum ortamını bozmadan düşük basınçta kaplama yapıp düşük direnç elde edilmiştir. Tek katman olarak başladığımız Mo ince film kaplamaları 75 W saçtırma gücü, 30 sccm Ar gaz akışı ve 12 mTorr işlem basıncı parametrelerinde yapılmıştır. Yapılan bant testlerinde filmin çok iyi tutunduğu gözlemlenmiştir. Ancak film yüzeye tutunurken özdirenci (1030 $\mu\Omega\text{cm}$) ve yüzey direnci (15.9 Ω/\square) güneş hücrelerinde kullanılamayacak kadar büyük olmaktadır. Buna çare olarak ise çift katman molibdenyum büyütme tekniği kullanıldı. Burada ise mıknatıssal saçtırma cihazında: 75 W, 30 sccm Ar kullanıldı. Tek farklılık olarak önce 12 mTorr da kaplama yapıldıktan sonra vakum ortamı bozulmadan 2 mTorr da aynı filmin üzerine büyütme yapıldı. Sonuç olarak 48 $\mu\Omega\text{cm}$ özdirencinin yanında 1.0 Ω/\square yüzey direnci elde edilmiş oldu. Yani yüksek vakumda yapılan kaplama iyi tutunmayı sağlarken düşük vakum ise özdirencini düşürüyordu. Aynı zamanda kalınlık parametreleri de incelendi. Kalınlık 800 nm civarında olduğu zaman en iyi sonuçları verirken 500 nm veya 650 nm iken hem özdirenç hem de yüzey direnci çok büyük oranda değişmiş oluyordu. Bu şekilde çift katmanlı çalışmalardan sonra uygun elektriksel ve yapısal özelliklerde Mo alttaşı elde etmek için kaplama parametreleri optimize edilmiştir.

Mo ince film kaplı sinterflex seramik alttaşlar üzerine başarılı bir şekilde CZTS ince filmi büyütme için gerekli saçtırma parametrelerini elde ettikten sonra, aynı parametreler Ti ince film kaplı sinterflex seramik üzerinde denendi. Titanyum ince film büyütme çalışmalarında, yine aynı DC mıknatıssal saçtırma cihazı kullanılarak kaplama sırasında 3 mTorr, 100 W, 30 sccm argon ile 80 dakika parametreleri kullanılmıştır. Titanyum için 80 dakika gibi uzun bir süre kaplama yapılmasının sebebi saçtırma sistemi ile büyütme verim (sputtering yield) oranının çok düşük olmasıdır. Yine büyütmeden sonra bant testiyle filmin yüzeye tutunup tutunmadığı analizi yapıldığında herhangi bir sorun oluşmadığı gözlemlenmiştir. Bu yeni parametreler kullanılarak, sinterflex seramik üzerine büyüttüğümüz Ti ince film kaplamaları üzerine elde edilen CZTS filmlerimiz üzerinde gerçekleştirdiğimiz birçok yapısal analizden sonra, TiO_2 bileşeninden yoksun örnekler üretmeyi başarmış olduk. Fakat XRD, Raman

spektroskopisi, Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS, Oxford X-act), X-ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS; Phoibos 150 3D-DLD) analizleri sonuçlarında istenmeyen ikincil fazların oluşumları ve homojen olmayan yüzey saptandı. İstenilen sonucu elde edene kadar, kullandığımız parametreleri kontrollü olarak değiştirerek yüze yakın örnek büyüttükten sonra, hedeflendiği gibi oldukça saf ve yüzeyde daha homojen olan p-tipi yarıiletken CZTS bileşikler Ti kaplı seramik alttaşlar, Ti ve Mo folyolar üzerinde elde edildi. Yukarıdaki bölümlerde verilen parametrelerde en iyi sonucu aldığımız örneklerde kullandığımız parametrelerdir.

Tablo 1 Projemizde kullanılan örneklerin büyütülme koşullarını gösteren tablo

	ALTTAŞ	Miknatıssal Saçtırma Parametreleri			Sülfürleme Parametreleri	
		Cu kalınlık (nm), saçtırma gücü(W)	Zn kalınlık (nm), saçtırma gücü(W)	Sn kalınlık (nm), saçtırma gücü(W)	Gaz Akışı (sccm)	Fırın (°C, sa)
CZTS 36	Titanyum ince film kaplı Sinterflex Seramik	155 nm, 41 W	175 nm, 20 W	360 nm, 40 W	40 sccm Ar(g)	560°C, 2 saat
CZTS 58	Titanyum Folyo	155 nm, 41 W	175 nm, 20 W	360 nm, 40 W	40 sccm Ar(g)	560°C, 2 saat
CZTS 63	Molibdenyum Folyo	155 nm, 41 W	175 nm, 20 W	360 nm, 40 W	40 sccm Ar(g)	560°C, 2 saat
CZTS 67	Laboratuvar camı	155 nm, 41 W	175 nm, 20 W	360 nm, 40 W	40 sccm Ar(g)	560°C, 2 saat

Elde ettiğimiz CZTS bileşiğinin optik ve elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla ise, diğer alttaşlara ek olarak cam alttaş kullanılmıştır. PerkinElmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrometre ile bu örneklerin reflektans ve transmittans ölçümleri yapıp, elde edilen değerler CZTS yarıiletken bileşiklerimizin yasak bant aralıkları ve soğurma katsayılarının hesaplanmasında kullanılmıştır.

Cam alttaş üzerinde elde ettiğimiz CZTS yapıları dört nokta ölçümü ve Van der Pauw yöntemleri kullanılarak, örneklerin yüzey direnci ve öz direnç değerleri ölçülmüştür (Keithley 2182A nanovoltmetre, Keithley 7001 switch sistemi, Keithley 220 programlanabilir akım kaynağı). Hall etkisi prensibinden faydalanarak Van der Pauw yöntemi ile CZTS yarıiletken bileşiklerimizin yük taşıyıcı tipi, yüklerin hareketliliği (mobilitesi) ve yük konsantrasyonları hesaplanmıştır (Lakeshore 450 Gaussmeter and Phywe 06480.01 electromagnet). Tablo 1’de projemizde kullanılan örneklerin büyütülme şartları verilmektedir.

4. BULGULAR ve TARTIŞMA

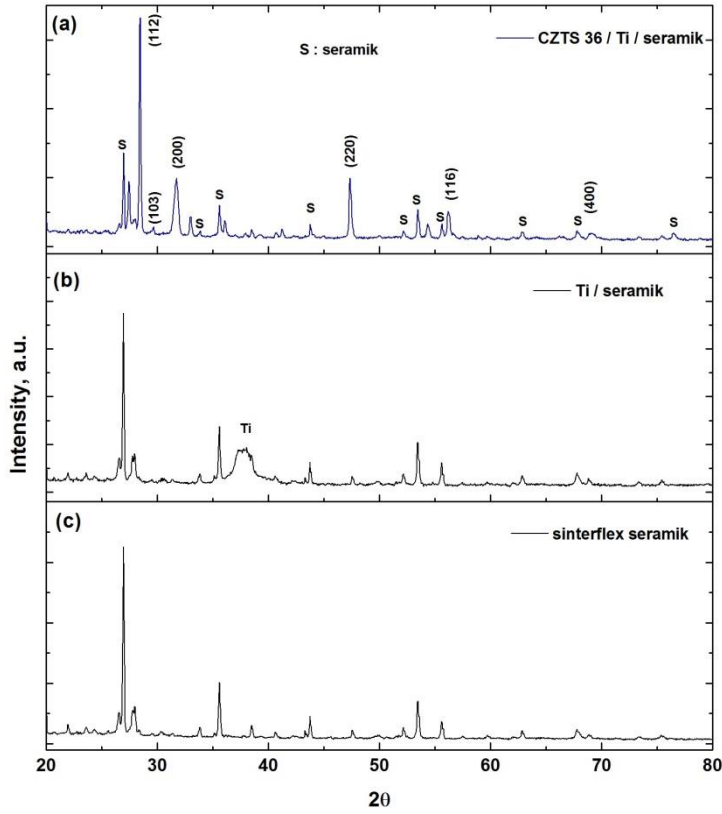
Proje bünyesinde, Sinterflex seramik alttaş üzerine büyütülen ince film Ti veya Mo arka kontak katmanları üzerine ince film Cu_2ZnSnS_4 *p*-tipi yarıiletken bileşiği büyütülmüştür. Elde ettiğimiz yüze yakın CZTS yarıiletken örnekleri arasında optimum karakterizasyon değerlerine sahip olan CZTS 36, 58, 63, 67 numaralı örneklerin yapısal, elektriksel ve optiksel özellikleri incelenmiştir. Örneklerimizin yapısal karakterizasyonları; XRD, Raman spektroskopisi, XPS, EDX ve SEM analizleri aracılığıyla yapılmıştır. Optiksel ve elektriksel ölçümler ise cam alttaş üzerine aynı parametreler ile büyüttüğümüz örneklerimiz kullanılarak yapılmıştır. UV-spektrofotometrede geçirgenlik ve yansıtıcılık oranları belirlendikten sonra ilerleyen bölümde detaylı anlatılacağı üzere, soğurma (absorpsiyon) katsayısı ve yasak bant aralığı hesaplanmıştır. Cam alttaş üzerine büyütülen örneklerimizin, dört nokta metodu ile yüzey direnci ve özdirenci; Van der Pauw metoduyla da çoğunluk yük taşıyıcı tipi, taşıyıcı yoğunluğu ve yük taşıyıcılarının mobilitesi belirlenmiştir.

4.1 YAPISAL KARAKTERİZASYON

4.1.1. XRD Ölçümleri:

XRD analizi ile örneğin kristal yapısı, kristal yönelimi, atomik yerleşimi, kristal büyüklüğü ve kristal kusurları hakkında bilgi edinilir. Literatürden edinilen XRD analiz verilerine göre, kesterit yapıdaki Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) kristalinin $2\theta=28.57^\circ$ de (112) yöneliminde iyi bir kristallenme gösterdiği bildirilmiştir. Bu ana pike ek olarak, $2\theta=28.57, 32.50, 47.30, 56.25, 67.30^\circ$ değerlerinde de CZTS oluşumunu gösteren pikler oluşmaktadır. Bu pikler, kesterit kristal yapısında oluşan CZTS yarıiletken bileşiğinin, sırasıyla; (112), (200), (220), (116) ve (400) kristal yüzeylerine aittir. Şekil 14 (a), Ti ince film kaplı Sinterflex seramik alttaş üzerine büyütülen CZTS yapısının XRD analizine aittir. Aynı şekil üzerindeki (b) ve (c), Ti kaplı Sinteflex seramik ve sadece Sinteflex seramik alttaşlarının XRD analizi ile yapısal analizini göstermektedir. Ti kaplı Sinterflex seramik yapısına ait kırınım pikleri tahmin edileceği üzere, Şekil 14 (a) da karşımıza çıkmaktadır. Alttaşa ait kırınım pikleri Şekil 14(a)'da S harfi ile belirtilmiştir. Alttaştan gelen bu piklerin dışında, CZTS yapısına ait olduğu belirlenen oldukça keskin ve şiddetli pikler elde edilmiştir. Ancak genel bilgiler kısmında bahsedildiği üzere, CZTS yapısının oluşumunun ikinci evresi olan sülfürleme işlemi sırasında, farklı sıcaklıklarda oluşum gösteren ara fazların, istenen CZTS bileşimini oluşturmadan, ikili ya da üçlü sülfür bileşikleri halinde örnek üzerinde kalması sonucu oluşan, ZnS ve Cu_2SnS_3 istenmeyen ikincil

fazların da aynı kırınım açılarında pik vermesinden ötürü, XRD analizi CZTS yapı tayininde yeterli ve belirleyici bir analiz değildir. CZTS, ZnS ve Cu_2SnS_3 bileşiklerinin, benzer kristal sabitlerine sahip olmasından dolayı XRD analizinin dışında, daha belirleyici ve parmak izi yapı tayini yapan, Raman spektroskopisi analizi, tercih edilen ana analiz yöntemidir.

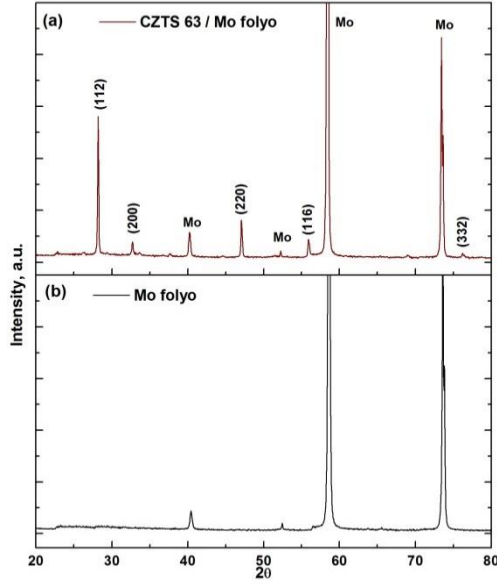


Şekil 14. Ti-arka kontaktlı seramik alttaş üzerine büyütülen örneklerin XRD analizi sonuçları (a) Ti ince film kaplı Sinterflex seramik alttaş üzerine büyütülen CZTS 36 örneği, (b) Sinterflex seramik üzerine Ti ince film kaplı alttaş, (c) Sinterflex seramik alttaş

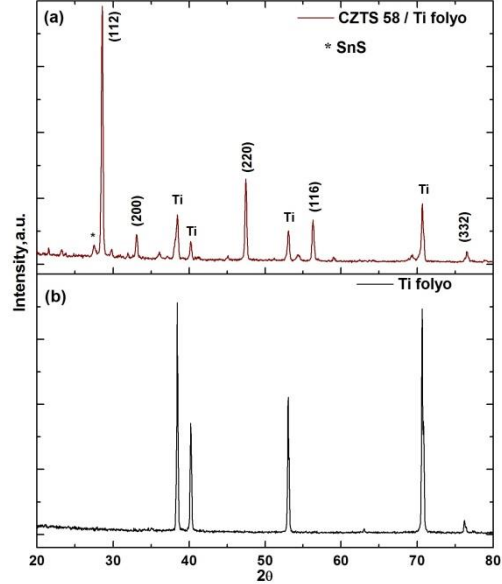
Yeni nesil ince film güneş hücresi endüstrisinde, çok büyük bir kullanım potansiyeline sahip olacağı düşünülen esnek (flexible) alttaşlar üzerinde CZTS p-tipi yarıiletken bileşiği büyütülmüştür. CIGS güneş hücrelerinde alttaş olarak kullanılan Mo folyo ve Ti folyo esnek alttaşlar üzerinde CZTS ince film yarıiletkeni büyütme amacıyla kaplamalar yapılmıştır. Şekil 15 ve 16, sırasıyla Mo folyo ve Ti folyo üzerinde elde ettiğimiz CZTS yapılarına ait XRD analizleridir.

Şekil 15 ve 16'dan görüldüğü üzere her iki alttaşta da CZTS yapısına ait olan kristal yüzeylerine ait kırınım pikleri oldukça güçlü ve keskin bir şekilde elde edilmiştir. XRD grafiklerinde kırınım piklerinin keskinliği, incelenen kristal yapısının saflığına bağlı olduğundan ötürü, istenildiği şekilde kristal oluşumlarının elde edildiğini göstermektedir. XRD analizleri doğrultusunda, Mo ve Ti folyolar

(esnek alttaş) üzerinde ürettiğimiz CZTS yapılarının tayinleri bir sonraki bölümde yer alan Raman spektroskopisi analizi ile desteklenecektir.



Şekil 15. Mo folyo alttaş üzerinde büyütülen CZTS 63'ün XRD analizi (a) Mo/CZTS (b) Mo folyo analizi



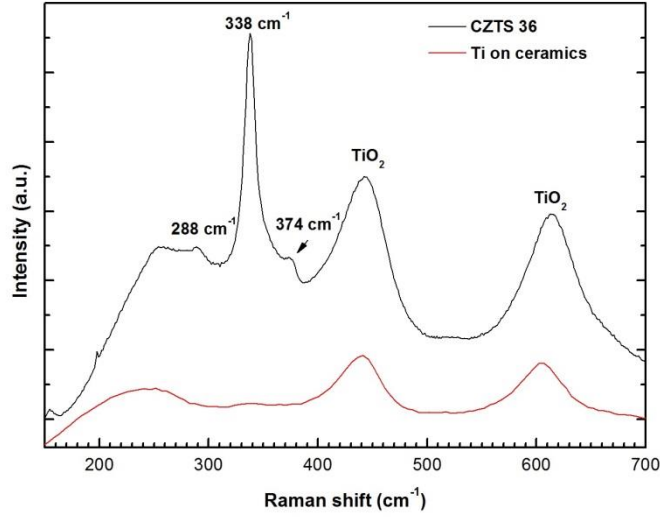
Şekil 16. Ti folyo alttaş üzerinde büyütülen CZTS 58'in XRD analizi (a) Ti/CZTS (b) Ti folyo analizi

4.1.2. Raman Analizi:

Örnek üzerine gönderilen lazer ışığının, örnekle etkileşimi sonucu meydana gelen saçılma ve yansımaların dedektör üzerinde toplanması sonucunda, örneğin kalitatif ve kantitatif analizi yapılır. İncelenilecek örneğin titreşim, fonon ve diğer düşük frekanslı modları, belirli enerjilerde gönderilen lazer ışığı ile uyarılır. Bu uyarma sonucunda lazer fotonlarının enerjisinde artışlar veya azalışlar meydana gelir. Her molekülün kimyasal bağ yapısına dayalı olarak kendine has bir titreşim frekansı ve simetrisi vardır. Örnek ile lazer etkileşimi sonrası, lazer enerjisindeki değişim dedektörde toplanarak incelenen örneğin bir nevi parmak izi olan karakteristik analizi yapılmış olur.

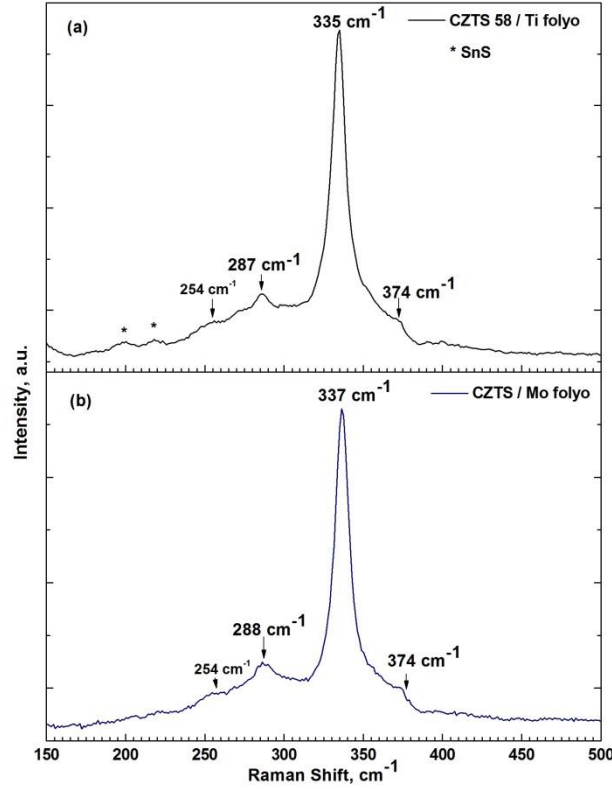
Şekil 17'de Ti ince film kaplı Sinterflex seramik üzerine büyüttüğümüz CZTS ince filmin Raman pikleri gözlenmektedir. Filmlerimizin Raman Spektroskopisi analizleri 514 nm dalgaboylu yeşil lazer kaynağı kullanılarak yapılmaktadır. Grafikten de görüldüğü üzere 338 cm^{-1} 'deki dalga sayısına denk gelen oldukça keskin olan ana bir pik vardır. Bu baskın pik, literatürdeki değerle birebir örtüşmekte olan CZTS bileşiği yapısının fonon titreşim moduna karşılık gelmektedir. $254, 288$ ve 374 cm^{-1} 'de

görülen, omuz şeklindeki geniş ve zayıf pikler ise CZTS bileşiğinin E ve B simetri modları kaynaklıdır (SCRAGG, 2012). Aynı şekil üzerinde, kırmızı ile çizilen grafik ise Ti ince film kaplı Sinterflex seramikten alınan Raman analizini göstermektedir. 440 ve 600 cm^{-1} dalga sayısına karşılık gelen pikler TiO_2 yapısına aittir (ZHANG, 2000). Bu pikler, alttaştan gelen sinyaller olarak, üzerine büyüttüğümüz CZTS Raman analizinde de karşımıza çıkmıştır.



Şekil 17. Ti-arka kontaklı seramik alttaş üzerine büyütülen CZTS-36 örneğinin Raman spektroskopisi analizi.

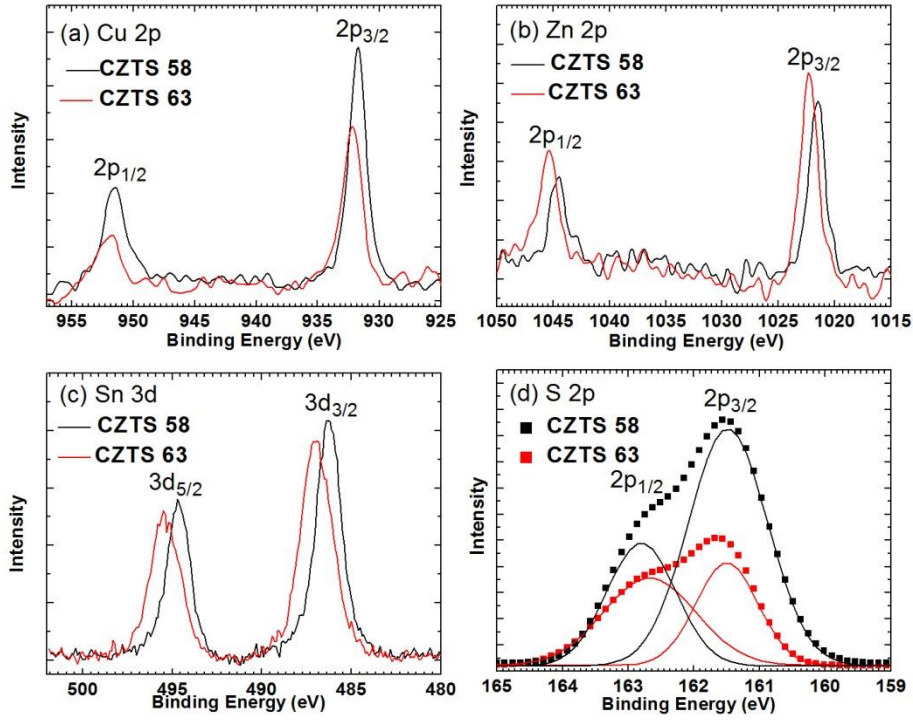
Şekil 18’de, aynı parametreler kullanılarak, Mo ve Ti folyolar üzerine büyütülen CZTS ince filmlerinin Raman analizi gösterilmektedir. Her iki alttaş üzerinde de CZTS yapısına ait olduğu bilinen pikler net bir şekilde elde edilmiştir. Ti folyo üzerine büyütülen CZTS yapısında, Şekil 18 (a)’da görüldüğü üzere, ana pik olan 338 cm^{-1} pikinden bir miktar kayma olduğu görülmektedir. Bu kaymanın (red shift) ince film üzerinde meydana stresten kaynaklandığı düşünülmektedir (MATTOX, 2001).



Şekil 18. Metalik folyo üzerinde büyütülen CZTS örneklerinin Raman analizi (a) CZTS-58 Ti folyo üzerinde, (b) CZTS-63 Mo folyo üzerinde büyütülen CZTS örnekleri

4.1.3. XPS Analizi:

XPS, incelenen malzemenin kimyasal bağ yapma durumu ile ilgili bilgi veren çok önemli bir tekniktir. Mo ve Ti folyolar üzerinde elde edilen örneklerimizin XPS yüzey analiz spektrumu ile Cu, Zn, Sn ve S elementlerinin varlığı belirlenmiş oldu. Detaylı alınan ölçümler ile de Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d ve S 2p elementlerinin bağlanma enerji değerleri, C 1s pik konumu 284.6 eV'de alınarak hesaplandı. Zn elementine ait XPS çekirdek seviyesi spektrumu (core level) sırası ile 1022 eV ve 1044.7 eV bağlanma enerjisi değerlerinde ve spin-orbital ayrışma değeri 22.7 eV olan Zn 2p_{3/2} ve ve Zn 2p_{1/2} sonuçlarını vermiştir. Sn elementine ait olan 3d_{5/2} ve 3d_{3/2} fotoelektron pikleri sırası ile 486.6 eV ve 495 eV bağlanma enerji değerlerinde gözlenmiştir. Cu bağlanma enerjisi 2p_{3/2} için 932.7 eV ve 2p_{5/2} için 952.5 eV olan ve 19.8 eV spin-orbit ayrışma değerine sahip tek çiftten (doublet) meydana gelmiştir (MOHOLKAR, 2011). S elementine ait 2p_{3/2} fotoelektron pik pozisyonu da 161.5 eV bağlanma enerjisi değerinde olduğu saptanmıştır (DANILSON, 2011).

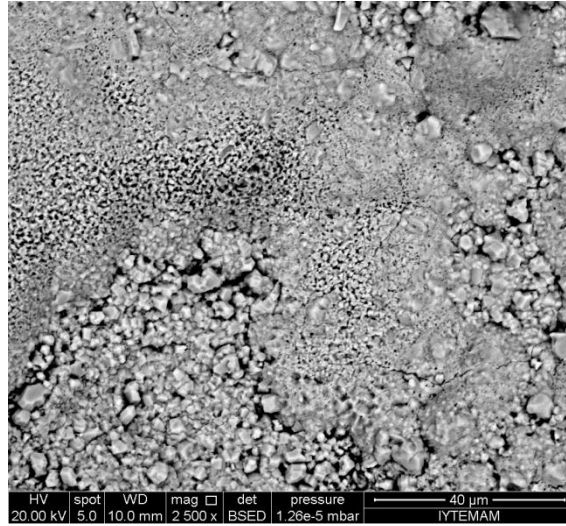


Şekil 19. Ti ve Mo folyo üzerinde büyütülen CZTS 58 ve 63 numaralı örneklerinin XPS analiz grafikleri.

4.1.4 EDS ve SEM Analizi:

EDS analizi ile incelenen malzemenin kimyasal ve elementel analizi yapılır. İncelenen yapının yüksek enerjili X-ışını ile bombardımanı sonucu yaydığı karakteristik X-ışınlarının incelenmesi ile malzeme içindeki elementler ve bu elementlerin incelenen malzeme içindeki ağırlıkça yüzdelik oranları hesaplanmaktadır. CZTS ince film soğurucu tabaka elde etmenin en önemli parametrelerinden biri de dörütlü bileşiği oluşturan elementlerin ağırlıkça yüzdelik oranlarıdır. Literatür araştırmaları göstermiştir ki, bakırca fakir olarak oluşturulan bileşiklerden daha yüksek verim ve daha iyi optoelektronik özellikler elde edilmiştir (SCRAGG, 2008). Ayrıca bakır oranının kesterit $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ kristal yapısındaki tane (grain) büyüklüğüyle orantılı olduğu ortaya çıkmıştır. Tanaka ve grubu, artan $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ oranına bağlı olarak kristal tane büyüklüklerinin de arttığını göstermiştir. Bu grubun yaptığı çinkoca zengin, bakırca yoksun $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})\sim 0.85$, $\text{Zn}/\text{Sn}\sim 1.1-1.2$ olarak büyütülen CZTS ince filmlerden yüksek verimli CZTS ince film güneş pili elde edilmiştir (TANAKA, 2010). Ayrıca, sülfürizasyon işlemi sırasında, CZTS oluşum reaksiyonunu takip eden

ikili ve üçlü sülfid yapılarının uygun sıcaklıklarda oluşumunu sağlamak için, yeterli oranda sülfür buharının metalik öncül yapı ile etkileşime girmesi sağlanmalıdır. Yani Cu_2ZnSnS_4 bileşimini elde edebilmek için yeterli sülfür buharının örnek üzerine taşınması gerekmektedir.



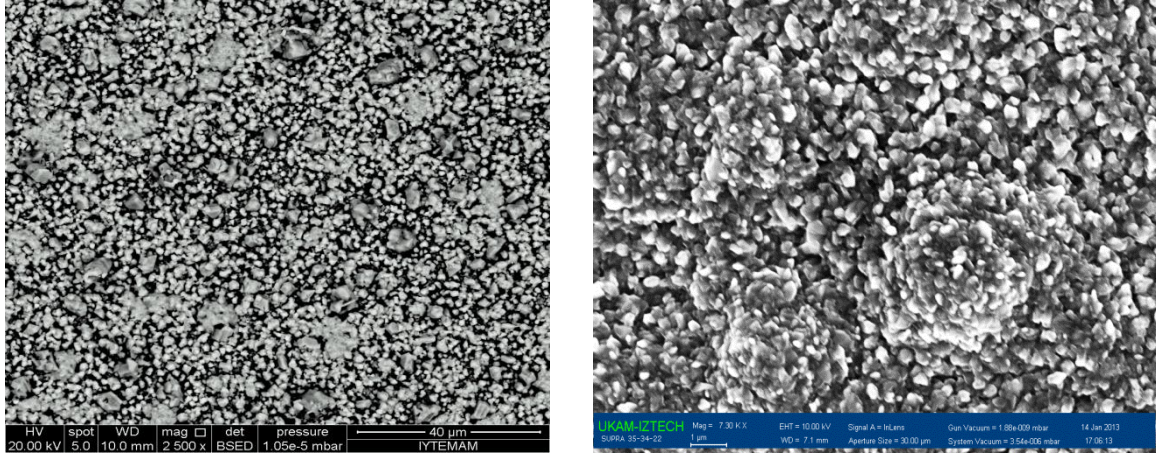
Şekil 20. Ti-arka kontaktlı seramik alttaş üzerine büyütülen CZTS-36 numaralı örneğin EDS analizinde kullanılan görüntüsü.

Tablo 2. CZTS 36/Ti/seramik örneğinin EDS analizinin sayısal değerlerini gösteren tablo.

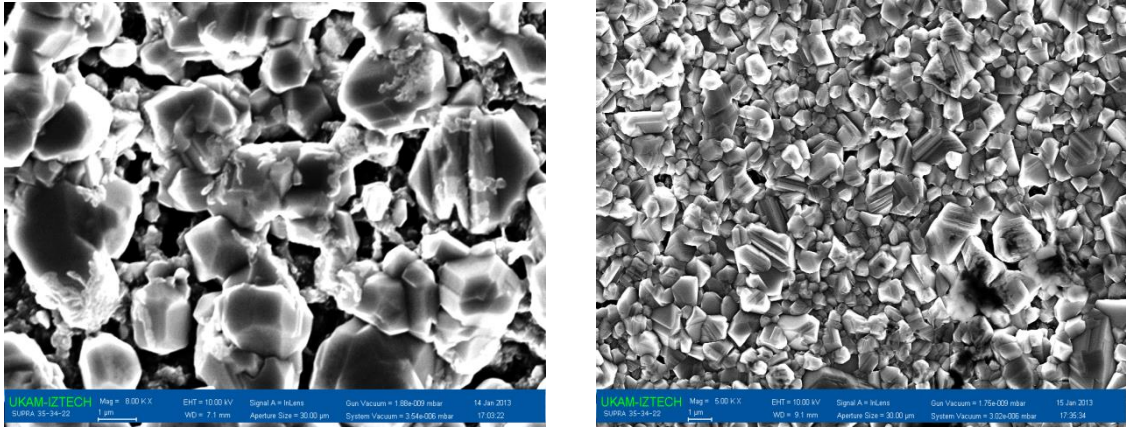
Element	% Ağırlık	% Atomik
S	31.23	53.02
Cu	27.61	23.65
Zn	11.90	9.91
Sn	29.26	13.42
Total:	100.00	100.00

Tablo 1'deki yüzdeler atomik değerler, CZTS örneğimizin yapısındaki bileşen elementlerin yüzde oranlarını verir. Bu oranlar incelendiğinde; $Cu/(Zn+Sn)$ oranının 1.01 olduğunu söyler. Bu oran, bakırca fakir bileşik oluşturmak için olması gereken değerden küçük bir ondalıkla daha fazladır. $S/(Zn + Sn + Cu)$ oranı ise 1.12 olarak hesaplanır. Bu değer > 1 olduğundan dolayı, sülfürleme için metalik öncül yapı üzerine gönderilen sülfür buharı miktarının yeterli oranda olduğunu söylemektedir. Zn/Sn oranına baktığımızda ise bu oranın < 1 olduğunu görmekteyiz. Bu değer bize EDS analizi alınan bölgede Zn oranının olması gereken değerden altında olduğunu söylemektedir.

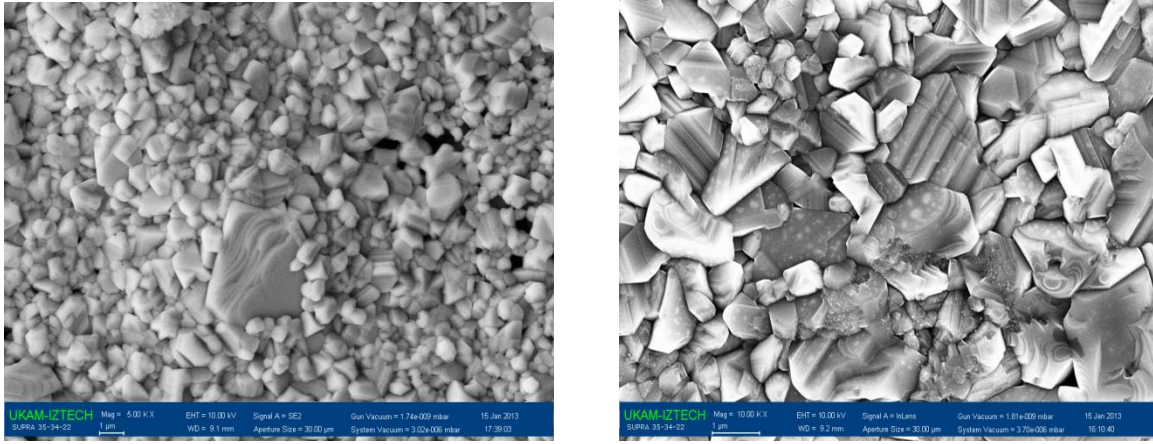
SEM görüntüleme tekniği, taramalı elektron mikroskobu ile filmlerin yüzeyleri ve yapılarının nm ölçeğinde çözünürlükle incelenebilmesini mümkün kılar. Ti kaplı seramik üzerine büyüttüğümüz örneklerimizden aldığımız farklı büyütmelerdeki yüzey SEM görüntüleri Şekil 21, 22 ve 23'de gösterilmektedir. Görüntülerden gözlemlendiği üzere oldukça iç içe geçmiş kristaller elde edilmiştir.



Şekil 21. CZTS-36/Ti/seramik örneklerimizin yüzey SEM görüntüleri-1



Şekil 22. CZTS-36/Ti/seramik örneklerimizin yüzey SEM görüntüleri-2



Şekil 23. CZTS-36/Ti/seramik örneklerimizin yüzey SEM görüntüleri-3

4.2 OPTİKSEL ÖLÇÜMLER

İki aşamalı üretim ile elde ettiğimiz CZTS ince film yarıiletken bileşiklerimizin optiksel ve elektriksel ölçümlerinin yapılabilmesi için, cam alttaş üzerine aynı parametreler uygulanarak cam/CZTS örneklerini ürettik. UV/VIS/NIR spektrofotometre ile bu örneklerin reflektans (yansıtma) ve transmittans (geçirme) ölçümleri yapıp, elde edilen değerler CZTS yarıiletken bileşiklerimizin yasak bant aralıklarının ve soğurma katsayılarının hesaplanmasında kullanılmıştır. Denklem (5) ve (6) kullanılarak direkt yasak bant aralıklı p-tipi yarıiletken örneklerimizin absorpsiyon (soğurma) katsayısı α , ve yasak bant genişliği E_g , değerleri hesaplanmıştır.

Absorpsiyon katsayısı (cm^{-1});

$$\alpha = -\frac{1}{h} \frac{-(1-R)^2 + \sqrt{(1-R)^4 + 4T^2 R^2}}{2TR^2} \quad (5)$$

α : Absorpsiyon katsayısı (cm^{-1}),

h: ince film kalınlığı (cm),

R: UV-spektrofotometreden ölçülen görünür bölgedeki (380-700 nm) yansıtıcılığı,

T: UV-spektrofotometreden ölçülen görünür bölgedeki geçirgenliğidir.

Yarıiletken içerisinde soğurulan ışığın uyandırdığı valans elektronlarının absorpsiyon katsayısı ile soğurulan foton enerjisi arasındaki bağıntı, enerji bantları arası geçişlerin momentum kaybı olmaksızın direkt olduğu durumlarda (direkt yasak bant aralıklı yarıiletken), şu şekildedir;

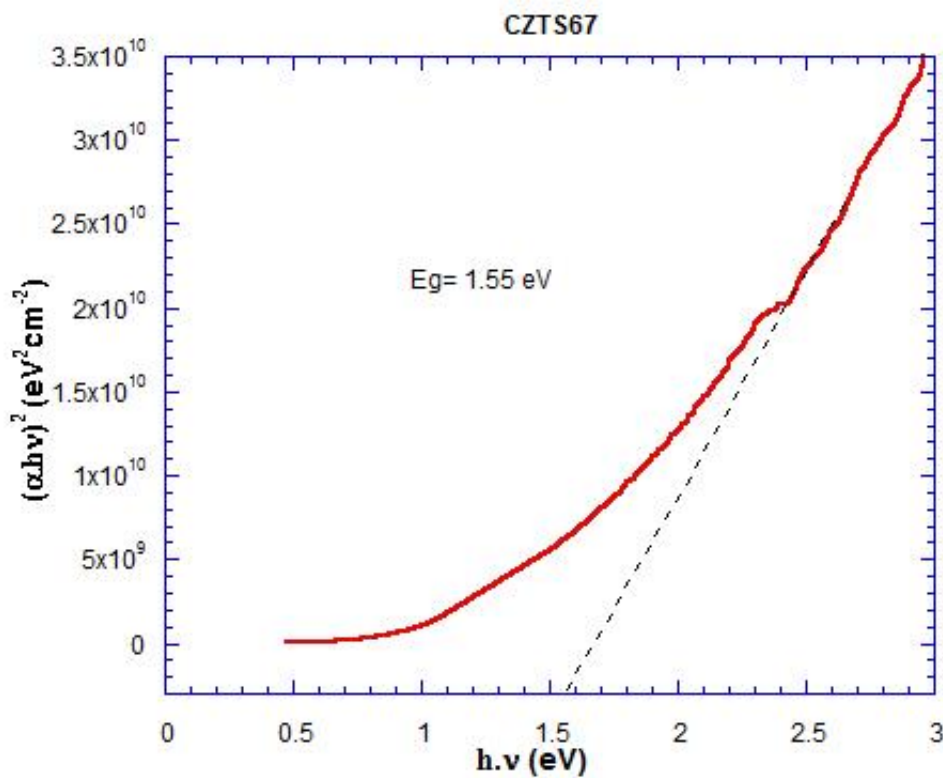
$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (6)$$

h: Plank sabiti (4.135×10^{-15} eV s)

ν : Frekans (790-430 THz; görünür bölge için)

E_g : Yarıiletken yasak bant aralığı (eV)

Böylece, denklem (2) eşitliğinden yararlanılarak, foton enerjisi ($h\nu$) değerlerine karşılık gelen $(\alpha h\nu)^2$ grafiği çizildiğinde, elde edilen eğriye çizilen teğetin $h\nu$ eksenini kestiği nokta ($\alpha=0$ durumu) direkt yasak bant aralıklı yarıiletkenin E_g değerini verir (Şekil 20).

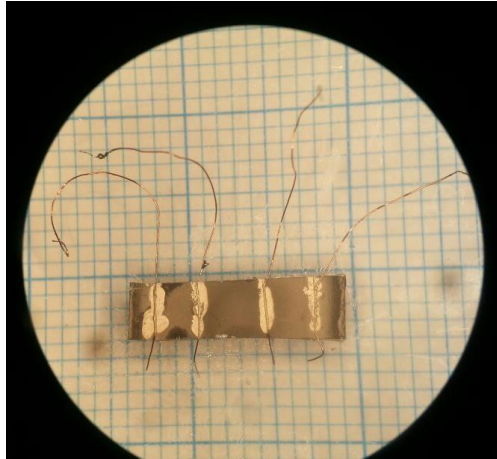


Şekil 24. Cam alttaş üzerine elde edilen CZTS 67 numaralı örneğimizin E_g hesaplamalarını gösteren grafik.

4.3 ELEKTRİKSEL ÖLÇÜMLER

Projemizde, diğer alttaşlar kullanarak büyüttüğümüz CZTS ince filmler için belirlediğimiz parametreler, CZTS *p*-tipi yarıiletken bileşiğinin elektriksel özelliklerini de belirleyebilmek için cam alttaş üzerine (CZTS/Cam) elde edilmiştir. Bu cam alttaş üzerine büyüttüğümüz örneklerimizin dört nokta metodu ile yüzey direnci ve öz direnci; Van der Pauw methoduyla da çoğunluk yük taşıyıcı tipi, taşıyıcı yoğunluğu ve yük taşıyıcılarının mobilitesi belirlenmiştir.

Dört nokta metodu deneysel öz direnç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemlerin başında gelir. Bu yöntemde örnek üzerine birbirinden eşit uzaklıkta gümüş pasta kullanılarak dört ayrı kontak hazırlanmaktadır (TUNA, 2010). Kontaklar ince iletken bakır teller kullanılarak alındı. Şekil 25'te dört nokta yöntemi ile ölçüm yapılabilmesi için hazırladığımız kontakların optik mikroskop görüntüsü görülmektedir. Daha sonra hazırlanan kontaklardan en dıştaki uçlardan örnek boyunca akım sürülür, içteki kontaklardan da oluşan gerilim ölçülmektedir (Şekil 26).



Şekil 25. Dört nokta yöntemi için CZTS-67 örneği üzerine oluşturulan kontakların optik mikroskop görüntüsü.

Hazırlanan örneğin sahip olduğu öz direnç değeri, (7) numaralı denklem ile kolay bir şekilde hesaplanmaktadır:

$$\rho = R_s \cdot d = 4.53 \frac{V}{I} d \cdot k \quad (7)$$

ρ : örneğin ölçülen öz direnci (ohm. cm)

R_s : örneğin yüzey direnci (Ω/\square)

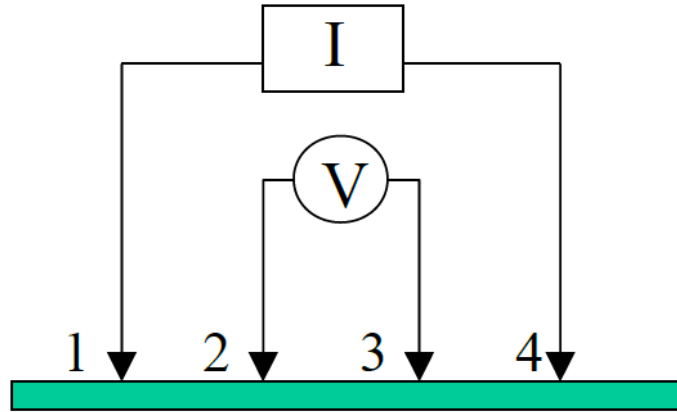
V : içteki kontaklar ile ölçülen potansiyel fark (volt)

I : Dış kontaklar arasında sürülen akım (A)

d : örneğin kalınlığı (cm)

k : geometrik düzeltme faktörü

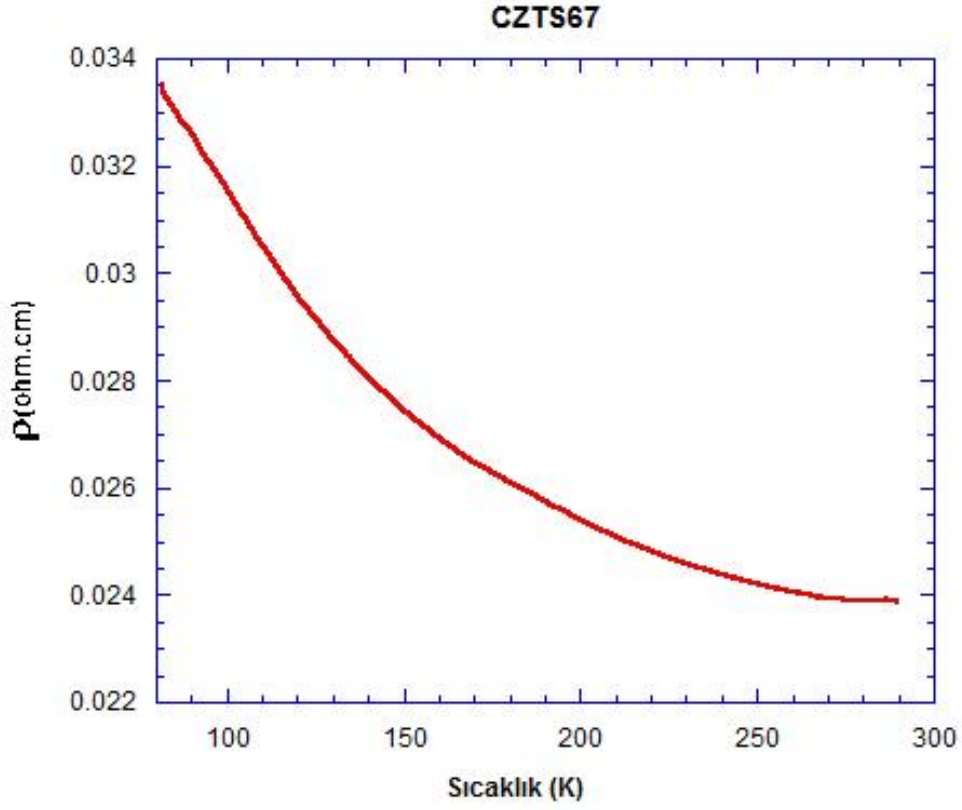
Oluşturulan CZTS katmanının cryostat sistemi ile sıvı azot sıcaklığına kadar inilerek, sıcaklığa bağlı olarak özdirenç değişimi incelenmiştir. Sıcaklığa bağlı voltaj ölçümleri ve yüzey direnç hesaplamaları Labview programı kullanılarak kontrol edilmiştir. Şekil 27'de görüleceği üzere oluşturulan CZTS katmanı, yarıiletken malzemelerin karakteristik özelliklerini yansıtmaktadır.



Şekil 26. Dört nokta yönteminin şematik gösterimi.

Sıvı azot sıcaklığından oda sıcaklığına doğru çıkıldıkça, değerlik bandındaki elektronlar kazandıkları termal enerji ile buldukları enerji seviyesinden bir üst enerji seviyesine (iletim bandı) geçmekte ve değerlik bandında iletme katkıda bulunmaktadır. Elektronların hareketi aynı zamanda arkalarında bıraktıkları boşlukların hareketi anlamına da gelmektedir. Böylelikle iletkenlik artmakta buna bağlı olarak dirençte de azalma meydana gelmektedir. CZTS katmanının özdirenç değeri 0.022-0.034 Ω .cm değerleri arasında olduğu görülmekte ve bu değerlerin literatürdeki değerlerle uyumlu olduğu gözlenmektedir (DAS, 2012, PATEL, 2013).

Yarıiletken malzemelerin, taşıyıcı yük hareketliliği (mobilité) ve taşıyıcı yoğunluklarını ölçmek için Hall ölçümleri yapıldı. Hall ölçümleri deneysel fizikte en çok kullanılan yöntemlerden biri olan Wan der Pauw yöntemi ile gerçekleştirildi. İncelenecek örneğin sahip olduğu kalınlık, örneğin genişlik ve uzunluğundan daha az olmalıdır. Oluşabilecek hataları en aza indirmek için örneğin geometrisinin simetrik olması çok önemlidir. Diğer önemli bir nokta ise malzeme yüzeyinden Wan der Pauw metoduna uygun geometride 4 noktadan metal kontaklar almaktır.



Şekil 27. Sıcaklığa bağlı olarak öz direncin değişim grafiği.

Ölçüm alınacak örnek üzerine uygulanan manyetik alan etkisiyle ve üzerinden geçirilen akımla, çoğunluk yük taşıyıcılarının bu kuvvetin etkisi altındaki davranışı sayesinde taşıyıcı tipi bulunabilir. n-tipi bir yarıiletken malzemede, yük taşıyıcıları (elektron) akımın ters yönünde hareket eder. p-tipi bir yarıiletken malzemede ise yük taşıyıcıları (hole) akımla aynı yönde hareket eder. Bu durumda n-tipi ve p-tipi malzemenin oluşturduğu Hall voltajının ve Hall katsayısının işareti birbirlerinin zıttı olur. Bu durum sayesinde de yük taşıyıcılarının ve böylece yarıiletken malzemenin hangi tip olduğu anlaşılır.

İnce filmin taşıyıcı yoğunluğunu ve mobilitesini hesaplayabilmek için deneysel olarak Hall katsayısını bulmamız gerekmektedir. Hall katsayısını (9) ve (10) numaralı denklemleri kullanarak basitçe hesaplayabiliriz.

$$R_{HC} = \frac{2.5 \times 10^7}{BI} t_s (V_2 - V_1 + V_5 - V_6) \quad (9)$$

$$R_{HD} = \frac{2.5 \times 10^7}{BI} t_s (V_4 - V_3 + V_7 - V_8) \quad (10)$$

Deneysel hatayı en aza indirmek için ortalama $R_{H\text{avg}}$ değeri kullanılmaktadır,

$$R_{H\text{avg}} = \frac{R_{HC} + R_{HD}}{2} \quad (11)$$

R_{HC} ve R_{HD} Hall katsayıları (cm^3/C), $R_{H\text{avg}}$ herbir manyetik alan yönü +B ve -B için ölçülen ortalama Hall katsayısı (cm^3/C), t_s örneğin kalınlığı (cm), B manyetik akı (gauss), I uygulanan akımdır (A).

V_1 - V_4 voltaj değerleri manyetik alanın (+B) örnek boyunca uygulandığı anda ölçülen değerlerdir. V_5 - V_8 değerleri ise manyetik alanın tam tersi (-B) uygulandığı zaman ki voltaj değerleridir (Tablo 2).

Tablo 3. Hall ölçümünde Van der Pauw voltaj ölçüm sırası

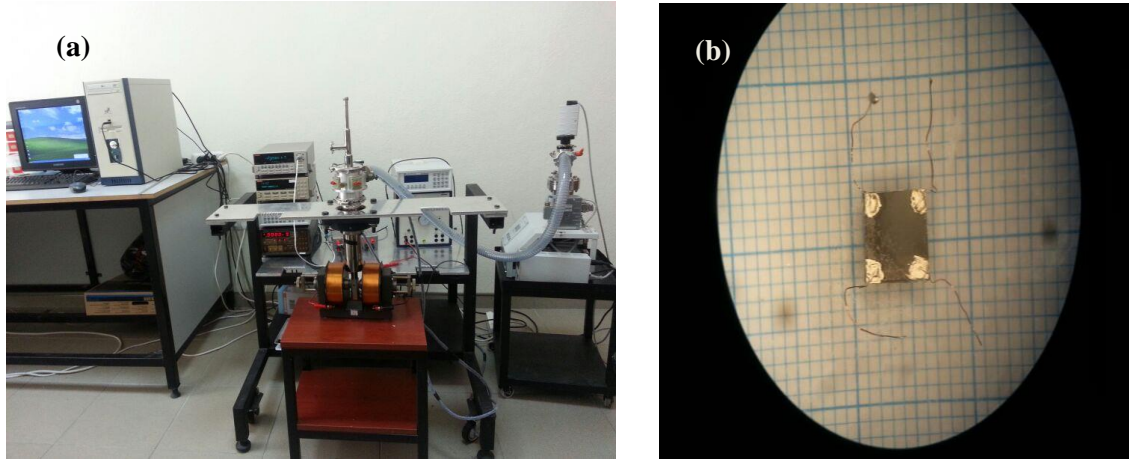
Voltaj Atama	Manyetik Akı	Karşılıklı Kapatılan Noktalar	Akım Uygulanan Noktalar Arası	Voltaj Okunan Noktalar Arası
V1	+B	2,1 1,3 3,4 4,2	1-3	4-2
V2	+B	2,3 1,1 3,4 4,2	3-1	4-2
V3	+B	2,2 1,4 3,1 4,3	2-4	1-3
V4	+B	2,4 1,2 3,1 4,3	4-2	1-3
V5	-B	2,1 1,3 3,4 4,2	1-3	4-2
V6	-B	2,3 1,1 3,4 4,2	3-1	4-2
V7	-B	2,2 1,4 3,1 4,3	2-4	1-3
V8	-B	2,4 1,2 3,1 4,3	4-2	1-3

Taşıyıcı yoğunluğu ve taşıyıcı mobilitesi (12) ve (13) numaralı denklemlerle basitçe hesaplanabilmektedir:

$$R_{H\text{avg}} = \frac{1}{nq} \quad (12)$$

$$\mu_H = \frac{|R_{H\text{avg}}|}{\rho_{\text{avg}}} \quad (13)$$

Bu denklemlerdeki $R_{H \text{ avg}}$ ortalama Hall katsayısını cm^3/C , n taşıyıcı yoğunluğunu (cm^{-3}), q taşıyıcı yükünü (C), μ_H taşıyıcı mobilitesini (cm^2/Vs), ρ_{avg} ise ortalama özdirenç değerini ($\Omega\cdot\text{cm}$) temsil etmektedir. Malzemedeki taşıyıcı yoğunluğu elektronlar tarafından sağlanıyor ise yükü negatif olduğundan Hall katsayısının işareti eksi olur. Fakat taşıyıcı yoğunluğu boşluklardan oluşuyorsa Hall katsayısının işareti tam tersi olur ve pozitif olur.

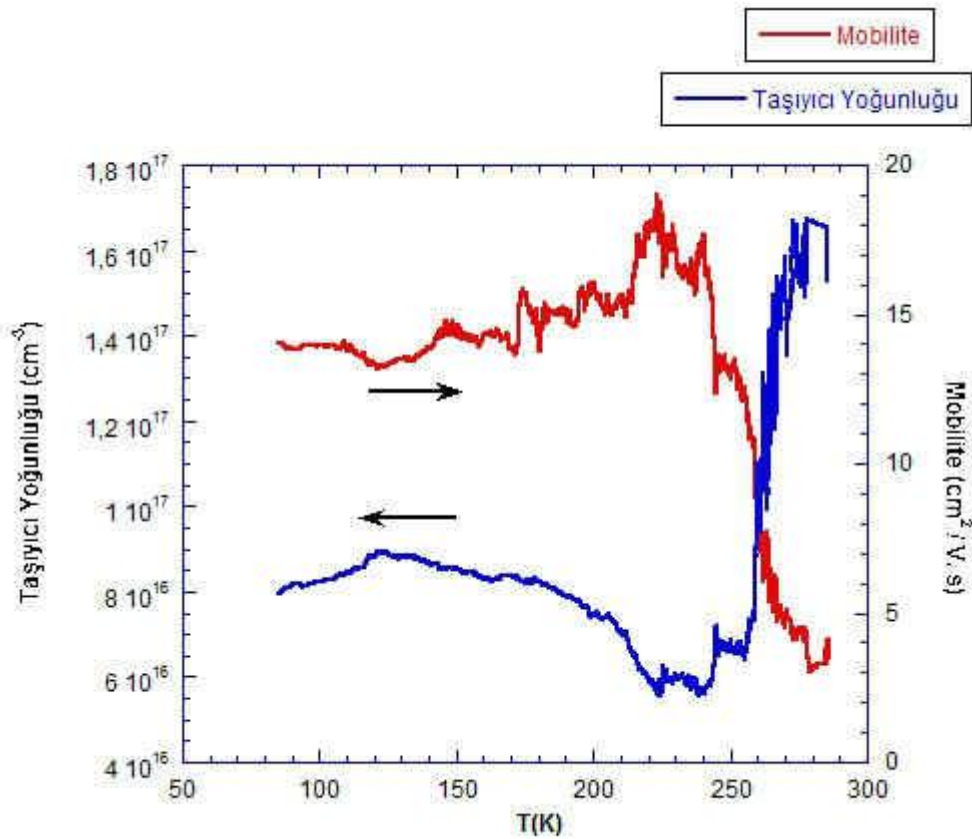


Şekil 28. (a) Cam alttaşı örneklerin elektriksel ölçümlerinin yapıldığı düzenek (b) Elektriksel ölçüm almak için kontaktları alınmış cam/CZTS 67 numaralı örnek.

Şekil 28 (a)'da ise ohmik kontaktları yapılan örneğimizin manyetik alana bağlı davranışını incelemek için kullandığımız sistem görülmektedir. Bu sistem için yönünü bildiğimiz bir manyetik alan yaratan elektromıknatıs, Keithley sabit akım kaynağı, Keithley switch, Keithley nanovoltmetre ve Labview'de yazılan bir program kullanılmaktadır. Yapılan ölçümler sonucunda filmlerimizin çoğunluk yük taşıyıcılarının manyetik alandaki hareketlerinin p -tipi yarıiletkenlik gösteren karakterde olduğu gözlenmiştir. Hall etkisi yöntemi ile p -tipi yarıiletken olduğu görülen, CZTS-67 örneğinin oda sıcaklığındaki çoğunluk yük taşıyıcısı olan deşiklerin yoğunluğu $6.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, mobiliteeleri $0.40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak belirlenmiştir. Elde edilen taşıyıcı yoğunluğu değerinin daha önce yapılan çalışmalar ile uyum içinde olduğu görülmüştür (RAJESHMON, 2011). İnce filmlerdeki mobilite değeri ise filmin sahip olduğu mikroyapıya ve içindeki safsızlığa bağlıdır. Oluşturduğumuz p -tipi CZTS filmlerin yüzeyinde deliklerin oluştuğu ve lokal olarak homojen olmayan yapıların da oluştuğu görülmüştür. Bu nedenle taneler arasındaki safsızlıklar ve deliklerin olması mobilite değerlerimizin düşük olmasına neden olmuştur (AMAL, 2013).

Şekil 28 (b), cam/CZT- 67 numaralı örnekten kestiğimiz ve silver epoxy yardımıyla, ince bakır telleri örnek üzerinde dört köşeye yerleştirerek hazırladığımız örneği göstermektedir. Örneklerimizin elektriksel özelliklerini incelerken ince film analizlerinde tercih edilen Van der Pauw tekniğini kullanıyoruz. Bu teknik ile örneklerimizin öz direnç ve Hall katsayısı değerlerini hesaplayabiliyoruz. Hesaplamalarda karşılaşılabilecek hataları en aza indirmek için dikkat edilmesi gereken koşul örnek yüzeyi üzerinde alınan ohmik dirençlerin simetrik olarak yerleştirilmesidir.

Yarıiletken malzemelerde iletim mekanizması iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Yüksek sıcaklıklarda iletkenlik malzemede bulunan serbest yükler sayesinde gerçekleşirken, düşük sıcaklıklarda ise iletim yasaklı bölge aralığında bulunan safsızlıklar veya yabancı atomlar sayesinde gerçekleşmektedir. Bu iletim mekanizmalarını incelemek için ürettiğimiz CZTS yarıiletken malzemesinin sıcaklığa bağlı Hall ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Başka bir deyişle numunelerimizdeki yük taşıyıcılarının sıcaklık değiştikçe nasıl bir davranış sergilediğini görmek için sıcaklığa bağlı olarak manyetik alan altında Hall ölçümleri gerçekleştirildi.



Şekil 29. CZTS 67 örneğinin sıcaklığa bağlı Hall ölçüm grafiği

Sıcaklığa bağı olarak gerçekleştirilen Hall ölçümlerinde ürettiğimiz numunenin içten gelen (intrinsic) aşırı derecede katkılı *p*-tipi bir yarıiletken özelliği gösterdiği ve düşük sıcaklıklarda daha düşük bir yük yoğunluğunun olduğu ve sıcaklık arttıkça yük yoğunluğunun arttığı görülmüştür (Şekil 29). Bunun nedeni olarak daha öncede bahsedildiği üzere düşük sıcaklıklarda iletimin serbest yüklerden ziyade yasaklı band aralığında bulunan yabancı atomlar ve safsızlıklarla, yüksek sıcaklıklarda ise serbest yüklerle gerçekleşmesiyle açıklanabilir. Sıcaklığa bağı olarak yapılan mobilite ölçümlerinde ise düşük sıcaklıklarda mobilitenin nerdeyse sabit olduğu, belli bir sıcaklık değerinin üstünde ise yük taşıyıcılarının mobilitelerinin azalmaya başladığı görülmüştür (Şekil 29).

5. SONUÇ

Projemizde, literatürde alttaş olarak çoğunlukla kullanılan sodyum cam yerine Sinterflex seramik alttaş kullanımı, arka kontak olarak ise molibdenyum elementine alternatif olarak hafif ve aynı zamanda dayanıklı bir geçiş metali olan titanyum kullanılmıştır. Çalışmamızda hedeflendiği üzere, planlanan kalınlıkta Ti arka kontak elementi ince film kaplaması, Sinterflex seramik alttaş üzerine yapıldıktan sonra, laboratuvarımızda tasarlanmış olan dört kaynaklı DC mıknatıssal saçtırma sistemi ile metalik öncül yapı oluşturulmuştur. Ardından Ar + S_{2(g)} ortamında bu metalik öncül yapı yüksek sıcaklıkta tavlansın, CZTS *p*-tipi yarıiletken bileşiğinin oluşumu başarılmıştır. Elde edilen seramik üzerine Ti arka kontaklı CZTS örneklerimiz Raman spektroskopisi ve XRD analizleri ile incelenip, literatürdeki CZTS yapılarının sahip olması gereken özelliklere sahip olduğu görüldü. XRD analizinde, kesterit yapıdaki CZTS bileşiğinin öncül olarak $2\theta = 28.57^\circ$ de oluşması gereken (112) yüzeyinden gelen kırınım piki ve diğer karakteristik pikler gözlemlenmiştir. Raman Spektroskopi analizi sonucunda ise CZTS yapısındaki S atomlarının titreşimi sonucu 338 ve 287 cm⁻¹ de gözlenmesi beklenen pikler oldukça şiddetli bir şekilde elde edilmiştir. EDX analizi sonucunda Cu, Sn ve S elementel oranlarında istediğimiz miktarlarda, Zn oranında ise az miktarda eksiklik görülmüştür. Aldığımız SEM görüntülerinde elde ettiğimiz CZTS kristallerinin oldukça yoğun ve birbiri içine geçmiş şekilde homojen bir yapı oluşturduğu ve geniş tane büyüklükleri gözlemledik. XPS sonucunda yapımızın bağlanma enerjilerinin literatürdeki değerle örüşerek, istenen moleküler bağlanmanın gerçekleştiği görüldü. UV spektrofotometreden aldığımız transmittance ve reflektans ölçümleri sonucunda yaptığımız hesaplamalar sonucu örneklerimizin literatürdeki değerlerle uyumlu olarak, ortalama 1.55 eV yasak bant aralıklı olduğu sonucuna vardık. Dört nokta ve Van der Pauw yöntemlerini baz alarak oda sıcaklığında gerçekleştirdiğimiz elektriksel ölçümler sonucunda ise, yapımızın *p*-tipi yarıiletken yapısında olduğunu kanıtlayıp, deşik taşıyıcı yoğunluğunun 6.8x10²⁰ cm⁻³, mobilitelerinin ise 0.40 cm²/Vs olduğu hesaplandı. Sıvı azot sıcaklığından oda sıcaklığına doğru gidildikçe öz direç değerinin 0.034-0.022 Ω.cm değerleri arasında değiştiği gözlemlenmiştir.

Sıcaklığa bağı yapılan Hall ölçümlerinde ise düşük sıcaklıklarda taşıyıcı yoğunluğunun azaldığı, yüksek sıcaklıklara doğru gidildikçe de taşıyıcı yoğunluğunun arttığı görülmüştür. Taşıyıcı mobilitesinin ise düşük sıcaklıklarda neredeyse sabit olduğu, belli sıcaklık değerinin üstünde ise sıcaklıkla ters orantılı bir şekilde düştüğü görülmüştür. Sinterflex seramik üzerinde elde ettiğimiz başarılı sonuçların ardından, projemizi bir adım daha ilerletip, ince film güneş hücresi teknolojisinde geniş bir kullanım alanına sahip olacağı düşünülen esnek alttaş olarak, Ti ve Mo folyolar üzerinde de çalışmalarımızı yaparak, esnek alttaşlar üzerinde de başarılı sonuçlar elde ettik. Elde edilen bu örnekleri, sonraki çalışmalarımızda modül haline getirmek için, üzerlerine sırasıyla CdS, Al-ZnO ve ZnO yarıiletken katmanlar kaplanması hedeflenmektedir. Böylelikle düşük maliyette olan CZTS bileşiğinin içindeki elementlerin doğada yeryüzü rezervi bakımından bol miktarda bulunması, diğer ince film güneş hücrelerine göre avantaj sağlamaktadır. Bu ise, hedeflemiş olduğumuz sonraki çalışmalarımızda modül haline getirilen güneş hücreleri fotovoltaik teknolojisinin uygulama alanlarının yaygınlaşmasına ve esnek alttaş yardımıyla kolay montaj yapılabilme gibi imkanlar sunması planlanmaktadır.

KAYNAKÇA

- AMAL M. I., Kim K. H., Structural and Optical Properties Sulfurized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films from Cu-Zn-Sn Alloy Precursors, *J. Mater. Sci: Mater Electron*, 24, 559-566, (2013)
- ARAKI H.^a, Kubo Y., Jimbo K., Maw W.S., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K., Takeuchi A., Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of co-electroplated Cu-Zn-Sn precursors, *Phys. Status. Solidi*, 6, 1266-1268 (2009^a)
- ARAKI H.^b, Kubo Y., Mikaduki A., Jimbo K., Maw W.S., Katagiri H., Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing electroplated precursors *Sol. Energy Mater Sol. Cells*, 93, 996-999 (2009^b)
- ARAKI H., Mikaduki A., Kubo Y., Sato T., Jimbo K., Maw W.S., Katagiri H., Yamazaki M., Oishi K., Takeuchi A., Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of stacked metallic layers, *Thin Solid Films*, 517, 1457-1460 (2008)
- AYGUN G., Cantas A., Simsek Y., Turan R., Effects of physical growth conditions on the structural and optical properties of sputtered grown thin HfO_2 films, *Thin Solid Films* 519, 5820-5825 (2011)
- CAO M., Shen Y. J., A mild solvothermal route to kesterite quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ nanoparticles, *Cryst. Growth*, 318, 1117-1120 (2011)
- CHEN S., Yang J., Gong X.G., Walsh A., Wei S., Intrinsic point defects and complexes in the quaternary kesterite semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Phys. Rev. B* 81, 24, 245204 (2010)
- CHENG A.J., Manno M., Khare A., Leighton C., Campbell S., Aydil E., Imaging and phase identification of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using confocal Raman spectroscopy, *Vac J., Sci. Technol. A Vac. Surf. Films*, 29, 051203, (2011)
- $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, (2012)
- DANILSON M., Altosaar M., Kauk M., Katerski A., Krustok J., Raudoja J., XPS study of CZTSSe monograin powders, *Thin Solid Films*, 519, 7407-7411, (2011)
- DAS S., Mandal K. C., Comparison of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film Properties Prepared by Thermal Evaporation of Elemental Metals and Binary Sulfide Sources, *Photovoltaic Specialists Conference(PVSC)*, (2012)
- GANCHEV M., Iljina J., Kaupmees L., Raadik T., Volobujeva O., Mere A., Altosaar M., Raudoja J., Mellikov E., Phase composition of selenized $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films determined by X-ray diffraction and Raman spectroscopy, *Thin Solid Films*, 519, 7394, (2011)
- HERGERT F., Hock R., Predicted formation reactions for the solid-state syntheses of the semiconductor materials Cu_2SnX_3 and $\text{Cu}_2\text{ZnSnX}_4$ ($X = \text{S}, \text{Se}$) starting from binary chalcogenides, *Thin Solid Films*, 515, 5953, (2007)

- HONDA J., Proceedings 17 17th International PVSEC 2007, 114.
- HUSSER P., Watt G., Kaizuka I., Proceedings 17 17th International PVSEC, 1110-1113, (2007)
- ITO K., Nakazawa T., Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers, 27, 2094 (1988)
- KATAGIRI H., Ishigaki N., Ishida T., Saito K., Characterization of Cu₂ZnSnS₄, Thin Films Prepared by Vapor Phase Sulfurization, Jpn, J. Appl. Phys., 40, 500-504 (2001)
- KATAGIRI H., Jimbo K., Maw W. S., Oishi K., Yamazaki M., Araki H., Takeuchi A., Development of CZTS-based thin film solar cells, Thin Solid Films 517, 2455–2460 (2009)
- KATAGIRI H., Jimbo K., Yamada S. Kamimura T. Maw, W. S., Fukano T., Ito, T., Motohiro T., Enhanced conversion efficiencies of Cu₂ZnSnS₄-based thin film solar cells by using preferential etching technique, Appl. Phys. Express, 1, 04120, (2008)
- KESSLER F., Herrman D., Powalla M., Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells, Thin Solid Films, 491-498, (2005)
- KHARE A., Himmetoglu B., Johnson M., Norris D.J, Cococcioni M., Aydil E.S., Calculation of the lattice dynamics and Raman spectra of copper zinc tin chalcogenides and comparison to experiments, Journal of Applied Physics, 111, 083707, (2012)
- KOMOTO K., Uchida H., Ito M., Kurokawa K., Inaba A., Estimation of Energy Payback Time and CO₂ Emission of Various Kinds of PV Systems Proceedings 23rd European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, 6DV.5.28, 3833-3835,(2008)
- MATTOX D.M., Atomistic film growth and resulting film properties: Residual film stress, Vacuum Tech. & Coating, 4, (2001)
- MOHOLKAR A.V., Shinde S.S., Babar A.R., Sim K., Kwon Y., Rajpure K.Y., Patil P.S., Bhosale C.H., Kim J.H., Development of CZTS thin films solar cells by pulsed laser deposition: Influence of pulse repetition rate, Solar Energy 85, 1354-1363, (2011)
- OLEKSEYUK I.D., Dudchak I.V., Piskach L.V., Phase equilibria in the Cu₂S–ZnS–SnS₂ system, Journal of Alloys and Compounds, 368 (1-2), 135–143 (2004)
- ORGASSA K., Schock H.W., Dale P.J., Colombara D., Peter L.M., Influence of heterointerfaces on the performance of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with CdS and In(OH_x,S_y) buffer layers Chem. Phys. Chem., 13 (12), 3035-3046 (2012)
- OSBORNE M. iSuppli makes major revision to forecasted PV installations: PV module glut declining, Suppli Corp., Kasim (2009)
- PATEL M., Mukhopadhyay I., Ray A., Structural, Optical and Electrical Properties of Spray-Deposited CZTS Thin Films Under a Non-Equilibrium Growth Condition, J. Phys. D: Appl. Phys., 45, 445103 (10), (2012)
- RAJESHMON V. G., Kartha C. S., Vijayakumar K. P., Sanjeeviraja C., Abe T., Kashiwaba Y.,

- Role of Precursor Solution in Controlling the Opto-Electronic Properties of Spray Pyrolysed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Films, *Solar Energy*, 85, 249-255, (2011)
- REDINGER A., Berg D.M., Dale P.J., Djemour R., Gutay L., Eisenbarth T., Valle N., Siebentritt S., Route Toward High-Efficiency Single-Phase $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ Thin-Film Solar Cells: Model Experiments and Literature Review, *IEEE J. Photovoltaics* 1, 200, (2011)
- REDINGER A., Siebentritt S., Coevaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films, *Appl. Phys. Lett.* 97, 092111, (2010)
- SARK W.G.J. H.M. , G. W. Brandsen, M. Fleuster, *Energy Policy*, 35, 3121-3125, (2007)
- SCHURR R., Hölzing A., Jost S., Hock R., Voss T., Schulze J., Kirbs A., Ennaoui A., Luxsteiner M., Weber A. Kötschau I., Schock H. W., The crystallisation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thinfilm solar cell absorbers from co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors, *Thin Solid Films*, 517, 2465-2468, (2009)
- SCRAGG J. J., Dale P. J. , Colombara D., Peter L. M., Thermodynamic Aspects of the Synthesis of Thin-Film Materials for Solar Cells *Chem. Phys. Chem.*, 13 (12), 3035-3046 (2012)
- SCRAGG J. J., Dale P. J., Peter L. M., Towards sustainable materials for solar energy conversion: Preparation and photoelectrochemical characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, *Electrochemistry Communications* 10, 4, 639–642, (2008)
- SCRAGG J. J., Ericson T., Kubart T., Edoff M., Platzer-Björkman C., Chemical insights into the instability of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films during annealing *Chem. Mater.*, 23, 4625-4633, (2011)
- SCRAGG J. J., Studies of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films prepared by sulphurisation of electrodeposited precursors, (Doktora Tezi), University of Bath Kimya Bölümü, Diss.2010
- SCRAGG J.J., Ericson T., Fontane X., Izquierdo-Roca V., Perez-Rodriguez A., Kubart T., Edoff M., and Platzer-Björkmann, Rapid annealing of reactively sputtered precursors for $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells, *Prog. in Photovoltaic: Research and Applications*, (2012)
- SHINDE N.M., Lokhande C.D., Kim J.H., Moon J.H., Low cost and large area novel chemical synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 235, 14–20 (2012)
- SIM K.U., Shin S.W., Moholkar A.V., Yun J.H., Moon J.H., Kim J.H., Effects of dopant (Al, Ga, and In) on the characteristics of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering system, *Curr. Appl. Phys.* 10, 463–467, (2010)
- SINTERFLEX, <http://www.kalesinterflex.com/>, (2013)
- SURYAWANSHI, M P; Agawane, G L; Bhosale, S M; Shin, S W; Patil, P S; Kim, J H; Moholkar, A V, CZTS based thin film solar cells: a status review, *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, 28, 1-2, 98-109(12), (2013)
- TANAKA T., Yoshida A., Saiki D., Saito K., Guo Q., Nishio M., Yamaguchi T., Influence of composition ratio on properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films fabricated by co-evaporation,

- Thin Solid Films, 518, 29–33, (2010)
- TODOROV T.K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Zhu Y., Mitzi D.B., Beyond 11% Efficiency: Characteristics of State-of-the-Art $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4(\text{S,Se})_4$ Solar Cells Adv. Energy Mater., 3, 34-38, (2013)
- TUNA O., Selamet Y., Aygun G., Ozyuzer L., High quality ITO thin films grown by dc and rf sputtering without oxygen, J. Phys. D: Appl. Phys. 43, 055402 (2010)
- VOLOBUJEVA O., Raudoja J., Mellikov E., Grossberg M., Bereznev S., Traksmaa R., $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by selenization of Sn-Zn-Cu sequential films, J. Phys. Chem. Solids, 70, 567, (2009)
- WALSH A., Chen S., Wei S., Gong X., Kesterite Thin-Film Solar Cells: Advances in Materials Modelling of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, Adv. Energy Mater., 2, 400–409 (2012)
- WANG H., Progress in Thin Film Solar Cells Based on $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, International Journal of Photoenergy, 10.1155, 801292, (2011)
- WANG K., Shin B., Reuter K.B., Todorov T., Mitzi D.B., Guha S., Structural and elemental characterization of high efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ solar cells Appl. Phys. Lett., 98, 051912, (2011)
- WANGPERAWONG A., King J. S., Herron S. M., Tran B. P., Pangan-Okimoto K., Bent S. F., Aqueous bath process for deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ photovoltaic absorbers, Thin Solid Films, 519, 2488-2492, (2011)
- WORTMANN D., Proceedings 17th International PVSEC 2007, 120
- ZHANG W. F., He Y. L., Zhang M. S., Yin Z., Chen Q., Raman scattering study on anatase TiO_2 nanocrystals, J. Phys. D: Appl. Phys. 33, 912–916, (2000)
- ZHANG X., Shi X., Ye W., Ma C., Wang C., Electrochemical deposition of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films as potential solar cell material, Appl. Phys. A, 94-381, (2009).

Fabrication Process of CZTS Absorber Layer on Mo Coated SLG for Solar Cells

M.A. Olgar^{a,*}, S. Yazici^b, M.D. Yaman^b, M. Kurt^b, A. Cantas^b, G. Aygun^b, E. Yanmaz^a,
L. Ozyuzer^b

^a*Department of Physics, Karadeniz Technical University, Merkez, 61080, Trabzon, Turkey*

^b*Department of Physics, Izmir Institute of Technology, Urla, 35430, Izmir, Turkey*

*Corresponding author

E-mail address: maliolgar@ktu.edu.tr

Phone: +90-462-3774194, Fax: +90-462-3253195

[keywords] Thin film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film, Sulfurization, DC magnetron sputtering.

The thin film solar cell technologies receive increasing interest from the photovoltaic industry because of their potential producing low cost electricity compared to wafer based crystalline Si technologies. Although CIS and CIGS such some important absorber layers and have maximum efficiencies approaching %20 [1], they contain rare and expensive materials like In, Ga, Te and also include toxic elements like Cd and Se that represent disadvantages. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) can be good choice for new absorber layer in terms of presenting absorption coefficient over 10^4 cm^{-1} and band gap energy near 1.45 eV [2]. Unlike the others, CZTS thin films are one of the most viable materials which contain earth abundant elements for low cost and less toxic elements for the environment. In this study, we fabricate CZTS absorber layer with dc magnetron sputtering in-situ growth by two steps. The first step is sequential metallic precursor deposition layer by layer on Mo coated soda lime glass (SLG). We optimize the order and thickness of each layer, Cu, Zn and Sn. These layers are then heated up in a Sulphur (S) + Argon (Ar) atmosphere. Then we find the optimum method and temperature for sulfurization process. The details of the fabrication process will be discussed.

*This research is partially supported by TUBİTAK project with number 112T068.

References

- [1] I. Repins et al., Prog. in Photovolt.: Research and Applications 16, 235–239 (2008).
- [2] J.M. Raulot et al., J Phys Chem Solids 66, 2019–2023 (2005).
- [3] H. Araki et al., Thin Solid Films 517, 1457-1460 (2008).

Bilayer Mo Film Deposited by DC Magnetron Sputtering as Back Contact for Thin Film Photovoltaics

M. Kurt*, S. Yazici, A. Cantas, H. Koseoglu, L. Ozyuzer, G. Aygun

Department of Physics, Izmir Institute of Technology, Urla, 35430, Izmir, Turkey

*Corresponding author

E-mail address: metinkurt@iyte.edu.tr

Due to the increasing shortage of natural source and costs of materials and electricity, it is inevitable transition to renewable energy to satisfy the global energy demand. Nowadays, the photovoltaic cell is the most popular and promising segment of renewable energy. Thin film solar cells such as CuInSe₂ (CIS), Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) and CdTe are commercially available and will dominate the market soon. Molybdenum back contact is preferred for these solar cells. Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film solar cells are novel and has great potential because of earth abundant material usage. There are many candidate materials, such as W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn have been examined for optimum back contact material for CIS, CIGS and CdTe. Molybdenum is the most commonly used one since it has lower resistivity, relative stability during the growth of thin film solar cell at the high temperature and it supplies the graceful adhesion between the soda lime glass and the absorber layer [1]. On the other hand, it is not verified which material is most suitable for CZTS as a back contact. In this study, we optimized the deposition parameters of the bilayer Mo back contact with dc magnetron sputtering [2]. We grow bilayer Mo thin film as a back contact owing to the fact that the bottom layer was formed at the higher working pressure to achieve a better adhesion and the top layer was deposited at the lower working pressure to get a lower resistivity. After the deposition process, we measured the structural and electrical properties of back contacts. The resistivity, sheet resistance, thickness and adhesion tests were done. The optimal properties for good back contact to CZTS will be discussed in detail.

*This research is partially supported by TUBİTAK project with number 112T068.

[keywords] Thin film solar cells, Molybdenum film, DC magnetron sputtering, Back contact.

References

- [1] S. J. Kwon et al. Applied Surface Science 257 (2011) 9682.
- [2] O. Tuna et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 055402.

Characterization of Quaternary Compound of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Thin Film as a Photo-Absorbing Layer by XPS and RAMAN Scattering for Solar Cells

A. Cantas^a, S. Yazici^a, M. A. Olgar^b, M. Kurt^a, G. Aygun^a, E. Tarhan^a, E. Yanmaz^b, L. Ozyuzer^a

^a Department of Physics, Izmir Institute of Technology, Urla, 35430, Izmir, Turkey

^b Department of Physics, Karadeniz Technical University, Merkez, 61080, Trabzon, Turkey

*Corresponding author

E-mail address: aytencantas@iyte.edu.tr

Phone: +90-232-7507683, Fax: +90-232-7507600

[keywords] Thin film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film, Sputtering, XPS, Raman.

For thin film solar cell applications, having the direct energy band gap of 1.4-1.5 eV, a large optical absorption coefficient above 10^4 cm^{-1} and p-type conductivity, quaternary compound of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is one of the most promising candidates among the possible photo-absorbing materials [1]. Also it is well known that CZTS is one of the appropriate photovoltaic materials not only being low-cost solar cell but also consisting of earth-abundant elements [2]. In this study, CZTS films were grown on Ti and Mo backcontact coated SLG substrate by dc magnetron sputtering technique. Sn/Zn/Cu layers were sputtered and these deposited stacks were transformed into CZTS films by sulfurization. The transformed CZTS films were characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (Specs) and Confocal Raman scattering (Scientific Instruments) measurements. The focus of this study is being on secondary phases, CZTS surface composition and native oxidation for future development of solar cell. XPS survey spectrum of CZTS verified the existence of Cu, Zn, Sn, S, and C. The detailed scanning Cu 2p, Zn 2p, Sn 3d, S 2p were also obtained. The Raman analysis includes possible CZTS peaks at 338 cm^{-1} , 287 cm^{-1} and 252 cm^{-1} [3]. In addition, it is evident that there is additional peak related to the presence of other compound of SnS 190 cm^{-1} .

In summary, we have shown that our CZTS films prepared with dc magnetron sputtering technique presented majority CZTS phase and some secondary phases. The optimization of film stoichiometry and sulfurization process are in progress.

This study was partially supported by TUBITAK project 112T068.

References

- 1) M. Danilson, M. Altosaar, M. Kauk, A. Katerski, J. Krustok, J. Raudoja. XPS study of CZTSSe monograin powders, *Thin Solid Films*, 519, 2011, 7407–7411.
- 2) M. Bar, B.-A. Schubert, B. Marsen, R.G. Wilks, M. Blum, S. Krauseand, S. Pookpanratana, Y. Zhang, T. Unold, W. Yang, L. Weinhardt, C. Heske, H.-W. Schock. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin-film solar cell absorbers illuminated by soft x-rays, *Journal of Materials Research Society*, 27, 8, 2012, 1097-1104.
- 3) Hyesun. Yoo, JunHo. Kim. Comparative study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ film growth, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 95, 2011, 239–244.

Deposition and Sulfurization Processes of CZTS Absorber Layer on Ti and Mo Coated SLG for Solar Cells

M.A. Olgar^{a,*}, H. Saglam^b, S. Yazici^b, A. Cantas^b, M. Kurt^b, G. Aygun^b, E. Yanmaz^a, L. Ozyuzer^b

^aDepartment of Physics, Karadeniz Technical University, Merkez, 61080, Trabzon, Turkey

^b Department of Physics, Izmir Institute of Technology, Urla, 35430, Izmir, Turkey

*Corresponding author

E-mail address: maliolgar@ktu.edu.tr

Phone: +90-462-3774194, Fax: +90-462-3253195

[keywords] Thin film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film, Sulfurization, DC magnetron sputtering.

The thin film solar cell technologies receive increasing interest from the photovoltaic industry because of their potential producing low cost electricity compared to wafer based crystalline Si technologies. Although CIS and CIGS such some important absorber layers and have maximum efficiencies approaching %20 [1], they contain rare and expensive materials like In, Ga, Te and also include toxic elements like Cd and Se that represent disadvantages. $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) can be good choice for new absorber layer in terms of presenting absorption coefficient over 10^4 cm^{-1} and band gap energy near 1.45 eV [2]. Unlike the others, CZTS thin films are one of the most viable materials which contain earth abundant elements for low cost and less toxic elements for the environment. In this study, we fabricate CZTS absorber layer with dc magnetron sputtering in-situ growth by two steps. The first step is sequential metallic precursor deposition layer by layer on Mo and Ti coated soda lime glass (SLG). We optimize the order and thickness of each layer, Cu, Zn and Sn. Due to the matching thermal expansion coefficient of titanium with CZTS, we deposited Ti on SLG substrate as a back contact layer. By this way, we can compare advantages and disadvantages of the new back contact Ti and traditional back contact Mo. These layers are then heated up in a Sulphur (S) + Argon (Ar) atmosphere. Then we find the optimum method and temperature for sulfurization process. The details of the fabrication process will be discussed.

*This research is partially supported by TUBİTAK project with number 112T068.

References

- [1] I. Repins et al., Prog. in Photovolt.: Research and Applications 16, 235–239 (2008).
- [2] J.M. Raulot et al., J Phys Chem Solids 66, 2019–2023 (2005).
- [3] H. Araki et al., Thin Solid Films 517, 1457-1460 (2008).

Raman Spectroscopy, XRD and XRF Studies of Sequentially Sputtered CZTS Absorber Layers in PV Technologies

S. Yazici^{1,*}, M. A. Olgar², A. Cantas¹, M. Kurt¹, G. Aygun¹,
E. Tarhan¹, L. Ozyuzer¹

¹Physics Department, Izmir Institute of Technology Urla-Izmir 35430 Turkey

²Physics Department, Karadeniz Technical University

*sebnemyazici@iyte.edu.tr

In photovoltaic (PV) technologies, copper zinc tin sulfide abbreviated to CZTS is a relatively new quaternary p-type semiconducting compound that considered to be substitute for other chalcogenide-based solar cells Cu(In, Ga)(S, Se)₂ (CIGS), (CIS) and CdTe. Despite the higher conversion efficiencies of these compounds, restrictions on heavy metal usage for Cd and limited source and high cost of In and Ga, restrict the production capacity of existing chalcogenide-based technologies. CZTS consists of earth-abundant, low cost and environmentally friendly elements. CZTS has similar electrical and optical features and alike crystal structure with CIGS which makes it promising candidate for PV systems. There are several vacuum-based or nonvacuum deposition methods for CZTS thin films in literature [1, 2]. In the first part of our study, we deposited Sn, Zn, Cu layers by sequential sputtering in two different stacking orders as Sn/Zn/Cu/Mo/glass and Cu/Sn/Zn/Mo/glass. The absorber layer deposited on Mo-coated substrate to get electrical contact. The sulfurisation reaction, formation of CZTS and second phases are studied by XRD, XRF and Raman spectroscopy as a function of temperature and compositional modification of layers. Since S is introduced by reaction with the precursor, the amount that is incorporated depends on the amount of the metal elements [3]. XRF analysis was done to obtain composition ratios of Cu:Sn:Zn in CZTS. X-ray diffraction indicates a phase with confidence, but the presence of coexisting second phases with similar symmetry and lattice parameters with pure CZTS. Means, it is impossible to examine structure via XRD characterization solely. A way to distinguish CZTS from some of the possible secondary phases is the Raman spectroscopy. Secondary phases should be avoided, especially those with smaller band gaps (conductive phases) than the absorber layer, which cause reduction in the open circuit voltage of the device and create shorting pathways through the absorber layer. Therefore it is better to obtain optimum parameters for absorber layer primarily, and then design the rest of the device. In the light of the XRD, XRF and Raman spectroscopy analysis we may put forward an idea to obtain preferable kesterite CZTS structure.

[CZTS, Raman Spectroscopy, sequential sputtering, XRD]

*This work is partially supported by TUBITAK (Scientific and Research Council of Turkey) project number 112T068

References

- [1] H. Katagiri, K. Jimbo, W. S. Maw, K. Oishi, M. Yamazaki, H. Araki, A. Takeuchi, *Thin Solid Films* 517 (2009) 2455–2460
- [2] G. Zoppi, I. Forbes, R.W. Miles, P.J. Dale, J.J. Scragg, L.M. Peter, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* 17 (2009) 315-319
- [3] J. J. Scragg, *Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulfurisation of electrodeposited precursors*, Springer 2010

Bilayer Mo, W and Ti Film Deposited by DC Magnetron Sputtering as Back Contact for Thin Film Photovoltaics

M. Kurt^{*}, S. Yazici, A. Cantas, H. Koseoglu, L. Ozyuzer, G. Aygun

Department of Physics, Izmir Institute of Technology, Urla, 35430, Izmir, Turkey

*Corresponding author

E-mail address: metinkurt@iyte.edu.tr

[keywords] Thin film solar cells, Molybdenum film, Tungsten film, Titanium film, DC magnetron sputtering, Back contact.

Due to the increasing shortage of natural source and costs of materials and electricity, it is inevitable transition to renewable energy to satisfy the global energy demand. Nowadays, the photovoltaic cell is the most popular and promising segment of renewable energy. Thin film solar cells such as CuInSe₂ (CIS), Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) and CdTe are commercially available and will dominate the market soon. Molybdenum back contact is preferred for these solar cells. Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) thin film solar cells are novel and has potential because of earth abundant material usage. There are many candidate materials, such as W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn have been examined for optimum back contact material for CIS, CIGS and CdTe. Molybdenum is the most commonly used one since it has lower resistivity, relative stability during the growth of thin film solar cell at the high temperature and it supplies the graceful adhesion between the soda lime glass and the absorber layer [1]. On the other hand, it is not clear which material is suitable for CZTS as a back contact. In this study, we optimized the deposition parameters of the bilayer Mo, W and Ti back contacts with dc magnetron sputtering [2]. We covered bilayer Mo thin film as a back contact owing to the fact that the bottom layer was formed at the higher working pressure to achieve a better adhesion and the top layer was deposited at the lower working pressure to get a lower resistivity [1]. After the deposition process, we measured the structural and electrical properties of back contacts. The resistivity, sheet resistance, thickness and adhesion tests were done. The optimal properties for good back contact to CZTS will be discussed in details.

*This research is partially supported by TUBİTAK project with number 112T068.

References

- [1] S. J. Kwon et al. Applied Surface Science 257 (2011) 9682.
- [2] O. Tuna et al. J. Phys. D: Appl. Phys. 43 (2010) 055402.

Investigations of CZTS Absorber Layer on Metallic Flexible Substrates for Thin Film Solar Cell Applications

Sebnem Yazici^{1*}, Mehmet Ali Olgar², Metin Kurt¹, F. Gulsah Akca¹, Enver Tarhan¹, Gulnur Aygun¹, Ekrem Yanmaz²,
Lutfi Ozyuzer¹

¹ Department of Physics, Izmir Institute of Technology Urla-Izmir 35430 Turkey
² Department of Physics, Karadeniz Technical University, Trabzon-Turkey

Abstract— Thin film solar cell technology is a breakthrough in photovoltaic (PV) industry to produce low-cost electric power. Chalcopyrite based ternary and quaternary semiconducting compounds Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS,CIS), CdTe and Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) attracting considerable interest from thin film PV industry during the past decade. Among them polycrystalline kesterite structure CZTS is a p-type semiconducting compound which is newly investigated for the purpose of to being used as an absorber layer in thin film solar cell technology. That compound revealed as a promising candidate in PV technology since it consist of abundant, cheap and nature friendly elements in contrast to CIGS, CIS and CdTe.

Currently, Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS) based chalcopyrite thin film absorber layers on glass or flexible substrates yields conversion efficiencies ~20% in laboratory scale [1] and 13.4% for large area large-scale manufacturing [2]. Even though CIGS based thin film solar cells exhibit good efficiency, scarcity of the constituent elements in these compounds make fabrication of these PV modules highly priced. Not only high cost also toxic constituent elements in CIGS put limits in the manufacturing of these chalcopyrite thin film solar cells. Cheaper and handy PV systems are needed to promote utilization of green energy. Therefore, research and development efforts shifted to CZTS semiconducting compound which is totally consists of abundant and nontoxic elements.

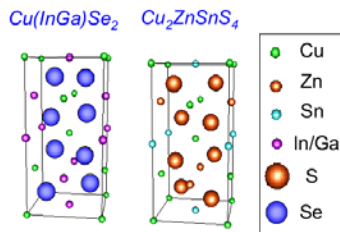


Figure-1: Crystal structure similarity of CIGS and CZTS

Substrate material, which absorber layer coated on it, should be nonreactive and resistant to the mechanical effects through producing. Furthermore, its thermal expansion should be similar to the adjacent p-type semiconducting layer. Molybdenum is the preferred element that is used as back contact layer [3]. However, lately resultant studies revealed that Mo back contact has detrimental effects in CZTS solar cells [4]. Some other transition elements in the periodic table are strong candidates to replace Mo back contact since they have suitable physical constants. Moreover, most of them are lower cost elements compare to Mo. Additionally, flexible substrates enable us easy construction and widespread employment. These are the reasons why we used flexible metal foils as the substrate material.

We used metallic Cu, Zn and Sn targets. Cu/Sn/Zn layers are sequentially deposited on the metallic foils via dc-magnetron sputtering. The second stage is the sulfurization of these metallic precursors in the Argon (Ar) atmosphere above 500 °C by using sulphur powder. Structural characterizations of our samples were done through Raman Spectroscopy, XRD, EDS analysis. The sulfurization reaction, formation of CZTS and secondary phases are studied as a function of

temperature and compositional modification of layers. Applied physical conditions must be well controlled through the film growth processing steps in order to improve the growfilm's physical properties [5]. Then we find the optimum method and temperature for sulfurization process. The details of the fabrication process will be discussed.

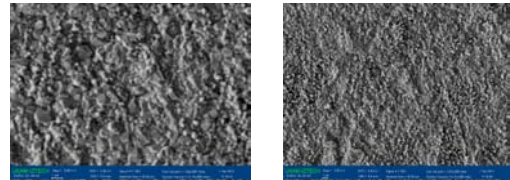


Figure-2: SEM image of CZTS on metallic foil. (a) Mag: 5.00 KX, (b) Mag: 2.50KX

EDS measurements revealed that, atomic weight ratios of the elements showed Cu and Zn deficiency. To obtain high efficient CZTS solar cells it is necessary to have Cu-poor Zn-rich compounds [6]. Surface morphology was determined by SEM analysis images of the films indicates dense and homogeneous structure (figure 2). The XRD profiles showed major peaks attributed to kesterite structure of CZTS. The diffraction peaks from (112), (220), (312) and (101) planes were observed clearly in all samples. However, the presences of the coexisting secondary phases have similar symmetry and lattice parameters with pure CZTS. Means, it is impossible to examine structure via XRD characterization solely. The Raman analysis includes CZTS peaks at wavelengths refer to CZTS kesterite structure. We obtained Raman peaks at 336, 288, 252, 368 cm⁻¹, which corresponds to CZTS kesterite structure vibration modes. We investigated the electrical properties (majority charge carrier type, mobility and carrier concentration) of the samples through Hall-effect measurement. In this way, it was concluded that, we obtained p-type CZTS semiconductor.

***This research is partially supported by TUBİTAK (The Scientific and Technological Research Council of Turkey) project with number 112T068.**

*Corresponding author: [*sebnemyazici@iyte.edu.tr](mailto:sebnemyazici@iyte.edu.tr)

- [1] I. Repins *et al.*, Prog. Photovoltaics 16, 235 (2008)
- [2] M. A. Green *et al.*, Prog. Photovoltaics 16, 61 (2008)
- [3] S. J. Kwon *et al.*, Applied Surface Science 257, 9682, (2011)
- [4] J. J. Scragg *et al.*, Thin-Film Solar Cells, Am. Chem. Soc., 134, 19330, (2012)
- [5] G. Aygun *et al.*, Thin Solid Films, 519, 5820, (2011)
- [6] H. Katagiri *et al.*, Thin Solid Films, 517, 2455, (2009)

FABRICATION OF CZTS ON METALLIC FLEXIBLE SUBSTRATES FOR THIN FILM SOLAR CELL APPLICATIONS

M.A. Olgar¹, S. Yazici², M. Kurt², G. Aygun², E. Yanmaz¹, L. Ozyuzer²

¹Department of Physics, Karadeniz Technical University
Merkez/Trabzon, TURKEY

² Department of Physics, Izmir Institute of Technology
Urla/Izmir, TURKEY

1) Context / Study motivation

Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) is considered to be a substitute for other chalcogenide-based solar cells Cu(In,Ga)(S,Se)₂ (CIGS), (CIS) and CdTe. Despite the higher conversion efficiencies of these compounds, restrictions on heavy metal usage for Cd and limited source and high cost of In and Ga, restrict the production capacity of these thin film solar cells. CZTS is a p-type quaternary semiconducting compound which newly used in thin film photovoltaic technology. CZTS has band gap energy around 1.4-1.5 eV, and has large absorption coefficient $\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$ [1]. CZTS which has similar electrical and optical characteristics with high efficient CIGS consists of earth-abundant, low cost and environmentally friendly elements. These favorable features makes CZTS promising candidate to use in PV systems. Molybdenum is the preferred element that is used as back contact layer since it has lower resistivity, relative stability during the growth at the high temperature and it supplies the graceful adhesion between the soda lime glass and the absorber layer [2]. However, lately resultant studies revealed that Mo back contact has detrimental effects in CZTS, solar cells [3]. Aluminum, chromium or titanium are transition elements in the periodic table and strong candidate to replace Mo back contact since they have suitable thermal expansion coefficient, work function and high corrosion resistance. Moreover, these elements are low cost elements compare to Mo. Additionally; flexible substrates enable easy construction and widespread employment.

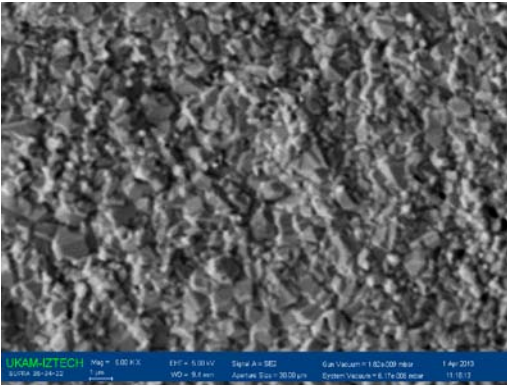
2) Description of approach and techniques

We used two-stage process. Cu/Sn/Zn layers growth on metallic foils by dc magnetron sputtering. In the second stage, these metallic precursors are sulfurized in the Argon (Ar) atmosphere, above 500 °C by using sulfur powder. Structural characterizations of our samples were done through Raman Spectroscopy, XRD, EDX analysis. The sulfurization reaction, formation of CZTS and second phases are studied as a function of temperature and compositional modification of layers. Then we find the optimum method and temperature for sulfurization process.

3) Results / Conclusions / Perspectives

The XRD profiles of our samples reveal major peaks attribute to kesterite structure of CZTS. The diffraction peaks from (112), (220), (312) and (101) planes were observed clearly and indexed by CZTS standard XRD patterns (JCPDS 26-0575). The Raman analysis includes possible CZTS peaks at 368, 336, 287 and 252 cm⁻¹. Atomic weight ratios of the elements showed Cu and Zn deficiency. Surface morphology was determined by SEM analysis images of the films indicates dense and homogeneous structure.

(a)



(b)

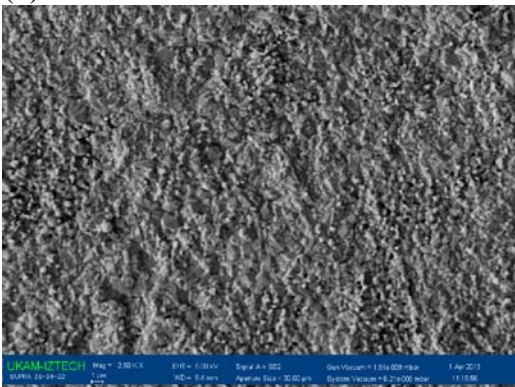


Figure 1: SEM image of CZTS on metallic foil.
(a) Mag: 5.00 kX, (b) Mag: 2.50 kX.

REFERENCES:

- [1] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by Sulfurization of E-B evaporated precursors, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 49, pp. 407-414, 1997.
- [2] S. J. Kwon, Z. Li, E. Cho, Molybdenum thin film deposited by in-line DC magnetron sputtering as a back contact for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells *Applied Surface Science* 257, pp. 9682-9688, 2011

- rkman, A Detrimental Reaction at the Molybdenum Back Contact in $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ Thin-Film Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, pp. 19330–19333, 2012

** This research is partially supported by TUBITAK (Scientific and Technical Research Council of Turkey) project number 112T068.*

Growth and Structure Characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ for Thin Film Solar Cells Applications

Fatime Gulsah Akca^{1*}, Sebnem Yazici¹, Mehmet Ali Olgar², Ayten Cantas¹, Metin Kurt¹, Ekrem Yanmaz², Gulnur Aygun¹, Lutfi Ozyuzer¹

¹Physics Department, Izmir Institute of Technology Urla-Izmir 35430 Turkey

²Physics Department, Karadeniz Technical University

*fatimekucukler@iyte.edu.tr

sebnemyazici@iyte.edu.tr, maliolgar@ktu.edu.tr, aytencantas@iyte.edu.tr,

metinkurt@iyte.edu.tr, yanmaz@ktu.edu.tr, gulnuraygun@iyte.edu.tr, lutfiozyuzer@iyte.edu.tr

Among the other thin film solar cells $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS), which is p-type intrinsic semiconductor compound, is very promising material for solar cell applications since it has many beneficial advantages such as it contains earth abundant materials. Kesterite crystal structured CZTS's band gap energy is approximately 1.5 eV and its absorption coefficient is above 10^4 cm^{-1} in the visible range of the spectrum [1, 2]. Although the Cu (In, Ga) Se_2 (CIGS) thin film solar cell has reached the maximum efficiency of nearly 20% [3], they contain rare and expensive materials like In, Ga, Te and also include toxic elements like Cd and Se that represent disadvantages. In the first part of our study, we deposited Cu, Zn, Sn layers by dc magnetron sputtering sequentially. Then in the second stage, these metallic precursors sulfurized in the Argon (Ar) atmosphere over 500°C with sulphur powder. Structural characterizations of our samples were done by using Raman Spectroscopy, XRD (X-Ray Diffraction), EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy). In XRD analysis (112), (204), (200), (312) / (116) peaks corresponds to CZTS kesterite structure. However, ZnS and Cu_3SnS_4 second phases which may occur during the formation of CZTS, have diffraction peaks nearly at the same angles with $2\theta = 28.45^\circ$ which refers to (112) plane for CZTS kesterite structure. Therefore, only XRD analysis is not sufficient for structure analysis. The Raman analysis, which is known as fingerprint analysis of molecules is more precise analysis for kesterite structure. In order to obtain kesterite CZTS structure the peaks at $331\text{-}338\text{cm}^{-1}$, 288 cm^{-1} , 251 cm^{-1} , 372 cm^{-1} should be seen in Raman analysis. We used Ti coated sinterflex ceramics as substrate. There are many candidate materials, such as W, Mo, Cr, Ta, Nb, V, Ti, Mn have been examined for optimum back contact material for CIS, CIGS and CdTe. Molybdenum is the most commonly used one since it has lower resistivity, relative stability during the growth of thin film solar cell at the high temperature and it supplies the graceful adhesion between the soda lime glass and the absorber layer [4]. On the other hand, it is not clear which material is suitable for CZTS as a back contact. In this study, we optimized the deposition parameters of the bilayer Mo, W and Ti back contacts with dc magnetron sputtering. The optimal properties for good back contact to CZTS will be discussed in details.

*This research is partially supported by TUBİTAK (The Scientific and Technological Research Council of Turkey) project with number 112T068.

References;

- [1] H. Katagiri, M. Nishimura, T. Onozawa, S. Maruyama, M. Fujita, T. Segal, T. Watanabe, PCC-Nagaoka'97, IEEE, 1997, p. 1003.
- [2] P.A. Fernandes, P.M.P. Salomé, A.F. da Cunha, Phys. Status Solidi C 7 (3–4) (2010) 901.
- [3] I. Repins et al., Prog. in Photovolt.: Research and Applications 16, 235–239 (2008)
- [4] S. J. Kwon et al. Applied Surface Science 257 (2011) 9682

Temperature Dependence of Electrical Properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ Absorber Layer for Thin Film Solar Cells

Fatime Gulsah Akca^{1*}, Mehmet Ali Olgar², Sebnem Yazici¹,
Gulnur Aygun¹, Ekrem Yanmaz², Lutfi Ozyuzer¹

¹ Department of Physics, Izmir Institute of Technology Urla, Izmir 35430, Turkey

² Department of Physics, Karadeniz Technical University, Trabzon 61080, Turkey

[*fatimekucukler@iyte.edu.tr](mailto:fatimekucukler@iyte.edu.tr)

Keywords: Thin film solar cells, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin film, Sputtering, Electrical characterization

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) is p-type intrinsic semiconductor compound that has preferential physical properties like; ~ 1.5 eV band gap energy and $\geq 10^4$ cm^{-1} absorption coefficient in the visible range of spectrum [1,2]. CZTS absorber layer attracts so much attention in photovoltaic industry since it contains earth abundant, low cost and non-toxic elements contrary to other chalcogenide based solar cells such as CuIn(Ga)(S,Se)_2 (CIGS) and CdTe. According to Shockley–Queisser theoretical calculations, 30-32% conversion efficiency is expected from CZTS solar cells [3]. Although, CZTS studies have been newly started yet, recently 11.1% efficiency has been achieved [4]. It means that more research is needed to be done in this newly explored to improve the efficiency of this semiconductor compound. In this study, CZTS absorber thin film layers were grown on soda lime glass substrates (SLG) by sulfurization of the metallic precursors that were sputtered in the multi target sputtering system from Cu, Zn, Sn targets. Rather than structural characterizations that were done by Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD) and Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) analysis which were done in our previous studies, this study mostly focused on temperature dependence of electrical properties of CZTS semiconductor compound. For this reason, four point probe and Van der Pauw techniques used to measure electrical properties such as sheet resistance, resistivity, carrier concentration and mobility of the CZTS semiconducting compounds. Electrical characterization of CZTS demonstrated p-type semiconducting material behaviour and the resistivity of the films were found between 0.1-1.89 $\Omega\cdot\text{cm}$ values at room temperature. Temperature dependence of resistivity, carrier concentration and mobility will be discussed.

**This research is partially supported by TUBITAK project with number 112T068*

References:

- [1] H. Katagiri, et al., PCC-Nagaoka'97, IEEE, 1003 (1997)
- [2] P. A. Fernandes, et al., Phys. Status Solidi C 7, **901**, 3 (2010)
- [3] W. Shockley, H.J. Queisser, J Appl Phys, **510**, 32 (1961)
- [4] T. Todorov et al., Adv. Energy Mater, **34-38**, 3 (2012)

Growth of Cu₂ZnSnS₄ Compound Semiconductor Material on Metallic Flexible Substrates for Photovoltaic Applications

Mehmet Ali Olgar^{1*}, Sebnem Yazici², Fatime Gulsah Akca², Metin Kurt², Ayten Cantas²,
Gulnur Aygun², Ekrem Yanmaz¹, Lutfi Ozyuzer²

¹Department of Physics, Karadeniz Technical University, Trabzon 61080, Turkey

²Department of Physics, Izmir Institute of Technology Urla-Izmir 35430, Turkey

*maliolgar@ktu.edu.tr

Keywords: Cu₂ZnSnS₄ (CZTS), thin film solar cells, sputtering, flexible substrates

Chalcogenide-based solar cells such as CIGS, CdTe despite the high conversion efficiencies, the restrictions on heavy metal usage for Cd and limited source and high cost of In and Ga, restrict the production capacity of these thin film solar cells. CZTS has high band-gap energy around 1.5 eV, high absorption coefficient ($\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [1], and contain non-toxic, abundant and cheap elements. Molybdenum (Mo) is the preferred element that is used as back contact layer [2]. However, lately resultant studies revealed that Mo back contact has detrimental effects in CZTS solar cells [3]. Some other transition elements are strong candidates to replace Mo back contact since they have suitable thermal expansion coefficient, work function and high corrosion resistance. Additionally, flexible substrates enable us easy construction and widespread employment. We used two stage methods to growth CZTS semiconducting thin film. Firstly, Cu/Sn/Zn layers are sequentially deposited via dc-magnetron sputtering. Then, this metallic precursor sulfurized in Argon (Ar) atmosphere above 500 °C by using sulphur powder. Structural characterizations were done by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. EDX measurements revealed chemical characterization of the samples. Surface morphology was determined by SEM analysis. The diffraction peaks from (112), (220), (312) and (101) planes were observed clearly in XRD patterns. We obtained Raman peaks at 336, 288, 252, 368 cm^{-1} , which corresponds to CZTS kesterite structure vibration modes. The compounding elements and second phase formation were investigated by using XPS instrument.

**This research is partially supported by TUBİTAK project with number 112T068.*

REFERENCES:

- [1] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Solar Energy Materials and Solar Cells, 49, pp. 407-414, 1997.
- [2] S. J. Kwon, Z. Li, E. Cho, Applied Surface Science 257, pp. 9682-9688, 2011
- [3] J. J. Scragg, J. T. Watjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart and C. Platzer-Björkman, Am. Chem. Soc., 134, pp. 19330–19333, 2012

New Routes to Fabrication of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) on Lightweight, Durable and Cost Effective Substrates for Photovoltaic Applications

Mehmet Ali Olgar¹, Sebnem Yazici², Fatime Gulsah Akca², Metin Kurt², Ayten Cantas²,
Gulnur Aygun², Ekrem Yanmaz¹, Lutfi Ozyuzer²

¹Department of Physics, Karadeniz Technical University, Trabzon 61080, Turkey

²Department of Physics, Izmir Institute of Technology Urla-Izmir 35430, Turkey
maliolgar@ktu.edu.tr

Chalcogenide-based solar cells such as CIGS, CdTe despite the high conversion efficiencies, the restrictions on heavy metal usage for Cd and limited source and high cost of In and Ga, restrict the production capacity of these thin film solar cells. CZTS has high band-gap energy around 1.5 eV, high absorption coefficient ($\geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$) [1], and contain non-toxic, abundant and cheap elements. Molybdenum (Mo) is the preferred element that is used as back contact layer [2]. However, lately resultant studies revealed that Mo back contact has detrimental effects in CZTS solar cells [3]. Some other transition elements are strong candidates to replace Mo back contact since they have suitable thermal expansion coefficient, work function and high corrosion resistance. Additionally, flexible substrates enable us easy construction and widespread employment. We used two stage methods to growth CZTS semiconducting thin film. Firstly, Cu/Sn/Zn layers are sequentially deposited via dc- magnetron sputtering. Then, this metallic precursor sulfurized in Argon (Ar) atmosphere above 500 °C by using sulphur powder. Structural characterizations were done by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS), X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. EDX measurements revealed chemical characterization of the samples. Surface morphology was determined by SEM analysis. The diffraction peaks from (112), (220), (312) and (101) planes were observed clearly in XRD patterns. We obtained Raman peaks at 336, 288, 252, 368 cm^{-1} , which corresponds to CZTS kesterite structure vibration modes. SEM images displayed the CZTS film has homogenous, dense and compact surface structure. The compounding elements and second phase formation were investigated by using XPS instrument. Also, electrical and hall measurements indicated p-type semiconducting material behaviour.

**This research is partially supported by TUBİTAK project with number 112T068.*

[1] H. Katagiri, N. Sasaguchi, S. Hando, S. Hoshino, J. Ohashi, T. Yokota, Solar Energy Materials and Solar Cells, 49, pp. 407-414, 1997.

[2] S. J. Kwon, Z. Li, E. Cho, Applied Surface Science 257, pp. 9682-9688, 2011

[3] J. J. Scragg, J. T. Watjen, M. Edoff, T. Ericson, T. Kubart and C. Platzer-Björkman, Am. Chem. Soc., 134, pp. 19330–19333, 2012

TÜBİTAK
PROJE ÖZET BİLGİ FORMU

Proje No: 112T068
Proje Başlığı: İnce Film Güneş Pilleri için Titanyum Üzerine Mıknatıssal Saçtırma Tekniğiyle Üretilmiş Cu_2ZnSnS_4 Yarıiletkeni
Proje Yürütücüsü ve Araştırmacılar: Doç. Dr. Gülnur AYGÜN ÖZYÜZER Prof. Dr. Ekrem YANMAZ Şebnem YAZICI Mehmet Ali OLĞAR Fatime Gülşah AKÇA
Projenin Yürütüldüğü Kuruluş ve Adresi: İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü Fizik Bölümü, İzmir Yüksek Teknoloji Enstitüsü, Gülbahçe Kampüsü, 35430, Urla/ İZMİR Karadeniz Teknik Üniversitesi, 61080, Trabzon
Destekleyen Kuruluş(ların) Adı ve Adresi: TÜBİTAK
Projenin Başlangıç ve Bitiş Tarihleri: Haziran 2012- Haziran 2013
Öz (en çok 70 kelime) Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) ince film güneş hücreleri için 1.5 eV direkt yasak bant aralıklı, 10^4 cm^{-1} soğurma katsayılı p-tipi yarıiletken bileşiktir. Bu proje, sinterflex seramik alttaşlar üzerine Ti film arkakontak üzerine mıknatıssal saçtırma yöntemiyle CZTS ince filmler hazırlanmıştır. Yapısal özellikleri XRD, Raman Spektroskopisi, EDS, SEM ve XPS ile incelenmiştir. Elektriksel ölçümler sonucu p-tipi yarıiletken olduğu gözlenmiştir. Yapılan ölçüm ve analiz değerlerinin optimum düzeyde olması en iyi düzeyde p-tipi yarıiletken ince film güneş hücresi soğurucu katmanını ürettiğimizi kanıtlamıştır.
Anahtar Kelimeler: fotovoltaik, ince film, CZTS, seramik
Fikri Ürün Bildirim Formu Sunuldu mu? Evet <input type="checkbox"/> Gerekli Değil <input checked="" type="checkbox"/> Fikri Ürün Bildirim Formu'nun tesliminden sonra 3 ay içerisinde patent başvurusu yapılmalıdır.

Projeden Yapılan Yayınlar:

PLASMA 2012

The 8th International Symposium on Intrinsic Josephson Effects and Plasma Oscillations in High-Tc Superconductors (Radisson Blu Resort&Spa, Çeşme – 10-13 Haziran 2012)

1. Fabrication and Characterization of CZTS Absorber Layer on Titanium Coated Ceramics for Solar Cells

Mehmet Ali Olgar, H. Saglam, S. Yazici, A. Cantas, M. Kurt, G. Aygun, Ekrem Yanmaz, Lütfi Özyüzer

Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

FOTONİK- 2012

14. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı (Koç Üniversitesi Rumelifeneri Yerleşkesi - 14 Eylül 2012)

2. Fabrication Process of CZTS Absorber Layer on Mo Coated SLG for Solar Cells

Mehmet Ali Olgar, S. Yazici, M.D. Yaman, M. Kurt, A. Cantas, G. Aygun, E. Yanmaz, L. Ozyuzer

Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

3. Bilayer Mo Film Deposited by DC Magnetron Sputtering as Back Contact for Thin Film Photovoltaics

Metin Kurt, S. Yazici, A. Cantas, H. Koseoglu, L. Ozyuzer, G. Aygun

Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

4. Characterization of Quaternary Compound of Cu_2ZnSnS_4 Thin Film As an Absorbing Layer by XPS and Raman Spectroscopy for Solar Cells

Ayten Cantas, S. Yazici, M. A. Olgar, M. Kurt, G. Aygun, E. Tarhan, E. Yanmaz, L. Ozyuzer

Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

SOLAR-TR 2

Solar Electricity Conference & Exhibition with special events on research and investments in Middle East (Dedeman Antalya Hotel &Convention Center - 7-9 Kasım 2012)

5. Deposition and Sulfurization Processes of CZTS Absorber Layer on Mo and W Coated SLG for Solar Cells

M. Ali Olgar, H. Saglam, S. Yazici, A. Cantas, M. Kurt, G. Aygun, E. Yanmaz, L. Özyüzer

Sözlü sunum, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

6. Raman Spectroscopy, XRD and XRF Studies of Sequentially Sputtered CZTS Absorber Layers in PV Technologies

Sebnem Yazici, M. A. Olgar, A. Cantas, M. Kurt, G. Aygun, E. Tarhan, L. Ozyuzer
Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

7. Bilayer Mo, W and Ti Film Deposited by DC Magnetron Sputtering as Back Contact for Thin Film Photovoltaics

Metin Kurt, S. Yazici, A. Cantas, H. Koseoglu, L. Ozyuzer, G. Aygun
Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

CFN Summer School 2012 on Nano-Energy (Bad Herrenalb, Almanya-14.09.2012-17.09.2012)

8. Raman Spectroscopy, XRD and XRF Studies of Sequentially Sputtered CZTS Absorber Layers in PV Technologies

Sebnem Yazici, M. A. Olgar, A. Cantas, M. Kurt, G. Aygun, E. Tarhan, L. Ozyuzer
Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

NanoTR-9 Erzurum 2013 (Atatürk Üniversitesi, Erzurum 24-28Hairan 2013)

9. Investigations of CZTS absorber layer on Metallic Flexible Substrates for Thin Film Solar Cells

Sebnem Yazici, M. A. Olgar, G. Akça, M. Kurt, G. Aygun, E. Tarhan, E. Yanmaz, L. Ozyuzer
Sözlü sunum, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

Photovoltaic Technical Conference (Congress Center of Aix-en Provence, (Southern France) 22-24 Mayıs 2013)

10. Fabrication of CZTS on Metallic Flexible Substrates for Thin Film Solar Cell Applications

Mehmet Ali Olgar, S.Yazici, M. Kurt, G. Aygun, E. Yanmaz, L. Ozyuzer
Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır.

28th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (Parc des Expositions Paris Nord Villepinte, France 30 September-4 October 2012)

11. Growth and Structural Analysis of CZTS on Sinterflex Ceramic Substrates for Thin Film Photovoltaic Applications

Fatime Gulsah Akça, S. Yazici, M. A. Olgar, M. Kurt, E. Yanmaz, G. Aygun, L. Ozyuzer

*Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlamaya kabul edildi.

FOTONİK 2013

15. Ulusal Optik, Elektro-Optik ve Fotonik Çalıştayı (ASELSAN MGEO Grubu Akyurt Tesisleri, 6 Eylül 2013)

12. Temperature Dependence of Electrical Properties of C₂ZnSnS₄ Absorber Layer for thin Film Solar Cells

Fatime Gulsah Akca, M. A. Olgar, S. Yazici, G. Aygun, E. Yanmaz, L. Ozyuzer

*Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır

13. Growth of Cu₂ZnSnS₄ Compound Semiconductor Material on Flexible Substrates for Photovoltaic Applications

Mehmet Ali Olgar, S. Yazici, F. G. Akca, M. Kurt, A. Cantas, G. Aygun, E. Yanmaz, L. Ozyuzer

*Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır

ICNM 2013

6th International Conference on Nanoscale Magnetism (Besiktas Campus of Bahcesehir University, 2-6 Eylül 2013)

14. New Routes to Fabrication of Cu₂ZnSnS₄ (CZTS) Lightweight, Durable and Cost Effective Substrates for Photovoltaic Applications

Mehmet Ali Olgar, S. Yazici, F. G. Akca, M. Kurt, A. Cantas, G. Aygun, E. Yanmaz, L. Ozyuzer

*Poster sunumu, öz olarak konferans kitapçığında yayınlanmıştır

Ekte Bulunan “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”, “Kazanımlar” Bölümünde Belirtilen Kriterlere Göre Proje Çıktılarınızın Başarı Öyküsü Niteliği Taşıdığı Düşünüyorsanız “ARDEB Başarı Öyküsü Formu”nu doldurunuz.

Proje yürütücüsü iletiŖim bilgileri:

Adı – Soyadı : Gülnur AYGÜN ÖZYÜZER

Unvanı : Doç. Dr.

Telefon : (232) 720 77 15

E-posta adresi : gulnuraygun@iyte.edu.tr