

**T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

**$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ,
SCHOTTKY DİYOT VE n-CdS/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ AYGITLARININ
ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

DUYGU TAKANOĞLU BULUT

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2017

T.C.
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI



**Cu₂ZnSnSe₄ İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ,
SCHOTTKY DİYOT ve n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄ AYGITLARININ
ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU**

DOKTORA TEZİ

DUYGU TAKANOĞLU BULUT

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2017

KABUL VE ONAY SAYFASI

Duygu TAKANOĞLU BULUT tarafından hazırlanan "Cu₂ZnSnSe₄ İNCE FİLMLEİNİN BÜYÜTÜLMESİ, SCHOTTKY DİYOT ve n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄ AYGITLARININ ÜRETİMİ ve KARAKTERİZASYONU" adlı tez çalışmasının savunma sınavı 11.08.2017 tarihinde yapılmış olup aşağıda verilen jüri tarafından oy birliği / oy çokluğu ile Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı Doktora Tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

İmza

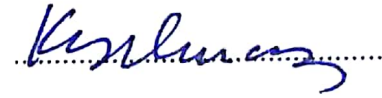
Danışman

Prof. Dr. Orhan KARABULUT




Üye

Prof. Dr. Koray YILMAZ
Pamukkale Üniversitesi



Üye

Prof. Dr. Abdullah KAPLAN
Süleyman Demirel Üniversitesi



Üye

Doç. Dr. Ahmet TOKATLI
Süleyman Demirel Üniversitesi

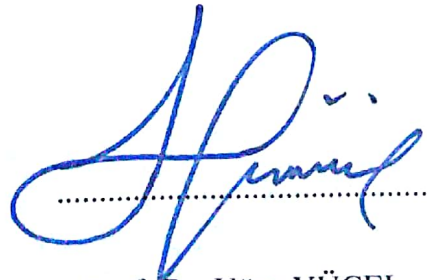


Üye

Yrd. Doç. Dr. Yusuf ÖZCAN
Pamukkale Üniversitesi



Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ~~25.08.2017~~ tarih ve ~~34/05~~ sayılı kararıyla onaylanmıştır.



Prof. Dr. Uğur YÜCEL

Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

**Bu tez çalışması Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri
Koordinasyon Birimi tarafından 2013FBE021 nolu proje ile desteklenmiştir.**

Bu tezin tasarımı, hazırlanması, yürütülmesi, araştırmalarının yapılması ve bulgularının analizlerinde bilimsel etiğe ve akademik kurallara özenle riayet edildiğini; bu çalışmanın doğrudan birincil ürünü olmayan bulguların, verilerin ve materyallerin bilimsel etiğe uygun olarak kaynak gösterildiğini ve alıntı yapılan çalışmalara atfedildiğine beyan ederim.

D. Takanoğlu Bulut

Duygu TAKANOĞLU BULUT

ÖZET

**Cu₂ZnSnSe₄ İNCE FİLMLERİNİN BÜYÜTÜLMESİ, SCHOTTKY DİYOT
ve n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄ AYGITLARININ ÜRETİMİ ve
KARAKTERİZASYONU
DOKTORA TEZİ
DUYGU TAKANOĞLU BULUT
PAMUKKALE ÜNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI**

(TEZ DANIŞMANI: Prof. Dr. ORHAN KARABULUT)

DENİZLİ, AĞUSTOS - 2017

Bu çalışmada; Cu₂ZnSnSe₄ (CZTSe) ince filmleri termal ve e-demeti buharlaştırma yöntemleri ile cam tabanlar üzerine büyütülmüştür. Üretilen filmler değişik sıcaklıklarda tavlanaarak, yapısal özellikleri XRD, SEM ve Raman analizleri ile incelenmiştir. Yapısal analizler sonucunda iki farklı buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin kesterit yapıya sahip olduğu ve tavlama etkisine bağlı olarak daha düzenli yapıya geçerek tanecik boyutlarının arttığı gözlemlenmiştir. Filmlerin elektriksel parametreleri sıcaklığa bağlı iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri ile araştırılmıştır. Yapılan ölçümler sonucunda üretilen tüm filmlerin *p*-tipi iletkenliğe sahip olduğu, tavlama etkisi ile iletkenliklerinin ve taşıyıcı konsantrasyonlarının arttığı belirlenmiştir. Filmlerin ışığa karşı duyarlılıkları, sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ölçümleri ile incelenmiştir. Numunelerin fotoiletkenliğinin artan ışık şiddeti ile arttığı tespit edilmiştir. Optik soğurma ölçümleri ile filmlerin yasak enerji aralıkları araştırılmış ve tavlama etkisi ile birlikte yasak enerji aralıklarında düşüş gözlenmiştir.

Mo/CZTSe/Metal yapısında Schottky diyotları üretilerek; gümüş (Ag), indiyum (In) ve alüminyum (Al) gibi farklı metallerin üst kontak olarak kullanılması ile bu diyotların doğrultucu özellikleri araştırılmıştır. Karanlık ortamda yapılan akım/kapasitans-voltaj ölçümleri ile diyotların elektriksel parametreleri belirlenmiştir. Al metali kullanılarak oluşturulan diyotun doğrultucu özellik göstermediği ve omik davranışa sahip olduğu belirlenmiştir. Ag ve In kontak kullanılarak üretilen Schottky eklemlerinin ise doğrultucu davranış sergilediği tespit edilerek, diyotlara ait bariyer yükseklikleri, taşıyıcı yoğunlukları ve kontak potansiyelleri hesaplanmıştır. Heteroeklem güneş hücreleri, Mo/*p*-CZTSe/*n*-CdS yapısında oluşturulmuştur. Karanlık ve aydınlık altında akım-voltaj ölçümleri ile üretilen güneş hücrelerinin diyot özelliği gösterdiği tespit edilmiştir.

ANAHTAR KELİMELELER : CZTSe, İnce Film, Güneş Hücresi, Schottky Diyot

ABSTRACT

DEPOSITION of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ THIN FILMS, FABRICATION and CHARACTERIZATION of SCHOTTKY DIODES and n-CdS/p- $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ DEVICES

PH.D THESIS

DUYGU TAKANOĞLU BULUT

PAMUKKALE UNIVERSITY INSTITUTE OF SCIENCE

PHYSICS

(SUPERVISOR: PROF. DR. ORHAN KARABULUT)

DENİZLİ, AUGUST 2017

In this study, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) thin films have been produced on glass substrates by thermal and e-beam evaporation methods. The structural properties of deposited thin films, annealed at different temperatures, were examined through XRD, SEM and Raman analysis. Structural measurements have indicated that films were kesterite structure, the size of grains and crystallization of the films increased with increasing annealing temperatures. Hall effect and temperature dependent conductivity measurements were used to determine electrical parameters of the films. It is observed that all films having p-type conduction, carrier concentration and conductivity of the samples increases with increasing annealing temperature. In order to study photosensitivity of the films, photoconductivity measurements depending on light intensity were carried out. Photoconductivity of the films increases with increasing intensity of light. The optical band gaps of these films which were determined by optical absorption measurements indicated a slightly decrease with annealing.

Schottky diode structures in the form of Mo/p-CZTSe/Metal were fabricated and rectifying properties of these devices were investigated with various top metal contacts such as Ag, Al and In. The electrical parameters of the diodes were determined by dark current/capacitance-voltage measurements. It has been determined that the diode with Al contacts has shown ohmic behavior. The rectifying behavior have been observed for Ag and In top contacts. The barrier heights, carrier densities and contact potentials of the diodes were also calculated. Heterostructures were obtained in the form of Mo/p-CZTSe/n-CdS. Dark and illuminated current-voltage measurements indicated that all samples have shown diode characteristics.

KEYWORDS: CZTSe, Thin Film, Solar Cell, Schottky Diode

İÇİNDEKİLER

Sayfa

| | |
|---|------|
| ÖZET..... | i |
| ABSTRACT | ii |
| İÇİNDEKİLER | iii |
| ŞEKİL LİSTESİ | v |
| TABLO LİSTESİ | vii |
| SEMBOL LİSTESİ | viii |
| ÖNSÖZ..... | ix |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 1.1 Cu ₂ ZnSnSe ₄ ' ün (CZTSe) Yapısı | 3 |
| 1.2 Önceki Çalışmalar | 5 |
| 2. TEORİK BİLGİ | 12 |
| 2.1 Yarıiletkenler | 12 |
| 2.2 Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Yoğunluğu | 13 |
| 2.3 Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları | 15 |
| 2.3.1 Taşıyıcı Sürüklenmesi..... | 15 |
| 2.3.1.1.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu | 15 |
| 2.3.1.1.2 Mobilite Etkisi..... | 17 |
| 2.3.1.1.3 Saçılma Mekanizmaları..... | 19 |
| 2.3.1.3.1 Toplam Taşıyıcı Mobilitesi..... | 22 |
| 2.3.1.3.2 Mobilitenin Sıcaklık Bağımlılığı | 23 |
| 2.3.1.3.3 Yarıiletkenlerde Özdirenç..... | 24 |
| 2.3.2 Taşıyıcı Difüzyonu | 26 |
| 2.3.2.1.1 Akım Yoğunluğu Eşitlikleri | 28 |
| 2.3.3 Hall Etkisi | 28 |
| 2.4 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri..... | 30 |
| 2.4.1 Fotoiletkenlik | 30 |
| 2.4.2 Optik Soğurma | 32 |
| 2.5 Metal-Yarıiletken Eklemler | 35 |
| 2.5.1 Schottky Bariyeri | 35 |
| 2.5.2 Metal Yarıiletken Eklemlerde Kapasitans | 37 |
| 2.5.3 Schottky Diyotlarda akım Taşıma Mekanizmaları | 39 |
| 2.5.3.1.1 Termoyonik Emisyon Akımı | 39 |
| 2.6 p-n Heteroeklemler | 42 |
| 2.6.1 Denge de p-n Ekle mi | 42 |
| 2.6.2 p-n Eklemlerinde Düz ve Ters Besleme | 49 |
| 2.7 Fotovoltaik Etki ve Güneş Hücreleri..... | 51 |
| 3. DENEYSEL YÖNTEM | 57 |
| 3.1 Polikristal Sentezlenmesi..... | 57 |
| 3.2 İnce Film Üretimi | 58 |
| 3.2.1 Alttaşların Temizlenmesi..... | 58 |
| 3.2.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Film Depolama | 59 |
| 3.2.3 e-demeti Buharlaştırma Töntemi ile İnce Film Üretimi | 60 |
| 3.2.4 Tavlama İşlemi | 62 |
| 3.3 Schottky Diyotların Üretimi | 63 |
| 3.4 Güneş Hücrelerinin Üretimi | 63 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 3.5 | Kontak Alma İşlemleri | 64 |
| 3.6 | İnce Film Yapısal Karakterizasyonu | 65 |
| 3.6.1 | X-Işını Kırınımı Analizi..... | 65 |
| 3.6.2 | Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) Ölçümleri..... | 66 |
| 3.6.3 | Raman Analizleri | 67 |
| 3.7 | Elektriksel Karakterizasyon..... | 68 |
| 3.7.1 | Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri..... | 68 |
| 3.7.2 | Akım Voltaj Ölçümleri | 71 |
| 3.7.3 | Kapasitans Voltaj Ölçümleri..... | 72 |
| 3.8 | Optik Karakterizasyon..... | 72 |
| 3.8.1 | Sıcaklığa Bağlı Fotoiletkenlik Ölçümleri | 72 |
| 3.8.2 | Optik Soğurma Ölçümleri..... | 73 |
| 3.8.3 | Solar Smilatör Ölçümleri..... | 74 |
| 4. | DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA..... | 76 |
| 4.1 | $Cu_2ZnSnSe_4$ Polikristalinin Yapısal Analizi..... | 76 |
| 4.2 | Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizleri..... | 78 |
| 4.2.1 | Yapısal Karakterizasyon | 78 |
| 4.2.1.1.1 | Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Analizleri..... | 78 |
| 4.2.1.1.2 | X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri | 79 |
| 4.2.1.1.3 | Raman Analizleri | 81 |
| 4.2.2 | Elektriksel Karakterizasyon | 82 |
| 4.2.2.1.1 | Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri | 82 |
| 4.2.3 | Optik Karakterizasyon | 88 |
| 4.2.3.1.1 | Sıcaklığa Bağlı Fotoiletkenlik Ölçümleri | 88 |
| 4.2.3.2 | Optik Soğurma Ölçümleri..... | 92 |
| 4.3 | e-demeti Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizleri | 93 |
| 4.3.1 | Yapısal Karakterizasyon | 93 |
| 4.3.1.1 | Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri | 93 |
| 4.3.1.2 | X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri | 95 |
| 4.3.1.3 | Raman Analizleri | 96 |
| 4.3.2 | Elektriksel Karakterizasyon | 98 |
| 4.3.2.1 | Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri | 98 |
| 4.3.3 | Optik Karakterizasyon | 105 |
| 4.3.3.1 | Sıcaklığa Bağlı Fotoiletkenlik Ölçümleri..... | 105 |
| 4.3.3.2 | Optik Soğurma Ölçümleri..... | 109 |
| 4.4 | p- $Cu_2ZnSnSe_4$ Schottky Diyotların Karakterizasyonu..... | 110 |
| 4.4.1 | Akım Voltaj Ölçümleri | 110 |
| 4.4.2 | Kapasitans Voltaj Ölçümleri..... | 115 |
| 4.5 | Mo/p- $Cu_2ZnSnSe_4/n$ -CdS Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu..... | 117 |
| 4.5.1 | Karanlık ve Aydınlik Ortamda Akım Voltaj Ölçümleri | 117 |
| 5. | SONUÇ VE ÖNERİLER | 118 |
| 6. | KAYNAKLAR..... | 122 |
| 7. | ÖZGEÇMİŞ | 128 |

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

| | |
|---|----|
| Şekil 1.1 : (a) CuInSe ₂ (b) kesterit yapıdaki Cu ₂ ZnSnSe ₄ (c) stanit yapıdaki Cu ₂ ZnSnSe ₄ kristal yapısı. | 4 |
| Şekil 2.1 : Bir yarıiletkenin bant yapısının temel özellikleri. Burada E _g yasak enerji aralığı, E _v valans bandının tepesi, E _c , iletim bandının alt noktası..... | 13 |
| Şekil 2.2 : Bir yarıiletkende deşğin tipik rastgele davranışı (a) Elektrik alan yokken (b) Elektrik alan altında. | 18 |
| Şekil 2.3 : Bir elektrik alan altında elektronların hareketi..... | 24 |
| Şekil 2.4 : Elektron yoğunluğu ile mesafe ilişkisi..... | 27 |
| Şekil 2.5 : Hall etkisinin şematik gösterimi..... | 30 |
| Şekil 2.6 : (a) $h\nu = E_g$ (b) $h\nu > E_g$ (c) $h\nu < E_g$ için optik soğurma olayı. | 33 |
| Şekil 2.7 : Fotonların x kalınlıklı bir yarıiletkende soğurulması. | 33 |
| Şekil 2.8 : (a) Doğrudan ve (b) Dolaylı bant geçişleri..... | 34 |
| Şekil 2.9 : Eklem oluşumundan önce metal ve p-tipi yarıiletkenin bant yapısı. | 35 |
| Şekil 2.10 : p-tipi yarıiletken-metal doğrultucu (Schottky) kontağın enerji-bant diyagramı..... | 36 |
| Şekil 2.11 : Bir Schottky diyotun harici voltaj altında akım gerilim karakteristiğı..... | 42 |
| Şekil 2.12 : $p-n$ eklemının oluşturulması (a) Eklem oluşumundan önce p -tipi ve n -tipi bölgeler. (b) $p-n$ eklemının denge durumundaki bant yapısı. | 44 |
| Şekil 2.13 : $p-n$ eklem diyotunun yapısı, bant profili ve potansiyel değışiminin şematik gösterimi..... | 46 |
| Şekil 2.14 : Bir $p-n$ eklemi için enerji bant diyagramları: (a) açık devre, (b) düz besleme, (c) ters beleme şartları, (d) tüketim bölgesinde elektron-deşik çiftlerinin termal üretimi. | 50 |
| Şekil 2.15 : Foton yolu ile elektron deşik çiftlerinin oluşması..... | 52 |
| Şekil 2.16 : Bir güneş hücresinde akım ve elektronların hareket yönü. | 52 |
| Şekil 2.17 : İdeal bir güneş hücresinin eşdeğer devre diyagramı. | 52 |
| Şekil 2.18 : Kısa devre akımının devre şeması..... | 53 |
| Şekil 2.19 : Açık devre voltajının devre şeması. | 54 |
| Şekil 2.20 : Bir Güneş hücresinin karanlık ve aydınlıkta akım gerilim ilişkisi..... | 55 |
| Şekil 3.1 : Isısal buharlaştırma sisteminin iç yapısının şematik gösterimi ve kısaltmalar: CH-ATM : Kazan atmosfer basıncı, TM: Kalınlık monitörü, SH: Örnek tutucu, TP: Turbo pompa, GV: Ana vana, TP-VBV: Turbo pompa vakum kırma pompası, CH-VBV: Kazan vakum kırma Vanası, TEPS: Termal buharlaştırma güç kaynağı, EVS: Buharlaştırma Kaynağı. | 60 |
| Şekil 3.2 : e-demeti buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi..... | 61 |
| Şekil 3.3 : Van-der Pauw ve şerit kontak geometrisinde kontak alınmış ince filmler.... | 64 |
| Şekil 3.4 : Üretilen eklemler için kullanılan nokta kontak geometrisi. | 65 |
| Şekil 3.5 : Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi..... | 67 |
| Şekil 3.6 : Direnç ölçüm işleminin şematik gösterimi..... | 69 |
| Şekil 3.7 : Hall voltajı ölçümlerinin şematik gösterimi..... | 70 |
| Şekil 3.8 : Üretilen Schottky diyotların şematik gösterimi..... | 72 |
| Şekil 3.9 : Spektrometrenin iç yapısının şematik olarak gösterimi. | 74 |
| Şekil 3.10 : Hava kütleinin şematik gösterimi. | 75 |
| Şekil 3.11 : AM0 ve AM1,5 için güneş spektrumu. | 75 |
| Şekil 4.1 : Cu ₂ ZnSnSe ₄ polikristalinin XRD analizi. | 77 |

| | |
|---|-----|
| Şekil 4.2 : Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin SEM görüntüleri (a) T0 (b) T400 (c) T500 (d) T600..... | 78 |
| Şekil 4.3 : T0, T400, T500 ve T600 numuneleri için X-Işını kırınım desenleri..... | 80 |
| Şekil 4.4 : Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin Raman Spektrumları... 81 | |
| Şekil 4.5 : T400, T500 ve T600 ince filmlerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi. | 83 |
| Şekil 4.6 : T400, T500 ve T600 ince filmlerinin sıcaklığa bağlı taşıyıcı konsantrasyonu değişimi. | 85 |
| Şekil 4.7 : T400, T500ve T600 ince filmlerinin mobilitesinin sıcaklık ile değişimi..... | 85 |
| Şekil 4.8 : T400 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi..... | 86 |
| Şekil 4.9 : T500 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi..... | 87 |
| Şekil 4.10 : T600 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi..... | 88 |
| Şekil 4.11 : (a) T400, (b) T500 ve (c) T600 ince filmlerinin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı iletkenliği. | 89 |
| Şekil 4.12 : Farklı sıcaklıklarda (a) T400, (b) T500 ve (c) T600 filmlerinin foto akım-ışık şiddeti değişimleri. | 91 |
| Şekil 4.13 : T0, T400, T500 ve T600 ince filmlerinin optik soğurma spektrumu..... | 92 |
| Şekil 4.14 : e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin SEM görüntüleri (a) E0 (b) E400 (c) E500 (d) E600. | 94 |
| Şekil 4.15 : E0, E400, E500 ve E600 numuneleri için X-Işını kırınım desenleri..... | 95 |
| Şekil 4.16 : E400, E500 ve E600 filmlerinin Raman spektrumu. | 97 |
| Şekil 4.17 : E400, E500 ve E600 ince filmlerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi. | 99 |
| Şekil 4.18 : (a) E400, (b) E500 ve (c) E600' ün taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi. | 101 |
| Şekil 4.19 : E400, E500ve E600 ince filmlerinin mobilitesinin sıcaklık ile değişimi.. | 103 |
| Şekil 4.20 : E400 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi..... | 104 |
| Şekil 4.21 : E500 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi..... | 104 |
| Şekil 4.22 : E600 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi..... | 105 |
| Şekil 4.23 : (a) E400, (b) E500 ve (c) E600 ince filmlerinin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı iletkenliği. | 106 |
| Şekil 4.24 : (a) E400, (b) E500 ve (c) E600 filmlerinin Foto-Akım ışık şiddeti değişimi. | 108 |
| Şekil 4.26 : Mo/Cu ₂ ZnSnSe ₄ /Al yapısının akım-gerilim karakteristiği. | 111 |
| Şekil 4.27 : Mo/Cu ₂ ZnSnSe ₄ /Al eklemının Log I-V yarı logaritmik grafiği..... | 112 |
| Şekil 4.28 : Mo/Cu ₂ ZnSnSe ₄ /Ag diyotunun Log I-V yarı logaritmik grafiği..... | 113 |
| Şekil 4.29 : Mo/Cu ₂ ZnSnSe ₄ /In diyotunun Log I-V yarı logaritmik grafiği. | 114 |
| Şekil 4.30 : Mo/Cu ₂ ZnSnSe ₄ /Ag Schottky diyotunun C ⁻² -V grafiği. | 116 |
| Şekil 4.31 : Mo/Cu ₂ ZnSnSe ₄ /In yapısı için C ⁻² -V grafiği. | 116 |

TABLO LİSTESİ

| | <u>Sayfa</u> |
|---|--------------|
| Tablo 3.1 : Üretilen ince filmlerin isimlendirilmesi..... | 62 |
| Tablo 3.2 : Üretilen güneş hücrelerinin isimlendirilmesi..... | 64 |
| Tablo 4.1 : T400, T500 ve T600 ince filmlerinin oda sıcaklığında ölçülen bazı elektriksel parametreleri..... | 84 |
| Tablo 4.2 : E400, E500 ve E600 ince filmlerinin oda sıcaklığında ölçülen bazı elektriksel parametreleri..... | 100 |

SEMBOL LİSTESİ

| | |
|-------------------------|--|
| E_c | : İletim bandı enerji seviyesi |
| E_v | : Valans bandı enerji seviyesi |
| E_g | : Yasak enerji aralığı enerjisi |
| E_F | : Fermi enerji seviyesi |
| n_i | : İletim bandındaki elektron yoğunluğu |
| p_i | : Valans bandındaki deşik yoğunluğu |
| V_d | : Ortalama sürüklenme hızı |
| μ | : Mobilite |
| τ | : Ortalama serbest zaman |
| E | : Elektrik alan |
| σ | : İletkenlik |
| ρ | : Özdirenç |
| k_B | : Boltzmann sabiti |
| h | : Planck sabitini |
| V_H | : Hall voltajı |
| R_H | : Hall sabiti |
| $e\chi$ | : Elektron ilgisi |
| α | : Soğurma katsayısı |
| ϕ | : İş fonksiyonu |
| V_0 | : Kontak Potansiyeli |
| ϕ_b | : Bariyer yüksekliği |
| C | : Kapasitans |
| N_a | : Akseptör konsantrasyon yoğunluğu |
| W | : Tüketim bölgesi genişliği |
| I_0 | : Doyma akım yoğunluğu |
| n | : İdealite faktörü |
| $J_{\text{sürüklenme}}$ | : Sürüklenme akım yoğunluğu |
| $J_{\text{difüzyon}}$ | : Difüzyon akım yoğunluğu |

ÖNSÖZ

Yüksek lisans ve doktora çalışmalarım boyunca, gerek teorik gerek deneysel ortamın hazırlanmasında göstermiş olduğu yoğun katkılarından dolayı ve çalışmalarımın her safhasında verdiği sonsuz destek, sabır, teşvik ve rehberliği nedeni ile saygıdeğer danışman hocam Prof. Dr. Orhan KARABULUT' a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım sırasında bilgi ve birikimlerini benden esirgemeyen değerli hocalarım Prof. Dr. Koray YILMAZ ve Yrd. Doç. Dr. Yusuf ÖZCAN 'a

Deneysel çalışmalarım süresince teknik bilgisini hiçbir zaman benden esirgemeyen Uzman Süleyman Şahin ÇELİK' e teşekkür ederim.

Doktora dönemim sırasında, TÜBİTAK Bilim İnsanı Destekleme Daire Başkanlığı tarafından sağlanan “2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs Programı” vasıtası ile şahsıma sağladıkları destek için TÜBİTAK' a teşekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışma, Pamukkale Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimince 2013FBE021 nolu Doktora tez projesi çerçevesinde desteklenmiştir. Desteklerinden dolayı PAÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi yöneticilerine ve çalışanlarına teşekkür ederim.

Çalışmalarım boyunca desteğini hiçbir zaman esirgemeyen ve en zor dönemlerimde bile fazlasıyla sabırlı davranan kıymetli eşim Serdar BULUT' a

Son olarak ve en önemlisi bütün hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen babam Şevket TAKANOĞLU, annem Serpil TAKANOĞLU ve kardeşim Tolga TAKANOĞLU' na sonsuz teşekkürlerimi sunuyorum. Siz olmasaydınız bu çalışma da olmazdı...

1. GİRİŞ

Günümüz dünyasında, artan enerji ihtiyaçları ve iklim değişikliği gibi nedenlerden dolayı, araştırmacılar, geleneksel enerji formlarından başka enerji kaynakları aramaya başlamışlardır. Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çevre Sözleşmelerinde (UNFCCC), bir yanda kömür ve petrol gibi birincil fosil yakıtların sınırlılığından söz edilirken, diğer bir yandan ise, bu tarz fosil yakıtların yakılması sureti ile ortaya çıkan karbondioksit (CO₂) emisyonunun bir sonucu olarak iklim değişikliğinden bahsedilmektedir (Flammersberger 2010). Aynı zamanda, Çin gibi yoğun nüfuslu ülkelerin enerji tüketimi günden güne artarken, gelişmekte olan ülkelerin, sanayi, teknoloji ve ulaşım gibi alanlarda, daha ileri konumda bulunan ülkelerin standartlarına ulaşabilmesi için, dünya genelinde enerji ihtiyacı önü alınamaz bir biçimde artmaktadır. Sonuç olarak, artan enerji tüketimini karşılayabilen ve CO₂ salınımı konusunda nötr bir teknoloji sunan diğer enerji kaynaklarının değerlendirilmesi şarttır.

CO₂ içermeyen ve gelişmiş ülkelerde kullanılan bir diğer teknoloji ise nükleer enerji santralleridir. Ancak çeşitli sebeplerden dolayı, nükleer enerji de fosil yakıtlara alternatif bir enerji kaynağı değildir. Nükleer santrallerin reaktörlerinde kullanılan uranyum elementinin kaynağının sınırlı olması ve santrallerin ürettiği radyoaktif atıkların yok edilmesi için herhangi bir depolama alanının bulunamamasından dolayı, sürdürülebilir bir enerji kaynağı olarak sınıflandırılmamaktadır.

Bütün bunlardan yola çıkarak, gelecek yüzyıllarda ihtiyaç duyulan enerji kaynaklarının insanoğlunun enerji talebini karşılaması, çevreye duyarlı, tükenmeyen ve dışa bağımlılık gerektirmeyen enerji kaynaklarının yenilenebilir yani tükenmez olması gerekmektedir (Flammersberger 2010).

Son yıllarda, yenilenebilir enerji kaynakları, bunların uygulanabilirliği ve bu kaynakların etkinlikleri en çok tartışılan konular arasındadır. Yenilenebilir enerji kaynakları, rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji ve gelgit enerjisi olarak sınıflandırılabilir. Şüphesiz ki; bu kaynaklar arasında uzun ömürlü olma ve maliyet-verimlilik özellikleri açısından güneş enerjisini, en iyi

alternatif enerji kaynağı haline getirmektedir. Güneşten gelen enerjiyi elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken tabanlı aygıtlara güneş hücresi ya da fotovoltaik adı verilir. Bununla birlikte günümüzde, fotovoltaikler şebeke paritesini yakalayamamaktadır. Bu da güneş hücrelerinden gelen elektriğin, kömür veya gaz gibi klasik fosil kaynaklardan gelen enerjiden daha pahalı olduğu anlamına gelmektedir. Bu nedenle, güneş hücreleri üretiminde kullanılan teknolojinin sadeleştirilerek, maliyetlerin düşürülmesi yönünde yapılan araştırma ve geliştirme çalışmaları, güneş hücresi olarak seçilen malzemenin, ince film şeklinde kaplanması yöntemini cazip hale getirmiştir. İnce film güneş pilleri, emici tabaka açısından yalnızca birkaç mikrometre kalınlığa sahiptir, bu da çok daha az malzeme ile geniş yüzeyler kaplanarak enerji ve paradan tasarruf anlamına gelmektedir.

Fotovoltaik etki neredeyse bir asır boyunca bilinmesine rağmen, güneş pili teknolojisi ilk olarak 1950'li yıllarda uygulanmaya başlanmıştır. Güneş pili teknolojisinin erken gelişim dönemlerinde, üretilen hücreler kristal silikon gibi klasik yarıiletkenlere dayanıyordu. Ancak silikon malzemeler kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin maliyeti çok yüksekti. 1970'lerde ise, üretim maliyetlerini düşürmek için $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS) ve CdTe gibi günümüze kadar en çok kullanılan güneş hücreleri geliştirildi (He ve Shen 2012). CdTe ve CIGS güneş hücrelerinin yüksek performanslarına rağmen, yapılarında bulunan Ga, In ve Te elementlerinin arzındaki sınırlandırılmalar ve Cd elementi için ağır metal kullanımına yönelik getirilen kısıtlamalar, bu yapıdaki güneş hücrelerinin üretim kapasitesi ve sürdürülebilirliği açısından endişeleri arttırmıştır (Wang 2011). Bununla birlikte CIGS güneş hücreleri; başta In elementinin yüksek hızlı mantık devrelerinde ve Ga elementinin ise, optoelektronik alanında kullanılması, üretilen fotovoltaiklerin ham madde açısından başka endüstriler ile rekabet halinde olmasına neden olmuştur. Bununla birlikte, hammadde fiyatlarının modül üretim maliyetlerinin nispeten küçük bir bölümünü oluşturduğu dikkate alınmalıdır. Bir diğer endişe ise, güneş hücrelerinin bir yılda terawatt cinsinden enerji üretebilmesi için gerekli olan In miktarının yeterli olmamasıdır (Green 2009, Siebentritt ve Schorr 2012). Bu nedenle, araştırmacılar, toksik olmayan ve doğada kolaylıkla bulunabilen elementlerden oluşan alternatif soğurucu tabakalar geliştirmeye çalışmaktadırlar.

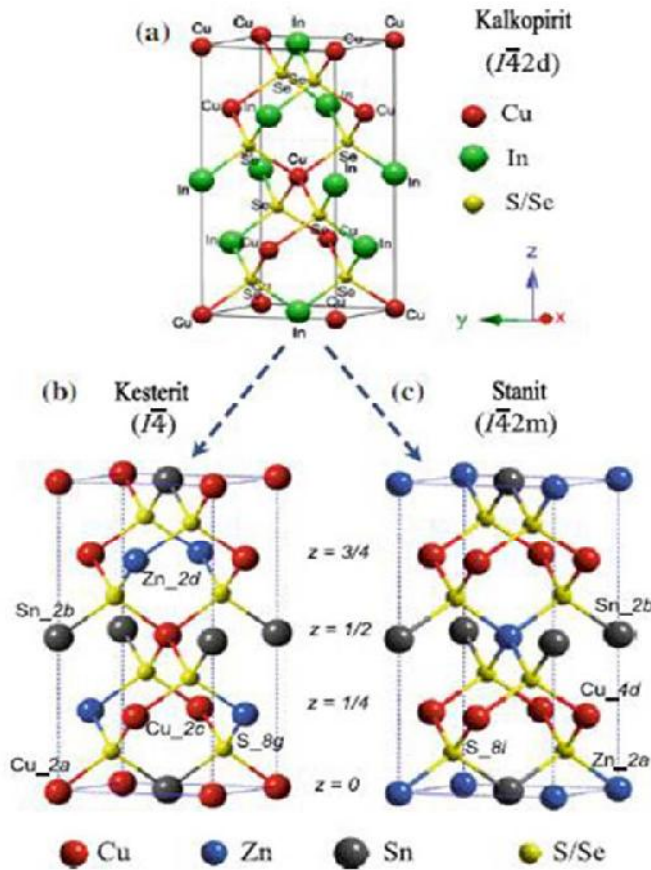
Bütün bu sebeplerden ötürü, Friedlmeier ve arkadaşları gelecek vaat eden başka bir kalkopirit malzememe olan $I_2-II-IV-VI_4$ grubuna dahil $Cu_2ZnSnSe_4$ ve Cu_2ZnSnS_4 bileşiklerini alternatif bir soğurucu tabaka olarak kullanılmasını önermişlerdir. (Friedlmeier ve diğ. 1997). Yapısal özellikleri bakımından CIGS güneş hücrelerine benzerlikleri ile öne çıkan bu malzemeler aynı zamanda bileşiminde bulunan elementlerin hem doğaya zararsız olması hem de yer kabuğunda bol miktarda bulunmaları sebebi ile dikkat çekici araştırma konusu haline gelmiştir. Cu_2ZnSnS_4 , $Cu_2ZnSnSe_4$, $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ tabanlı güneş hücrelerinin verimi farklı depolama yöntemleri kullanılarak %8,4, %9,15 ve %10,1 olarak rapor edilmiştir (Oh ve Kim 2014, Shin ve diğ. 2013, Barkhouse ve diğ. 2012). 2013 yılında IBM grubu; hidrazin bazlı sıvı kaplama ile ürettikleri $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ tabanlı güneş hücrelerinin verimini %11,1 olarak rapor etmişlerdir (Kim ve Kim 2013). Son olarak 2014 yılında $Cu_2ZnSn(S,Se)_4$ tabanlı güneş hücreleri için ulaşılan maksimum verim toksik hidrazin (N_2H_4) bazlı çözelti yöntemi ile %12,6 olarak rapor edilmiştir (Oh ve Kim 2014).

1.1 $Cu_2ZnSnSe_4$ ' ün (CZTSe) Yapısı

$I_2-II-IV-VI_4$ grubuna dahil olan $Cu_2ZnSnSe_4$ dörtlü bileşiği, $I42d$ grubunda bulunan ve Şekil 1.1 (a)' da görülen $CuInSe_2$ (CIS) üçlü bileşiği ile benzer bir yapıya sahiptir. $Cu_2ZnSnSe_4$ bileşiminde, CIS'dan farklı olarak, In atomlarının yarısı Zn diğer yarısı ise Sn atomları ile yer değiştirmektedir. $Cu_2ZnSnSe_4$ bileşikler kesterit ($I4$ uzay grup) ve stanit ($I42m$ uzay grup) olarak bilinen iki ana kristal fazda yönelebilirler. Kesterit ve stanit fazların her ikisi de tetragonal kristal sistemine aittir ve birbirine çok benzerdir. Her iki yapı da, dört yüzlü bölgede bulunan katyonlara sahiptir, ancak, c-ekseni boyunca Cu ve Zn atomlarının sıralanma düzeninde farklılık göstermektedirler. Kesterit ve stanit yapıların kristal yapısı ve atomik düzenlemeleri Şekil 1.1 (b) ve Şekil 1.1 (c) 'de gösterilmiştir (Rakitin ve Novikov 2017, Das ve diğ. 2016).

Kesterit yapıda, c-ekseni boyunca katyonik katmanlar Cu-Sn, Cu-Zn, Cu-Sn ve Cu-Zn modunda düzenlenmiştir. Burada Cu atomu $2a$ konumunda bulunurken; Zn atomu ve diğer Cu atomu ise sırasıyla $2d$ ve $2c$ konumlarında bulunurlar. Ayrıca bu atomlara karşılık gelen Madelung potansiyelleri; -15,04, -21,88 ve -15,21 V olarak verilebilir. Stanit yapı ise, Cu-Cu katmanları arasına giren Zn-Sn katyonik

tabakasının kendisini periyodik olarak tekrarlaması ile oluşmaktadır. Stanit yapıda, her iki Cu atomları 4d konumunda, Zn atomları ise 2a konumunda bulunurlar. Madelung potansiyelleri sırası ile -15,30 ve -21,62 V olarak verilebilir. Her iki kristal yapı için Sn atomları 2b konumunda bulunmaktadır. Teorik çalışmalar, kesterit fazının stanit fazına kıyasla biraz daha düşük enerjiye sahip olduğunu ve dolayısı ile kesterit fazının stanit fazına göre daha kararlı olabileceğini öngörmüştür (Das ve diğ. 2016).



Şekil 1.1 : (a) CuInSe₂ (b) kesterit yapıdaki Cu₂ZnSnSe₄ (c) stanit yapıdaki Cu₂ZnSnSe₄ kristal yapısı (Das ve diğ. 2016).

Benzer yapısal özellikleri ve Cu⁺ ile Zn⁺², nin izoelektronik yapısı nedeni ile kesterit ve stanit fazlarının deneysel olarak X-ışını kırınımı ile ayırt edilmesi çok zordur. Çünkü X ışınları, atomların elektron kabuğu ile etkileşime girmektedir. Öte yandan, nötronlar çekirdekler ile etkileşime girerek Cu ve Zn atomlarını ayırt edebilirler. Çeşitli yöntemler ile üretilen Cu₂ZnSnSe₄ bileşiklerinin kapsamlı nötron kırınımı çalışmalarında, bu bileşiğin 876 °C' nin altında kesterit yapıda kristalleştiği doğrulanmıştır (Das ve diğ. 2016, S. 2012).

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ tetragonal bileşiminin örgü parametreleri üretim şekline göre değişmek ile birlikte genellikle, $a= 5,69 \text{ \AA}$, $c= 11,33 \text{ \AA}$ ve $c/2a= 0,99$ olarak rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2012, Mitzi ve diğ. 2011, Siebentritt ve Schorr 2012). Yapılan teorik çalışmalar sonucunda, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiminin erime noktası $805 \text{ }^\circ\text{C}$ ve atomik ağırlığı $78,4 \text{ M}$ olarak hesaplanmıştır (Matsushita ve Katsui 2005).

Birçok farklı ince film üretim tekniği ile depolanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ 'ün fiziksel özellikleri teorik ve deneysel çalışmalar ile incelenmiştir. Yüksek soğurma katsayısına ($>10^4\text{-}10^5 \text{ cm}^{-1}$) ve doğrudan bant aralığına ($\sim 0,9\text{-}1,54 \text{ eV}$) sahip olan bu bileşikler aynı zamanda güneş spektrumu ile uyumludur (Du ve diğ. 2011, Meng ve diğ. 2013, Salome ve diğ. 2010). p tipi iletkenliğe sahip $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmlerinin taşıyıcı konsantrasyonu üretim şekline göre farklılık göstermekle birlikte yaklaşık olarak $10^{17}\text{-}10^{19} \text{ cm}^{-3}$ aralığında değişim göstermektedir (Shao ve diğ. 2012, Wibowo ve diğ. 2007, Kuo ve diğ. 2014, Kim ve Amal 2011).

1.2 Önceki Çalışmalar

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ (CZTSe) bileşiği, atomik-ışın sıçratması, hibrit sıçratma, radyo frekans magnetron sıçratması, termal buharlaştırma, elektron ışını buharlaştırması, sol jel teknolojisi ve spreylendirme gibi spesifik yöntemler kullanılarak sentezlenebilir (Rakitin ve Novikov 2017).

2007 yılında R. A. Wibowo ve arkadaşları $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmlerini, RF magnetron sıçratma (RF magnetron scattering) yöntemi ile farklı molar oranlardaki $\text{CuSe-ZnSe-SnSe-Cu}_2\text{Se}$ bileşiklerinden üretmişlerdir. Kullanılan bileşiklerin farklı oranları için ilk etapta üç farklı malzeme oluşturulmuş ve $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiminin sitokiyometrisine en yakın olan malzemenin özelliklerini, altta sıcaklığını oda sıcaklığı, $125 \text{ }^\circ\text{C}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $175 \text{ }^\circ\text{C}$ olacak şekilde değiştirerek yeniden üretmişlerdir. Farklı altta sıcaklığında üretilen filmlerin yapısal analizleri, taramalı elektron mikroskobu (SEM), X -Işını kırınımı (XRD), enerji dağılım spektroskopisi (EDS) teknikleri ile elektriksel özellikleri ise Van der Pauw yöntemi kullanılarak oda sıcaklığında incelenmiştir. Yapısal analizler sonucunda en uygun sitokiyometrinin altta sıcaklığının $150 \text{ }^\circ\text{C}$ de üretilen filmler olduğu ve $175 \text{ }^\circ\text{C}$ altta sıcaklığında üretilen filmlerde Zn ve Sn elementlerinin yapıya tam olarak girmediği gözlemlenirken, üretilen tüm filmlerin stanit fazda kristalleştiği belirtilmiştir.

Depolanan filmlerin optik ölçümleri sonucunda, soğurma katsayısı 10^4 cm^{-1} ve yasak enerji aralığı yaklaşık olarak $1,56 \text{ eV}$ bulunmuştur. Oda sıcaklığında yapılan elektriksel ölçümlerde, üretilen tüm filmlerin p tipi iletkenlik gösterdiği, taşıyıcı konsantrasyonunun $5,12 \times 10^{17} - 1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ve mobilitenin ise $1,6 - 21 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ aralığında değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2007).

2007 yılında R. A. Wibowo ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini atmalı lazer depolama (PLD) yöntemi ile farklı alttaş sıcaklıklarında üreterek alttaş sıcaklığının filmlerin yapısal ve elektriksel özelliklerine etkisini araştırmışlardır. XRD sonuçlarına göre üretilen tüm filmlerin stanit yapıda olduğu ve baskın olarak (112) doğrultusunda yöneldikleri gözlemlenmiştir. Yine XRD sonuçlarından filmlere ait örgü parametreleri ortalama $a=5,776 \text{ Å}$ ve $c=11,667 \text{ Å}$ olarak hesaplanmıştır. Yapılan optik ölçümler sonucunda filmlerin soğurma katsayısı $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ aralığında ölçülmüştür. Son olarak Hall ölçümlerinden, filmlerin p tipi iletkenlik gösterdiği ve taşıyıcı konsantrasyonunun $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aralığında değiştiği belirtilmiştir (Wibowo ve diğ. 2007).

2008 yılında G. S. Babu ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini, dört kaynaktan aynı anda termal buharlaştırma yöntemi (co-evaporation) ile farklı alttaş sıcaklıklarında üretmişlerdir. 523 K , 573 K , 623 K ve 673 K alttaş sıcaklıklarında üretilen tüm filmler aynı zamanda 723 K sıcaklığında selenyum atmosferinde bir saat tavllanmışlardır. XRD ölçümleri sonucunda, 523 K ve 573 K sıcaklıklarında üretilen filmlerde ZnSe ikincil fazlarının ortaya çıktığı belirlenmiştir. Benzer şekilde, 673 K sıcaklığında üretilen filmlerde $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiğinin yanı sıra, Cu_{2-x}Se ikincil fazlarının varlığı gözlemlenmiştir. Tek faz polikrystal $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ yapısı 623 K sıcaklığında üretilen ve 723 K sıcaklığında tavlanan filmde ortaya çıkmıştır. Bu filme ait yapısal özellikler incelendiğinde, filmin kesterit yapıda olduğu ve örgü parametrelerinin $a=0,569 \text{ nm}$ ve $c=1,141 \text{ nm}$ olduğu rapor edilmiştir. Ayrıca optimum koşullarda üretilen CZTSe ince filmine ait yasak enerji aralığı $1,48 \text{ eV}$ olarak bulunmuştur (Babu ve diğ. 2008).

2009 yılında G. S. Babu ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini dört kaynaktan aynı anda buharlaştırma yöntemi ile 623 K e ısıtılan sıcak alttaşlar üzerine üretmişlerdir. Üretilen filmler ayrıca 723 K sıcaklığında bir saat selenyum atmosferinde tavlansmıştır. Yapılan çalışmada, üretilen filmlerin yapısal optik ve

elektriksel özellikleri, film depolama sırasında değiştirilen Cu/(Zn+Sn) oranına göre incelenmiştir. XRD ölçüm sonuçlarından, Cu/(Zn+Sn) oranının 0,90-1,10 aralığında değiştiği örneklerin tek fazda kristalleşen kesterit yapıda polikristaller olduğu belirlenmiştir. Bu oranın 0,85 olduğu filmlerde ise, CZTSe yapısının yanında ZnSe ikincil fazlarının ortaya çıktığı saptanmıştır. Yapılan optik ölçümler sonucunda üretilen filmlerin yasak enerji aralığının, 1,37-1,62 eV arasında olduğu görülmüştür. Son olarak, Cu/(Zn+Sn) oranının 0,90-0,95 olduğu durumlarda, en yüksek teorik verim için uygun şart olan 1,50 eV² luk bant aralığının ve düşük öz direncin varlığı rapor edilmiştir (Babu ve diğ. 2008).

2011 yılında Y. F. Du ve arkadaşları, CZTSe parçacıklarını kimyasal bir depolama yöntemi olan solvo-termal (solvothermal) tekniği ile üretmişlerdir. Bu yöntemde, çözelti sıcaklığı 190 °C- 270 °C arasında değiştirilerek, en uygun üretim şartları belirlenmeye çalışılmıştır. Üretilen filmlerin yapısal ve optik özelliklerini belirlemek amacı ile XRD, SEM ve optik soğurma ölçümleri yapılmıştır. Ölçümler sonucunda 230 °C nin altındaki tüm üretimlerde CZTSe yapısı elde edilememiş ve ikincil fazların varlığına rastlanmıştır. Ancak 250 °C ve 270 °C sıcaklıklarında üretilen numunelerde, CZTSe yapısı yakalanarak ikincil fazların varlığı ortadan kaldırılmıştır. Bu sıcaklıklarda üretilen filmlerin tanecik boyutunun 20,1 nm-32,3 nm aralığında değişim gösterdiği belirlenmiştir. Son olarak solvo-termal yöntemi kullanılarak üretilen malzemeler arsından en kaliteli parçacıkların 250 °C de etilen glikol çözeltisi içerisinde üretildiği rapor edilmiştir (Du ve diğ. 2011).

2012 yılında L. Shao ve arkadaşları, Cu₂ZnSnSe₄ ince filmlerini iki aşamalı yöntem kullanarak üretmişlerdir. İlk olarak Cu/Zn/Sn elementlerini aynı anda alttaşlar üzerine buharlaştırmışlar. Daha sonra alttaşlar 450 °C de 1,5 saat selenyum buharında tutularak (selenizasyon) bileşiğin üretimini tamamlamışlardır. Üretilen filmlerin yapısal karakterizasyonu, SEM, XRD ve Raman analizleriyle belirlenirken, oda sıcaklığında yapılan Hall ölçümleri ile malzemenin elektriksel özelliklerini belirlemişlerdir. Yapılan ölçümler sonucunda, üretilen filmlerin tek fazlı kesterit yapıda olduğu gözlenmiştir. Van der Pauw geometrisine göre yapılan Hall ölçümleri sonucunda üretilen filmlerin elektriksel özellikleri, malzemenin sitokiyometrisine bağlı olarak değişim göstermiştir. Üretilen filmlerin öz dirençleri 30-178 Ω-cm,

mobiliteleri $1,4-2,3 \text{ cm}^2/V.s$ ve taşıyıcı konsantrasyonlarının ise $2,1 \times 10^{17}-6,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ aralığında değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Shao ve diğ. 2012).

2012 yılında I. Repins ve arkadaşları, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ soğurucu tabakasını, dört kaynaktan aynı anda buharlaştırma (co-evaporation), yöntemi ile Molibden (Mo) kaplı alttaşlar üzerine depolanmışlardır. Soğurucu tabakanın üretimi sırasında tanecik büyüklüğünü arttırmak amacı ile $\text{Cu}/(\text{Zn}+\text{Sn})$ oranını 1' den büyük tutarak aynı zamanda Cu yönünden zengin tabakalar elde etmişlerdir. Üç farklı kalınlıkta üretilen filmler, kalınlık bakımından CIGS tabanlı hücrelere benzemesi açısından kalınlığı $1.1 \mu\text{m}$ olan filmler güneş hücresi için uygun görülerek bu film üzerinden güneş hücresi ölçümlerine devam etmişlerdir. Soğurucu tabaka, üzerine CdS pencere tabakası kaplanmadan önce $175 \text{ }^\circ\text{C}$ sıcaklıkta beş dakika tutularak oksitlenmesi sağlanmış ve bu işlemin güneş hücresinin doluluk oranını (Fill Factor) %5 kadar arttırdığı belirtilirken, filmlerin azot gazı ortamında tavlamanın eklem üzerinde herhangi bir faydası olmadığını rapor etmişlerdir. Yapısal analizler sonucunda üretilen eklem kesterit yapıda olduğu belirlenmiştir. Mo/CZTSe/CdS eklemının güneş hücresi parametreleri, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ve AM 1,5 (air-mass) spektrumunda ölçülmüş ve güneş hücresinin verimi % 9.15 olarak bulunmuştur (Repins ve diğ. 2012).

S. Jung ve arkadaşları 2012 yılında, tek evrede birlikte buharlaştırma yöntemini kullanarak üretilen filmlerin özelliklerini değişen alttaş sıcaklıklarına göre incelemişlerdir. 473 K , 533 K , 593 K , 693 K ve 773 K alttaş sıcaklığında üretilen filmlerin, tanecik boyutu alttaş sıcaklığı ile artarken, filmlerin kalınlığının azaldığını gözlemlemişlerdir. XRD, SEM ve Raman ölçümleri sonucunda CZTSe ince filmleri için optimum alttaş sıcaklığının 593 K olduğu tespit edilmiştir. Alttaş sıcaklığının 693 K ve 773 K olduğu filmlerde ise Sn kaybından dolayı, Cu_xSe ve ZnSe ikincil fazları gözlemlenmiştir. Aynı araştırma içerisinde yine alttaş sıcaklığı değiştirilerek dört farklı Mo/CZTSe/CdS güneş hücreleri üretilmiştir. Üretilen bu aygıtlar arasında optimum alttaş sıcaklığı (593 K) kullanılarak üretilen güneş hücresinin verimi %2,88 olarak hesaplanmıştır (Jung ve diğ. 2012).

2012 yılında S. Hong ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini iki aşamalı üretim tekniği ile üretmişlerdir. İlk aşamada Cu, Zn ve Sn elementleri birlikte sıçratma tekniği (co-sputtering) Mo kaplı camlar üzerine depolanmıştır. İkinci aşamada ise CZT filmlerinin üzerine ısıtılma yapılmadan Se elementi, termal olarak

buharlaştırılmıştır. Elde edilen CZTSe ince filmleri daha sonra, 50 °C aralıklar ile 350 °C – 650 °C arasında argon gazı ortamında tavlansmıştır. Üretilen filmlerin yapısal ve optik özellikleri tavlama sıcaklığına bağılı olarak araştırılmış olup, uygun tavlama sıcaklığının 500 °C ve üzeri sıcaklıklar olduğı belirtilmiştir. 500 °C ve bu sıcaklığın üzerinde tavlanan filmlerin sitokiyometrisi, kristal yapısı ve örgü parametrelerinin Cu₂ZnSnSe₄ tek kristali ile uyumlu olduğı gözlemlenmiştir (Kim ve diğ. 2012).

2012 yılında M. I. Amal ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini, önce CZT bileşimini RF magnetron sıçratma yöntemi ile cam alttaşlar üzerine depolamış, daha sonra CZT ince filmlerini farklı sıcaklıklarında (350 °C - 500 °C) Se elementi ortamında ısıtarak reaksiyona girmelerini sağlamışlardır. Üretilen filmlerin yapısal özellikleri XRD, SEM, AFM ve EDS ölçümleri ile belirlenirken, optik özellikleri geçirgenlik ve soğurma ölçümleri ile belirlemiştir. XRD ölçümleri sonucunda üretilen tüm filmlerin, CZTSe fazında üretildiğı ve (112) doğrultusunda yönelim gösterdiği belirtilmiştir. Ancak 350 °C selenizasyon sıcaklığında üretilen filmlerde CZTSe fazının yanı sıra, CuSe ve Cu₂Se gibi ikincil fazlara sahip olduğı gözlemlenmiştir. SEM ve AFM ölçümlerinden ise selenizasyon sıcaklığı artışı ile birlikte filmlerin tanecik boyutunun 600 nm' den 2000 nm' ye doğru arttığı rapor edilmiştir. Benzer şekilde depolanan filmlerin yasak enerji aralığı da, artan selenizasyon sıcaklığı ile birlikte 0,97 eV' den 1,22 eV' ye doğru kaymıştır (Amal ve Kim 2012).

2013 yılında S. Y. Kim ve arkadaşları CZTSe ince film güneş hücrelerini spre y piroliz yöntemi ile üretmişlerdir. CZTSe soğurucu tabakası Mo alttaşlar üzerine üretildikten sonra 530 °C' de selenyum atmosferinde 15 ve 25 dakika tavlansarak tavlama zamanının yapı üzerinde etkisi araştırılmıştır. Yapılan çalışmada, In₂S₃ (~150 nm) pencere tabakası olarak seçilmiştir. Güneş hücresine ait yapılan solar simülatör ölçümlerinde, 530 °C' de 15 dakika tavlanan güneş hücresinin verimi % 0,27 bulurken, 25 dakika tavlanan güneş hücresinin veriminin % 2,39 olduğı görülmüştür (Kim ve Kim 2013).

2013 yılında Y. Z. Zhang ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini elektro-depolama (electro-deposition) yöntemi ile üretmişlerdir. Depolanan filmlerin yapısal özellikleri XRD, Raman ve SEM ölçümleri ile belirlenmiştir. Ölçümler sonucunda,

üretile filmlerin tetragonal yapıda olduğu belirlenmiştir. Üretile filmlerin yasak enerji aralığı 0,98 eV bulunmuştur. Yapılan çalışmanın devamında, üretile ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinden yola çıkarak, Mo/CZTSe/CdS/i-Zno/ZnO:Al tabanlı güneş hücreleri üretilek güneş pili parametreleri incelenmiştir. Solar simülatör ölçümleri sonucunda, üretile p-n eklemine oda sıcaklığında ve *AM* 1,5 spektrumunda verimi % 4,5 olarak rapor edilmiştir (Zhang ve diğ. 2013).

2013 yılında M. Meng ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini Mo alttaşlar üzerine elektrokimyasal depolama yöntemi ile üretmişlerdir. Farklı pH çözeltilerinde ve değışen Cu/(Zn+Sn) oranına göre üretile ince filmler daha sonra 550 °C’ de 20 dakika tavllanmış ve XRD, SEM, Raman ve UV-VIS soğurma spektrumu ölçümleri ile yapısal ve optik özellikleri belirlenmiştir. Üretile filmler arasında, solüsyon *pH* nın 1,6 ve Cu/(Zn+Sn) oranının 0,93 olduğu ince filmler CZTSe bileşğine en yakın sitokiyometriye sahiptir. Yapısal ölçümler sonucunda bu filmlerin kesterit yapıda kristalleştiğı ve herhangi ikincil bir fazın olmadığı görülmüştür. Üretile bu filme ait yasak enerji aralığı ise 0,94 eV olarak bulunmuştur (Meng ve diğ. 2013).

Bu tez çalışmasında, Cu₂ZnSnSe₄ ince filmleri termal ve e-demeti fiziksel buharlaştırma yöntemleri kullanılarak üretilemiştir. Üretile ince filmler 400 °C, 500 °C ve 600 °C’ de tavlanaarak, tavlama sıcaklığının filmler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. CZTSe bileşğinin halihazırda kullanılan yüksek verimli güneş hücrelerinden daha ucuz olması ve içeriğindeki elementlerin doğada daha kolay bulunabilmesinden dolayı araştırmacıların artan ilgisiyle birlikte son yıllarda sıkça çalışılmaya başlanmıştır. Be nedenle; bu bileşğın yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesi oldukça önem kazanmıştır. Literatürde bulunan farklı buharlaştırma tekniklerinin aksine bu çalışmada üretile ince filmler tek bir potadan buharlaştırılarak üretilemiştir. Bu tez çalışmasında, üretile filmlerin elektriksel özellikleri şimdiye kadar yapılan çalışmalardan farklı olarak sadece oda sıcaklığı ile sınırlandırılmamış olup 10-400 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilerek literatüre önemli bir katkı sağlanması amaçlanmıştır. Filmlerin elektriksel özelliklerinin yanında yapısal ve optik özellikleri de ayrıntılı bir şekilde incelenmiş olup fotovoltaiik uygulamalar için yol gösterici olacağı düşünölmektedir. Bu tez çalışması yapıldığı sırada Cu₂ZnSnSe₄ bileşiklerinin Schottky diyot uygulamalarına bilindiğı kadarı ile literatürde rastlanmamıştır. Üç farklı metal kontak kullanılarak üretile *p*

tabanlı $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Schottky diyotlarda elde edilen elektriksel özelliklerin gelecek çalışmalarda temel alınacağı düşünülmektedir.

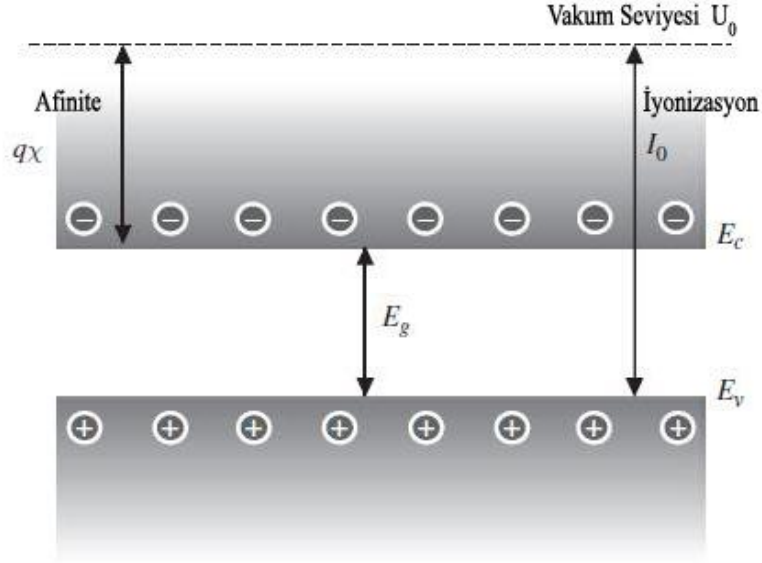
Yapılan tez çalışmasının ikinci bölümünde, ince filmlerin özellikleri, metal-yarıiletken eklemler ve güneş hücreleri hakkında bazı temel teorik bilgiler verilmiştir. Üçüncü bölümde ise, tez çalışmasına konu olan ince filmlerin ve yarıiletken aygıtların üretim tekniklerinden bahsedilmiştir. Tez çalışmasının dördüncü bölümünde yapılan deneysel çalışmalara ait bulgular verilirken, beşinci ve son bölümde yapılan çalışmaya ait sonuçlar özetlenerek yorumlanmasına yer verilmiştir.

2. TEORİK BİLGİ

2.1 Yarıiletkenler

Elektron özellikleri açısından yarıiletkenler; yalıtkanlar ile iletkenler arasında ara bir malzeme olarak tanımlanabilir. Yarıiletken kristallerin elektronik yapısı, genellikle, bir dizi izin verilen enerji bandını içerir ve elektronlar bu bantlara kuantum mekaniği kurallarına göre yerleşirler. Şekil 2.1' den görüleceği üzere yarıiletken malzemeler iki banda sahiptir. Bu bantlar valans ve iletim bandı olarak adlandırılırlar. Yalıtkan malzemelerde, kimyasal bağlara katılan elektronları içeren valans bandı, iletim bandından birkaç elektronvoltluk (eV) büyük bir enerji boşluğu E_g ile ayrılır. Bu büyük yasak enerji aralığından dolayı, yalıtkanlardaki elektronların çok az bir kısmı, iletim bandına çıkabilecek enerjiye sahiptir. Bu sebeple, yalıtkanlarda iletim yok denecek kadar azdır. Öte yandan metallerde, valans ve iletim bandı iç içe geçmiştir (enerji aralığı negatif), böylece tüm taşıyıcılar enerjiden bağımsız olarak iletim bandına dahil olduğu için, metallerin iletkenliği çok yüksektir. Yarıiletkenlerde ise, yasak enerji aralığı 1-2 eV civarındadır ve bazı elektronlar arkasında bir deşik bırakarak iletim bandına çıkabilecek enerjiye sahiptir. Deşikler pozitif yüklü parçacıklardır ve yarıiletkene dışarıdan uygulanan elektrik alana tepki vererek iletim bandındaki elektronlar ile birlikte akıma katkıda bulunabilirler (Ghione, 2009).

Yarıiletken malzemeler, saf (özgün) ve katkılı olmak üzere iki gruba ayrılabilir. Saf yarıiletkenlerde, yük iletimi çift kutupludur, yani iletme hem elektronlar hem deşikler katkıda bulunur. Bu tarz malzemelerde, iletkenlik düşük ve üstel olarak yasak enerji aralığına bağlıdır, yani yasak enerji aralığı ne kadar büyük ise iletkenlik de o kadar düşük olacaktır. Saf yarıiletkenlerde, deşik yoğunluğu ile elektron yoğunluğu birbirine eşittir. Bununla birlikte saf bir yarıiletkene, safsızlık (katkı) atomları ekleyerek, yarıiletken içerisinde fazladan yük taşıyıcıları oluşturmak mümkündür. Yapılan katkılama iletim bandına fazladan elektron sağlamak için yapıyorsa bu yarıiletkenlere n -tipi yarıiletken adı verilir. n -tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk taşıyıcılar elektronlar, azınlık taşıyıcılar ise deşiklerdir.



Şekil 2.1 : Bir yarıiletkenin bant yapısının temel özellikleri. Burada E_g yasak enerji aralığı, E_v valans bandının tepesi, E_c , iletim bandının alt noktası.

Benzer şekilde saf bir yarıiletken, valans bandına fazladan deşik sağlamak için katkılandırılıyorsa, ortaya çıkan bu malzemelere *p*-tipi yarıiletken adı verilir. *p*-tipi yarıiletkenlerde, çoğunluk taşıyıcılar deşiklerken, azınlık taşıyıcılar elektronlardır.

Katkılı yarıiletkenlerin, iletkenlikleri katkılama oranı değiştirilerek modüle edilebilir. En önemlisi ise, bir yarıiletkene ikili katkılama yapılarak, elektronik ve optoelektronik cihazların temel yapı taşı sayılan, *p-n* eklemlerinin istenilen şekilde geliştirilmesine olanak sağlanabilir (Ghione, 2009).

2.2 Yarıiletkenlerde Taşıyıcı Yoğunluğu

Bir yarıiletkenin elektriksel özelliklerini belirleyen faktörlerden birisi de, malzemenin sahip olduğu taşıyıcı yoğunluğudur. Bu sebeple taşıyıcı yoğunluğu yarıiletkenler için önemli bir özelliktir. İstatistik mekaniğine göre, yarıiletken içerisindeki elektronlar ve deşikler Fermi-Dirac dağılımına uyarlar ve elektronlar ile deşiklerin bir E enerjili bir durumda bulunma ihtimali,

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E-E_F}{k_B T}\right]} \quad (2.1)$$

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{E_F - E}{k_B T}\right]} \quad (2.2)$$

olarak verilir. Burada E_F , Fermi enerjisinin seviyesi, k_B , Boltzman sabitidir (Ghione, 2009, Singh 2003).

Saf yarıiletkenlerde, elektronlar valans banttandırken arkasında eşit miktarda deşik bırakarak iletim bandına çıktığından dolayı yarıiletken içerisindeki elektron ve deşik sayıları birbirine eşit olacaktır. Özgün yarıiletkenler için taşıyıcı konsantrasyonları,

$$n_i = N_c \exp\left(\frac{E_F - E_c}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

$$p_i = N_v \exp\left(\frac{E_v - E_F}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

denklemleri ile verilir. Burada n_i ve p_i sırası ile iletim bandındaki elektron ve valans bandındaki deşik yoğunluklarıdır. N_c ve N_v ise iletim ve valans bandı kenarındaki durum yoğunlukları olarak tanımlanabilir. Benzer şekilde taşıyıcı konsantrasyonları, doğrudan yasak enerji aralığı ile,

$$n_i p_i = n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

ilişkilendirilebilir. Burada iletim ve valans bandı kenarındaki durum yoğunlukları,

$$N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_n^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.6)$$

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p^* k_B T}{h^2}\right)^{3/2} \quad (2.7)$$

ile verilir. Burada m_n^* ve m_p^* sırasıyla elektron ve deşiklerin etkin kütleleri, h ise Planck sabitidir (Ghione, 2009, Singh 2003).

2.3 Yarıiletkenlerde İletim Mekanizmaları

Bir yarıiletkende yüklü parçacıkların hareketi, malzemenin elektriksel özelliklerini anlamak için önemlidir. Bir yarıiletkendeki elektron ve deşiklerin net hareketi, yarıiletken içerisindeki akımı oluşturacaktır ve bu yüklü parçacıkların hareketi, iletim veya taşınım olarak adlandırılabilir. Bu bölümde, bir yarıiletken kristalinin iki temel iletim mekanizması ele alınacaktır. Sürüklenme akımı, elektrik alandan dolayı parçacıkların sürüklenmesine bağlı olarak oluşan akım ve difüzyon akımı ise, taşıyıcıların yoğunluk değişimine (gradyanlarına) bağlı olarak ortaya çıkan akım olarak sınıflandırılabilir. Ayrıca sıcaklık değişiminin de taşıyıcı hareketine ve ortaya çıkan akıma etkisi olduğu da belirtilmelidir (Neamen 2003).

2.3.1 Taşıyıcı Sürüklenmesi

2.3.1.1 Sürüklenme Akım Yoğunluğu

Bir yarıiletken için uygulanan elektrik alan, elektronlar ve deşikler üzerine, net hızlanma ve net harekete neden olan bir kuvvet üretecektir. Elektrik alana bağlı olarak yüklerin net hareketine sürüklenme ve sürüklenen bu yüklerin oluşturduğu akıma sürüklenme akımı adı verilir (Neamen 2003). Ortalama bir sürüklenme hızında (v_d), hareket eden pozitif hacim yük yoğunluğu (ρ) varsa, sürüklenme akım yoğunluğu,

$$J_{\text{sürüklenme}} = \rho v_d \quad (2.8)$$

olarak verilir. Eğer hacim yük yoğunluğu pozitif deşiklerden kaynaklanıyorsa sürüklenme akım yoğunluğu,

$$J_{(p)\text{sürüklenme}} = (ep)v_{dp} \quad (2.9)$$

şeklinde yazılabilir. Burada $J_{(p)\text{sürüklenme}}$, deşiklerden kaynaklanan sürüklenme akım yoğunluğu, e , yük miktarı, p deşik yoğunluğu ve v_{dp} ise deşiklerin ortalama sürüklenme hızıdır. Bir elektrik alan varlığında pozitif deşiğin hareket denklemi,

$$\mathbf{F} = m_p^* \mathbf{a} = e \mathbf{E} \quad (2.10)$$

olarak yazılabilir. Burada, a deşiklerin ivmesini, E elektrik alanı ve m_p^* ise deşiklerin etkin kütesini temsil eder. Eğer yarıiletkene uygulanan elektrik alan sabit ise, parçacıkların hızı zamanla doğrusal olarak artar. Öte yandan, bir yarıiletken içerisindeki yüklü parçacıklar, iyonize safsızlık atomlarıyla ve termal olarak titreşen örgü atomlarıyla çarpışmalara karışmaktadır. Bu çarpışmalar veya saçılma olayları, parçacığın hız özelliklerini değiştirir (Neamen 2003).

Elektrik alan nedeni ile ivme kazanan deşiklerin hızları da artar. Örneğin, yüklü parçacık kristaldeki bir atomla çarpıştığında, enerjisinin büyük çoğunluğunu ya da tümünü kaybeder. Ardından parçacıklar tekrar hızlanmaya başlayarak yeniden enerji kazanırlar, ta ki tekrar saçılma sürecine girene kadar bu olay sürekli tekrar eder. Bu süreç boyunca parçacık, düşük elektrik alanlar için alan ile doğru orantılı olarak ortalama bir sürüklenme akımına sahip olacaktır. Deşiklerin ortalama hızı,

$$\mathbf{v}_{dp} = \mu_p \mathbf{E} \quad (2.11)$$

şeklinde yeniden yazılabilir. Burada, μ_p , orantı faktörüdür ve deşik mobilitesi olarak adlandırılır. Mobilite, bir parçacığın elektrik alan nedeni ile nasıl hareket edeceğini açıkladığından dolayı, yarıiletken malzemeler için önemli bir parametredir. Mobilitenin birimi $cm^2 V^{-1} s^{-1}$ olarak ifade edilir. Deşiklere ait sürüklenme akım yoğunluğu mobilite cinsinden,

$$\mathbf{J}_{(p)sürüklenme} = (ep) \mathbf{v}_{dp} = ep \mu_p \mathbf{E} \quad (2.12)$$

yeniden yazılabilir. Deşiklere bağlı sürüklenme akımı, uygulanan elektrik alan ile aynı yöndedir. Aynı şekilde elektronlara bağlı sürüklenme akım yoğunluğu,

$$\mathbf{J}_{(n)sürüklenme} = (-en) \mathbf{v}_{dn} = (-en)(-\mu_n \mathbf{E}) = en \mu_p \mathbf{E} \quad (2.13)$$

olarak yazılabilir. Burada, v_{dn} , elektronların ortalama hızını, n ise elektron yoğunluğunu temsil eder ve elektronların net yük yoğunluğu negatiftir. Bununla birlikte, elektron negatif yüklü olduğu için, elektronun net hareketi elektrik alanı ile ters yönlüdür. Elektronlardan kaynaklanan klasik sürüklenme akımı, elektron hareketi ters yönde olsa bile, uygulanan elektrik alan ile aynı yöndedir.

Son olarak, yarıiletken malzemeler için hem elektronlar hem de deşikler sürüklenme akımına katkıda bulunduğundan, toplam sürüklenme akım yoğunluğunu,

$$J_{\text{sürüklenme}} = e(\mu_n n + \mu_p p)E \quad (2.14)$$

elektron ve deşik sürüklenme akım yoğunluklarının toplamı olarak yazılabilir. (Neamen 2003).

2.3.1.2 Mobilite Etkisi

Elektron ve deşik mobiliteleri, taşıyıcı sürüklenmesinin karakterizasyonu için önemli parametrelerdir. Elektrik alan varlığında deşğin hareket denklemi,

$$F = m_p^* \frac{dv}{dt} = eE \quad (2.15)$$

olarak yazılabilir. Burada, v elektrik alandan dolayı parçacığın hızıdır ve rastgele termal hızı içermez. Etkin kütle ve elektrik alanın sabit, başlangıç sürüklenme hızının ise sıfır olduğu varsayılarak parçacık hızı,

$$v = \frac{eEt}{m_p^*} \quad (2.16)$$

şeklinde yazılabilir (Neamen 2003).

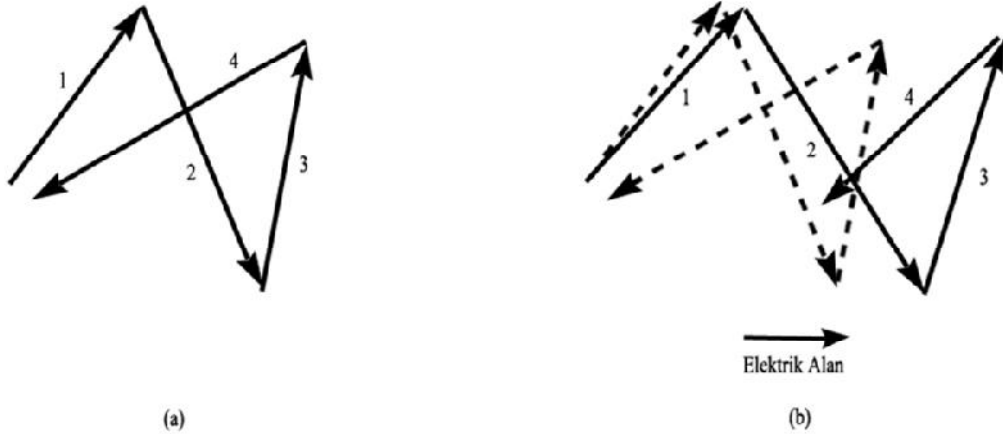
Şekil 2.2.a' da sıfır elektrik alan altında, yarıiletken içerisindeki bir deşğin, rastgele termal hızı ve hareketinin şematik bir modeli verilmiştir. Çarpışmalar arasındaki ortalama serbest zaman τ ile gösterilir. Şekil 2.2.b' de gösterildiği gibi yarıiletkene küçük bir elektrik alan uygulandığında, deşikler elektrik alan yönünde sürüklenmeye başlayacaktır ve net sürüklenme hızı, rastgele termal hız üzerinde küçük bir pertürbasyon olacağından dolayı, çarpışmalar arasındaki zaman gözle görülür şekilde değişmeyecektir. Eğer çarpışmalar arasındaki geçen süre t yerine ortalama serbest zaman τ kullanılır ise, saçılma veya çarpışma olaylarından hemen önceki ortalama maksimum hız,

$$v_{dp} = \left(\frac{e\tau_{cp}}{m_p^*} \right) E \quad (2.17)$$

ile ifade edilebilir. Ortalama sürüklenme hızı ise, maksimum ortalama hız değerinin yarısıdır ve

$$\langle \mathbf{v}_{dp} \rangle = \frac{1}{2} \left(\frac{e\tau_{cp}}{m_p^*} \right) \mathbf{E} \quad (2.18)$$

olarak ifade edilir (Neamen 2003).



Şekil 2.2 : Bir yarıiletkeninde deşğin tipik rastgele davranışı **(a)** Elektrik alan yokken **(b)** Elektrik alan altında (Neamen 2003).

Bununla birlikte, çarpışma süreci bu model kadar basit olmayıp istatistiksel niteliktedir. İstatistiksel bir dağılımın etkisi dahil olmak üzere, hatasız bir model için $\frac{1}{2}$ çarpanı denklemde görünmez ve bu durumda deşık mobilitesi,

$$\mu_p = \frac{\mathbf{v}_{dp}}{\mathbf{E}} = \frac{e\tau_{cp}}{m_p^*} \quad (2.19)$$

yazılabilir. Aynı yaklaşım elektronlar için geçerlidir ve elektronların mobilitesi,

$$\mu_n = \frac{e\tau_{cn}}{m_n^*} \quad (2.20)$$

ifadesi ile verilir. Burada τ_{cn} , elektronlar için çarpışma ve saçılmalar arasındaki ortalama serbest zamandır.

Elektron ve deşik mobiliteleri, çarpışmalar veya saçılmalar arasındaki ortalama serbest zamana doğrudan bağlıdır ve mobilitenin alacağı değerler çeşitli saçılma mekanizmaları ile belirlenir (Neamen 2003).

2.3.1.3 Saçılma Mekanizmaları

Hiçbir titreşimin gerçekleşmediği mükemmel periyodikliğe sahip ideal bir kristalde, yük taşıyıcılarının saçılması beklenemez. Fakat uygulamada, mükemmel periyodiklikten uzaklaşmalar kristal içerisinde çeşitli saçılma mekanizmalarına neden olabilir. Temel olarak saçılma mekanizmaları, örgü titreşimleri ve örgü kusurlarına (yani, iyonize edilmiş ve iyonize edilmemiş safsızlıkların varlığı) bağlı olarak sınıflandırılabilir (Wolf 1971).

Gerçek (ideal olmayan) bir kristalde, aynı anda birden fazla saçılma mekanizması oluşabilir ve bu saçılma mekanizmalarının toplam saçılmaya olan katkıları sıcaklık ve safsızlık konsantrasyonuna bağlı olarak değişim gösterir. Saf yarıiletkenlerde genellikle iki saçılma mekanizması hakimdir. Bunlar;

- (a) Kovalent bağlı yarıiletkenlerde (ör. Si, Ge) gözlemlendiği gibi, kirliliklerden veya akustik fononlardan kaynaklanan saçılma veya,
- (b) III-V grubuna ait yarıiletken bileşiklerinde (ör. GaAs) gözlemlendiği gibi, kirliliklerden veya optik fononlardan kaynaklanan saçılma

olarak sınıflandırılabilir. Yarıiletkenlerde gözlemlenen en önemli saçılma mekanizmaları şunlardır:

(a) Örgü Saçılmaları: Yük taşıyıcılarının kristal örgüsünden saçılması, örgü atomlarının saçılma kesiti ile orantılıdır. Tek başına örgü saçılması nedeni ile oluşan ortalama serbest yol;

$$l_L = \frac{h^4}{16\pi^3} \frac{c_{11}}{kT(m_{n,p}\epsilon_D)^2} = \frac{A_L}{T} \quad (2.21)$$

ve ilgili özdirenç,

$$\rho_L = \frac{12\sqrt{2}\pi^{7/2}}{q^2 h^4} \frac{m_{n,p}^{5/2} \varepsilon_D (kT)^{3/2}}{c_{11} C_B} \quad (2.22)$$

olarak verilir. Burada, c_{11} , yarıiletkenin ortalama boylamsal elastik sabiti, ε_D , deformasyon potansiyeli, $m_{n,p}$, elektron ve deşik kütlelerini temsil eder (Wolf 1971).

Orantı sabiti A_L , titreşen atomların kütlesine ve örgü frekansına bağlıdır. Örgü titreşimleri (akustik fononlar) nedeniyle taşıyıcı mobilitesi teorik olarak,

$$\mu_L = \frac{\pi^{-7/2}}{12\sqrt{2}} \frac{q h^4 c_{11}}{m_{n,p}^{5/2} \varepsilon_D (kT)^{3/2}} = \frac{q \tau_c}{m_{n,p}} \quad (2.23)$$

yazılabilir. Yani μ_L , $m_{n,p}$ ve sıcaklık (T) ile orantılı olarak,

$$\mu_L \sim m_{n,p} T \quad (2.24)$$

şeklinde ifade edilebilir. Örgü mobilitesi, yarıiletkeninin kristal yönelimine bağlıdır.

(b) İyonize Saçılmalar: Farklı saçılma özelliklerine sahip iki tür örgü kusuru, bir yarıiletkende taşıyıcıların saçılmasını etkileyebilir (iyonize ve nötr saçılma merkezleri). Yüklü iyonize merkezleri (safsızlık iyonları) yarıiletkenin mobilitesini,

$$\mu_I = \frac{2^{7/2} (\varepsilon_s \varepsilon_0)^2 (kT)^{3/2}}{\pi^{3/2} q^3 m_{n,p}^{1/2} C_B} \frac{1}{\ln\{[1 + 9(\varepsilon_s \varepsilon_0 d_I kT)^2]/q^4\}} \quad (2.25)$$

olarak etkiler. Burada; μ_I , $m_{n,p}$ ve T ile

$$\mu_I \sim m_{n,p}^{-1/2} T^{3/2} \quad (2.26)$$

ile orantılıdır. Yalnızca yarıiletkendeki kirlilik dağılımına bağlı özdirenç ise;

$$\rho_I = \frac{\pi^{3/2} q^2 m_{n,p}^{1/2} C_B}{2^{7/2} (\varepsilon_s \varepsilon_0)^2 (kT)^{3/2}} \ln\left(\frac{1 + 9(\varepsilon_s \varepsilon_0 d_I kT)^2}{q^4}\right) \quad (2.27)$$

olarak yazılabilir. Burada; d_I komşu saçılma merkezleri arasındaki ortalama mesafe, ε_s alçak frekans dielektrik sabitidir. Ortalama serbest yol L_L , parçacık hızının bir fonksiyonudur. İyonize saçılmalarda; yük taşıyıcılarının çarpışmalarının mükemmel

şekilde elastik olduğu ve her saçılma merkezinin sonsuz bir kütleyle sahip olduğu kabul edilir. Özdirencin sıcaklıkla değişimi, logaritmik terimin nispeten sıcaklıktan bağımsız olmasında dolayı;

$$\rho_I = A_I T^{-3/2} \quad (2.28)$$

şeklinde ifade edilebilir (Wolf 1971).

(c) İyonize Olmayan Saçılmalar: Bu tür saçılmalarda, nötr bir atomun neden olduğu lokalize gerilme alanı (strain field), çevredeki taşıyıcılarının yolunu bozar ve mobil taşıyıcıların nötr bir atomun çekirdeğine çok yaklaşımları gerektiğinden, iyonize olmayan saçılmalar, saçılma mekanizmalarında ikincil öneme sahip olarak kabul edilir. Nötr saçılma merkezleri, mobilite ve özdirenci;

$$\mu_N = \frac{2\pi^3 q^3 m_{n,p}}{5\epsilon_s \epsilon_0 N_N h^3} \quad (2.29)$$

$$\rho_N = \frac{5\epsilon_s \epsilon_0 N_n h^3}{2\pi^3 q^4 C_B m_{n,p}} \quad (2.30)$$

şeklinde etkiler ve burada N_N , nötr saçılma merkezlerinin yoğunluğunu temsil eder.

(d) Optik Saçılmalar: İyonik (polar) kristallerde saçılma, negatif ve pozitif iyonların zıt yönlerde yani optik titreşim modlarında hareket ettiği örgü titreşimlerine bağlıdır.

(e) Kirlilik Saçılmaları: Yüksek kirlilik yoğunluğuna (N_d) sahip bir yarıiletkende, kirlilik saçılmasından kaynaklanan mobilite büyük olup;

$$\mu_D = \frac{32}{3\pi} \frac{kThq}{(\epsilon_D I_S)^2} \left(\frac{1-P}{1-2P} \right)^2 \frac{1}{m_{n,p} N_d} \quad (2.31)$$

ile ifade edilebilir. Burada ϵ_D deformasyon potansiyeli, I_S kristalografik kayma mesafesi, h Planck sabiti, q elektron yükü ve P Poisson oranıdır. Etkin kütle, taşıyıcı konsantrasyonun bir fonksiyonu olduğu için, kirlilik saçılmalarından kaynaklanan mobilite, yarıiletkenin taşıyıcı konsantrasyonuna bağlıdır. Deformasyon potansiyeli, taşıyıcı konsantrasyonundan nispeten bağımsızdır. Bu saçılmalardan kaynaklanan

mobilité ise; sıcaklık ile doğru, yarıiletkende bulunan kirlilik yoğunluğu ile ters orantılıdır (Wolf 1971).

2.3.1.3.1 Toplam Taşıyıcı Mobilitesi

Pratikte, yarıiletken içersinde birkaç saçma mekanizması aynı anda gerçekleşebilir. Bu durumda, taşıyıcıların toplam ortalama serbest yolu;

$$\frac{1}{I_c(v)} = \frac{1}{I_L} + \frac{1}{I_I(v)} + \frac{1}{I_N(v)} \quad (2.32)$$

ile ifade edilebilir. Burada v ortalama parçacık hızıdır. Ortalama serbest yol, sıcaklığın karmaşık fonksiyonları olan toplam taşıyıcı mobilitelerini ve yarıiletkenin öz direncini belirlemede kullanılabilir (Wolf 1971).

Toplam taşıyıcı mobilitesi ise, çeşitli saçılmalarda kaynaklanan mobilité ile ilişkili olup;

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} + \frac{1}{\mu_N} + \frac{1}{\mu_{opt}} + \frac{1}{\mu_D} \quad (2.33)$$

ile ifade edilebilir. Polar olmayan yarıiletkenlerde (ör. Si veya Ge), örgü ve kirlilik saçılmaları birincil öneme sahiptir dolayısı ile toplam mobilité,

$$\frac{1}{\mu} \approx \frac{1}{\mu_L} + \frac{1}{\mu_I} \quad (2.34)$$

şeklinde yazılabilir. Polar yarıiletkenlerde ise (ör. GaAs), optik mod saçılımı ayrıca önemlidir (Wolf 1971).

Farklı iletkenlik tipine sahip yarıiletkenlerde (n -tipi ve p -tipi), elektron ve deşik mobiliteleri birbirinden biraz da farklıdır. Safsızlık konsantrasyonunun az olduğu durumlarda, çoğunluk ve azınlık taşıyıcılarının mobiliteleri karşılaştırılabilir, çünkü her iki taşıyıcı türü de esasen aynı yük merkezinden etkilenir.

Sonuç olarak, toplam taşıyıcı mobilitesi, iyonize edilmiş kirlilik miktarına, yani donör ve akseptör konsantrasyonlarının toplamına bağlıdır. Bununla birlikte,

taşıyıcı konsantrasyonu, donör ve akseptör konsantrasyonlarının farkına bağlıdır (Wolf 1971).

2.3.1.3.2 Mobilitenin Sıcaklık Bağımlılığı

Özgün yarıiletkenlerde taşıyıcıların saçılma ve çarpışmaları örgü atomları ile ortaya çıkar. Çok düşük sıcaklıklarda örgü atomları sadece sıfır noktası enerjilerine sahiptir ve taşıyıcı saçılım kesitleri küçüktür. Artan sıcaklık ile birlikte, saçılma kesitleri daha büyük genlikteki termal titreşimler nedeni ile artar ve bu olay elektron-fonon çarpışma olasılığını artırır. Kristal içersinde elektronların bir elektrik alan varlığında hızlanması ve hareket eden elektronların fononlar tarafından saçılması, serbest elektronların momentum dağılımını etkiler. Mobilitenin sıcaklık bağımlılığı genellikle $\mu \sim T^{\pm n}$ şeklinde olup n değeri ise düşük ve yüksek sıcaklıklarda fonon saçılması ve kirlilik saçılmasına bağlı olan bir sabittir. Özgün yarıiletkenlerde, teorik olarak mobilitenin sıcaklık ile değişiminin $\mu \sim T^{-3/2}$ olması beklenir fakat deneysel olarak $\mu \sim T^{-3/2} - T^{-5/2}$ aralığında olduğu tespit edilmiştir (Wolf 1971).

Katkılı yarıiletkenlerde ise, taşıyıcı saçılmaları iyonize olmuş donör ve akseptörler arasında meydana gelir. Donör ve akseptör merkezleri, geniş bir saçılma kesitine sahip oldukları için mobilite üzerindeki etkileri belirgindir. Düşük sıcaklık bölgesinde, taşıyıcı mobilitesi en çok safsızlık atomlarından etkilendiği için, saçılma mobilitesinde kirlilik atomlarının etkisi göz önüne alınır. Düşük sıcaklıklarda taşıyıcılar kirlilik atomları ile etkileşime girdiğinde, kirlilik atomları ile taşıyıcılar arasında bir Coulomb kuvveti oluşmaktadır. Oluşan bu Coulomb kuvvetinin etkisi ile saçılan taşıyıcıların mobilitesinin sıcaklık bağımlılığı $\mu \sim T^{\pm n}$ ile verilebilir. Burada n ; kirlilik atomlarının yüklü olması durumunda $3/2$, nötr olması durumunda ise $1/2$ olan bir sabittir. Yüksek sıcaklıklarda ise, yarıiletken atomları safsızlık atomlarına göre daha baskın olduğu için bu bölgede örgü saçılmaları (fonon saçılmaları) taşıyıcı mobilitesine etki eder. Bu sıcaklık bölgesinde mobilitenin sıcaklık bağımlılığı $\mu \sim T^n$ ile orantılıdır ve n değeri genellikle $-3/2$ olan bir sabittir (Neamen 2003, Wolf 1971).

2.3.1.3.3 Yarıiletkenlerde Özdirenc

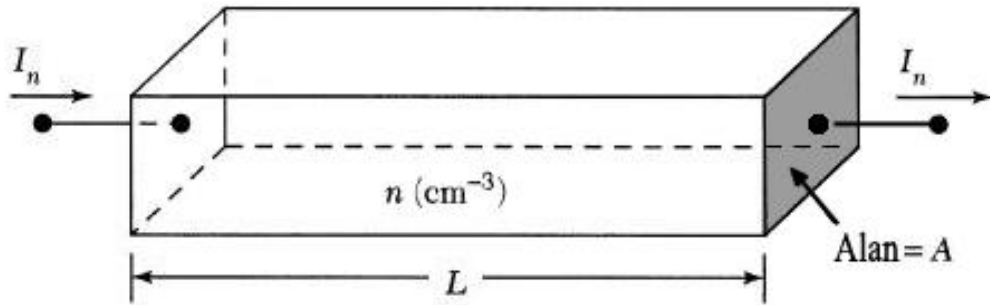
Bir yarıiletkenin özdirenci, çeşitli saçılma mekanizmalarından kaynaklanan sınırlı yük taşıyıcı mobilitesinin bir sonucudur. Şekil 2.3' de n -tipi bir yarıiletken malzemenin bir E elektrik alan altında elektronların hareket yönü gösterilmiştir. Şekil 2.3' deki yarıiletken malzemenin uzunluğu L , kesit alanı A ve taşıyıcı konsantrasyonu n olsun. Burada elektronların, uygulanan elektrik alanın etkisi altında taşınması, sürüklenme akımına neden olur (Sze 2002). Numunede akan elektronların akım yoğunluğu J_n ,

$$J_n = \frac{I_n}{A} = \sum_{i=1}^n (-qv_i) = -qn\mathbf{v}_n = qn\mu_n\mathbf{E} \quad (2.35)$$

olarak yazılabilir. Burada I_n , elektron sürüklenme akımıdır. Benzer şekilde deşiklerin akım yoğunluğu,

$$J_p = qp\mathbf{v}_p = qp\mu_p\mathbf{E} \quad (2.36)$$

denklemleri ile verilir.



Şekil 2.3 : Bir elektrik alan altında elektronların hareketi (Sze 2002).

Uygulanan bir E alanı nedeni ile yarıiletken numunede oluşan toplam akım yoğunluğu J ,

$$J = J_n + J_p = (qn\mu_n + qp\mu_p)\mathbf{E} \quad (2.37)$$

elektron ve deşik akım yoğunluklarının toplamı olarak ifade edilir. Burada parantez içindeki terim iletkenlik (σ) olarak tanımlanır.

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.38)$$

Yarıiletken malzemelerde elektrik alanının, akım yoğunluğuna oranı numunenin özdirencini tanımlar ve özdirenç değeri iletkenliğin tersine karşılık gelir. Yani özdirenç ρ ,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(n\mu_n + p\mu_p)} \quad (2.39)$$

denklemleri ile ifade edilir (Sze 2002).

Taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilite sıcaklığa duyarlı olup özdirencin termal davranışını etkiler. Taşıyıcı konsantrasyonu ayrıca sıcaklığa bağlı olan Fermi seviyesinin bir fonksiyonudur.

4 farklı sıcaklık bölgesi gözlenen yarı iletkenlerde, özdirenç sıcaklığa bağlı olarak farklı şekillerde etkilenir (Wolf 1971).

a) Çok Düşük Sıcaklık Bölgesi: Sıcaklığa bağlı özdirencin azalması kısmen yoğunlaşan akseptör veya donör miktarına bağlı olup, az sayıdaki taşıyıcı düşük enerji seviyelerine dönebilir ve bu nedenle daha fazla taşıyıcı serbest kalır. Taşıyıcı yoğunluğu üstel olarak sıcaklıkla birlikte artar ve iletimde bir taşıyıcı baskındır. Çoğu zaman, enerji aralığı yerine sığ kirliliklerin iyonizasyon enerjisi ile üstel olarak ilişkilidir.

b) Düşük Sıcaklık Bölgesi: Sıcaklık arttıkça kirlilik saçılma mobilitesi, özdirencin artması ile azalır. Aynı zamanda örgü saçılma mobilitesi azalırken özdirenç üzerindeki tüm sıcaklık etkileri nispeten küçüktür. Yani özdirence etki eden sıcaklık katkısı minimumdur.

c) Ara Sıcaklık Bölgesi: Bu sıcaklık aralığında taşıyıcı sayısı kirlilik atomları sayısı ile aynıdır ve tüm sıcaklık aralığında sabittir. Fakat örgü saçılma mobilitesi özdirencin artması ile azalarak sonuçlanır.

d) Yüksek Sıcaklık Bölgesi: Bu sıcaklık bölgesinde yasak enerji aralığı boyunca termal olarak uyarılan elektronların sayısı iyonize olmuş donör veya akseptör sayısından fazladır. Yani ;

$$N = n_i \gg N_d$$

$$p = n_i \gg N_a$$

Bu olay yarı iletkenlerde düşük özdirenç ile sonuçlanır. Taşıyıcı yaklaşık olarak sıcaklık ile birlikte üstel olarak artar (Wolf 1971).

2.3.2 Taşıyıcı Difüzyonu

Bir yarıiletkende sürüklenme mekanizmasına ilaveten, akım oluşturabilen ikinci bir mekanizma daha vardır. Bu mekanizma, yarıiletken malzemenin taşıyıcı konsantrasyonunun yoğunluk değişimine bağlı olarak bir akım oluşturabilir. Taşıyıcılar, yüksek konsantrasyonlu bölgeden düşük konsantrasyonlu bölgeye hareket etme eğilimindedirler ve bu hareket dolayısı ile oluşan akıma difüzyon akımı adı verilir (Sze 2002).

Difüzyon sürecini anlamak için, Şekil 2.4'de görüldüğü gibi, x yönünde değişen bir elektron yoğunluğunu varsayalım. Sabit bir sıcaklıkta, yarıiletken içerisindeki elektronların ortalama termal enerjisi x -yönünde değişmezken, elektron yoğunluğu $n(x)$, x eksenini boyunca değişir. Birim zaman ve birim alan başına $x=0$ 'da düzlemi geçen elektron sayısını göz önünde bulunduralım. Sınırlı sıcaklıklar nedeni ile, elektronlar termal hızı v_{th} ve ortalama serbest yol l ile tesadüfi termal hareketlere sahiptir. Elektronların ortalama serbest yolu,

$$l = v_{th} \tau_c \quad (2.40)$$

eşitliği ile verilir. Burada, τ_c elektronların ortalama serbest zamanını temsil eder. $x=-l$ 'de bulunan elektronlar, sol tarafa ortalama serbest yol uzağındadır ve sağa veya sola hareket etme şansları eşittir. Ayrıca elektronların yarısı, ortalama serbest zaman τ_c boyunca $x=0$ düzlemi boyunca ilerleyecektir. Bu durumda, sol taraftan $x=0$ düzlemini geçen elektronların birim alan başına ortalama elektron akış hızı F_1 ,

$$F_1 = \frac{\frac{1}{2}n(-l)l}{\tau_c} = \frac{1}{2}n(-l)v_{th} \quad (2.41)$$

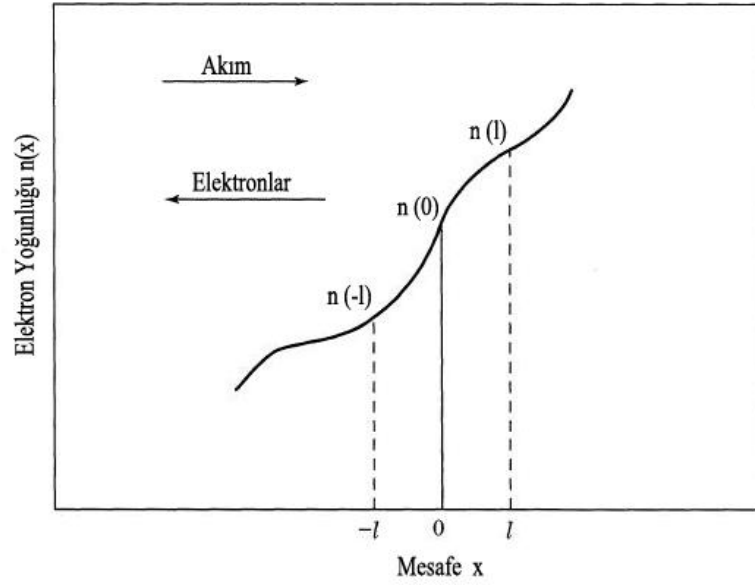
ile verilir. Benzer olarak, sağ taraftan ($x=l$), $x=0$ düzlemini geçen elektronların birim alan başına ortalama elektron akış hızı F_2 ,

$$F_2 = \frac{1}{2} n(-l) v_{th} \quad (2.42)$$

şeklinde yazılabilir. Bu durumda, sol taraftan sağ tarafa doğru olan taşıyıcıların net akış oranı F ,

$$F = F_1 - F_2 = \frac{1}{2} v_{th} [n(-l) - n(l)] \quad (2.43)$$

denklemleri ile ifade edilir (Sze 2002).



Şekil 2.4 : Elektron yoğunluğu ile mesafe ilişkisi (Sze 2002).

Elektron konsantrasyonunu, $x=\pm l$ civarında yalnızca ilk iki terim tutularak Taylor serisine genişletilirse,

$$F = \frac{1}{2} v_{th} \left\{ \left[n(0) - l \frac{dn}{dx} \right] - \left[n(0) + l \frac{dn}{dx} \right] \right\} \quad (2.44)$$

$$F = -v_{th} l \frac{dn}{dx} = -D_n \frac{dn}{dx} \quad (2.45)$$

elde edilir. Burada $D_n = v_{th} l$ ile ifade edilebilir ve difüzyon katsayısı olarak adlandırılır. Her elektron bir $(-q)$ yükü taşıdığından dolayı, taşıyıcıların akışı net bir akım oluşturur.

$$J_n = -qF = qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.46)$$

Oluşan bu akım difüzyon akımı olarak adlandırılır. Difüzyon akımı, elektron yoğunluğunun konum türevi ile orantılıdır. Difüzyon akımı, taşıyıcı konsantrasyon yoğunluğunun değişiminden kaynaklanan, rastgele termal hareketler sonucunda oluşur. Elektron yoğunluğu x konumu boyunca artar ve elektronlar negatif x yönüne doğru yayılırlar. Bu durumda akım pozitifdir ve Şekil 2.4'de gösterildiği gibi, elektronların tersi yönde akmaktadır (Sze 2002).

2.3.2.1.1 Akım Yoğunluğu Eşitlikleri

Bir yarıiletkeninde, taşıyıcı konsantrasyon gradyanına ek olarak, bir de elektrik alan mevcut olduğunda, yarıiletken içerisinde hem sürüklenme akımı hemde difüzyon akımı olacaktır (Sze 2002). Herhangi bir noktada, pozitif x eksen yönünde E elektrik alanı varlığında, elektronların oluşturduğu toplam akım yoğunluğu,

$$J_n = q\mu_n nE + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.47)$$

sürüklenme ve difüzyon bileşenlerinin toplamı olarak verilir. Benzer şekilde deşiklerden kaynaklı oluşan akım yoğunluğu,

$$J_p = q\mu_p pE - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.48)$$

şeklinde yazılabilir. Bu denklemden pozitif deşik gradyanı, deşikler negatif x doğrultusunda yayıldığı için negatif alınmıştır ve oluşan akımın yönü yine negatif x yönünde olacaktır (Sze 2002).

2.3.3 Hall Etkisi

Bir yarıiletken içerisindeki taşıyıcı konsantrasyonu, kirlilik konsantrasyonundan farklı olabilir. Bunun nedeni ise iyonize edilmiş kirlilik yoğunluğunun, sıcaklık ve kirlilik enerji seviyelerine bağlıdır. Taşıyıcı

konsantrasyonunu doğrudan ölçmek için kullanılan en yaygın yöntem Hall etkisi ölçümleridir. Hall ölçümleri doğrudan taşıyıcı türünü belirleyebildiği için (yarıiletkenin iletkenlik tipini), yük taşıyıcısı olarak deşiklerin varlığını göstermek için en güvenilir yöntemlerden biri olarak kullanılabilir. Şekil 2.5’ de p -tipi bir yarıiletken örnek üzerinden, x eksenini boyunca uygulanan bir elektrik alan ve z eksenini boyunca uygulanan manyetik alan gösterilmektedir (Sze 2002). Manyetik alana bağlı Lorentz kuvveti,

$$\mathbf{F} = q\mathbf{v} \times \mathbf{B} = qv_x B_z \quad (2.49)$$

ile verilebilir. Lorentz kuvveti, x yönünde akan deşiklere yukarı doğru bir kuvvet uygulayacaktır. Yukarı yönlendirilmiş akım, numunenin üst kısmında deşik birikmesine yol açar, bu olay aşağı yönlü bir E_y elektrik alanının oluşmasına neden olur. Kararlı durumda, y yönünde net bir akım akışı olmadığından, y eksenini boyunca oluşan elektrik alan Lorentz kuvvetini dengeler. Bu eşitlik,

$$qE_y = qv_x B_z \quad (2.50)$$

veya

$$E_y = v_x B_z \quad (2.51)$$

şeklinde yazılabilir.

Oluşan elektrik alan E_y , $v_x B_z$ 'ye eşit hale geldiğinde, deşikler x -eksenini boyunca sürüklenirken, y yönü boyunca bir kuvvete maruz kalmazlar. Oluşan bu elektrik alan Hall alanı olarak adlandırılır. Eğer, yarıiletken malzemenin y yönündeki genişliği w ve z yönündeki kalınlığı A ise, Hall alanından dolayı oluşan y yönündeki Hall voltajı,

$$V_H = E_y w \quad (2.52)$$

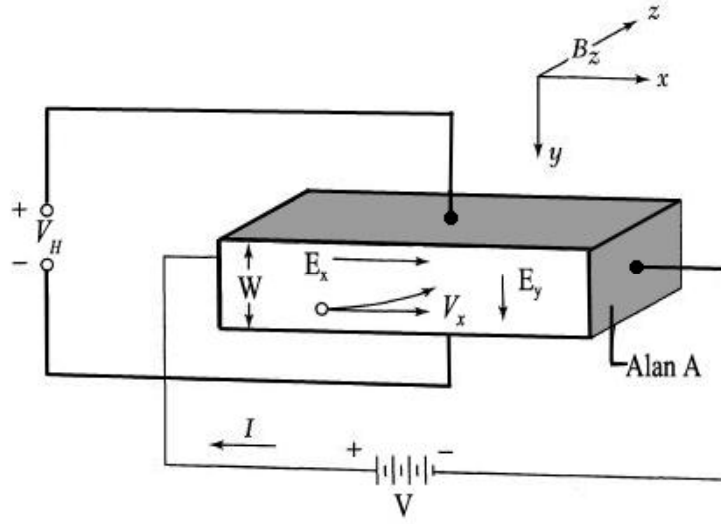
olarak verilebilir (Sze 2002). Bu durumda Hall alanı,

$$E_y = \left(\frac{J_p}{qp} \right) B_z = R_H J_p B_z \quad (2.53)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, J_p , deşik akım yoğunluğu ve R_H ise Hall katsayısıdır ve R_H , p -tipi bir yarıiletken için,

$$R_H = \frac{1}{qp} \quad (2.54)$$

pozitif değere sahiptir ve burada p deşik yoğunluğunu temsil eder. Benzer sonuçlar n -tipi yarıiletken malzemeler için yazılabilir ve n -tipi malzemeler için Hall katsayısı negatif değere sahiptir.



Şekil 2.5 : Hall etkisinin şematik gösterimi (Sze 2002).

Bilinen akım ve manyetik alan değerleri için, deşik konsantrasyonu,

$$p = \frac{1}{qR_H} = \frac{J_p B_z}{qE_y} = \frac{(I/A)B_z}{q(V_H/w)} = \frac{IB_z w}{qV_H A} \quad (2.55)$$

olarak yazılabilir. Böylece, Hall etkisi ölçümleri ile malzemeye ait taşıyıcı konsantrasyonu ve iletkenlik tipi doğrudan elde edilebilir (Sze 2002).

2.4 Yarıiletkenlerin Optik Özellikleri

2.4.1 Fotoiletkenlik

Bir yarıiletken üzerine bant aralığından daha yüksek enerjiye sahip fotonlar gönderildiğinde, yarıiletken malzeme içerisindeki fazlalık taşıyıcılar (elektronlar veya deşikler) artmaya başlar ve bu olay numunenin iletkenliğinin de artmasına

neden olur. Optik uyarım sonucunda meydana gelen bu iletkenlik artışı fotoiletkenlik olarak adlandırılabilir (Karabulut 2003).

Tek tip taşıyıcı olan homojen bir yarıiletken üzerine ışık düşürüldüğünde, malzemenin foto-uyarımı, taşıyıcı konsantrasyonu n ve taşıyıcı mobilitesi μ' ye bağlı olarak değişim gösterir. Bu durumda örneğin toplam iletkenliği,

$$\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma = q(n_0 + \Delta n)(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (2.56)$$

şeklinde yazılabilir. Burada, Δn taşıyıcı konsantrasyonunda, $\Delta\mu$ mobilitede meydana gelen artışa ve $\sigma_0 = n_0 q \mu_0$ ise örneğin ışık ile uyarılmadan (karanlık altında) önceki iletkenliğine karşılık gelir. Bu durumda iletkenlik artışı,

$$\Delta\sigma = q\mu_0\Delta n + (n_0 + \Delta n)q\Delta\mu \quad (2.57)$$

olarak yazılabilir. Taşıyıcı konsantrasyonundaki değişim Δn ,

$$\Delta n = \phi\tau_n \quad (2.58)$$

ile ifade edilebilir. Burada, ϕ foto-uyarım hızı ($m^{-3}s^{-1}$) ve τ_n elektronların ortalama ömür süresidir. Bu durumda denklem (2.57) yeniden yazılırsa,

$$\Delta\sigma = q\mu_0\tau_n\phi + n_0q\Delta\mu \quad (2.59)$$

halini alır. Eşitlik (2.59)' da elektronun ortalama ömrü sabittir ve fotoiletkenlik foto-uyarım (ϕ) ile orantılıdır. Fotoiletkenlikteki değişim,

$$\Delta\sigma = q\mu_0\tau_n\phi \quad (2.60)$$

olarak yazılabilir. Elektronların ortama ömürleri τ_n foto-uyarım hızının bir fonksiyonu ise fotoiletkenlik,

$$\Delta\sigma = q\mu_0\tau_n(\phi) \quad (2.61)$$

ile verilebilir (Karabulut 2003).

Fotoiletkenliğin foto-uyarım hızına bağımlılığı $\Delta\sigma \sim \phi^n$ şeklinde yazılabilir. Burada n değeri yeniden birleşme mekanizmalarını belirleyen bir sabittir. Eğer $0,5 < n < 1$ ise; yeniden birleşmede tek tip kusur seviyeleri baskındır. Tek merkezli

yeniden birleşme modeli ile bu bağımlılık açıklanabilir. $n=0,5$ değeri bimoleküler yeniden birleşmeye karşılık gelir ve bu durumda taşıyıcı ömrü ışık uyarım hızının artması ile birlikte azalır. n' nin 1 değerleri için ise monomoleküler yeniden birleşme mekanizmasından bahsedilebilir. Bu durumda taşıyıcı ömrü sabittir ve yarıiletkenin karanlık özellikleri tarafından kontrol edilir (Karabulut 2003).

2.4.2 Optik Soğurma

Bir yarıiletkenin bant aralığını ölçmek için kullanılan en yaygın yöntemlerden biri, optik soğurma yöntemidir. Bu yöntemde, belirli dalga boylarında seçilen fotonlar numune üzerine gönderilerek, malzemenin gelen fotonlara karşı davranışı incelenir. Enerjisi yarıiletkenin bant aralığından büyük olan fotonlar soğurulurken, bant aralığından daha küçük enerjiye sahip fotonlar iletilir. Bu yöntem yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığının doğru bir ölçümünü vermektedir (Sze 2002).

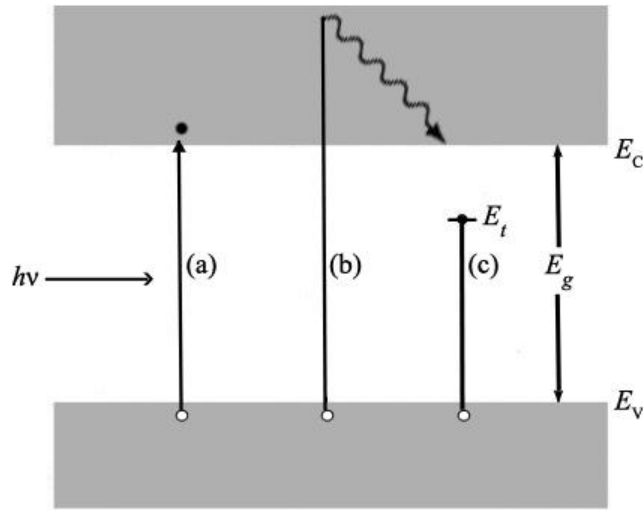
Şekil 2.6' da yarıiletkendeki basit geçişler gösterilmektedir. Numune üzerine gönderilen foton enerjisi $h\nu$, yarıiletkenin yasak enerji aralığı E_g 'ye eşitse (Şekil 2.6.a), fotonlar elektron deşik çiftleri oluşturmak üzere soğurulurlar. Eğer gönderilen fotonun enerjisi $h\nu$, E_g 'den büyükse, yine bir elektron-deşik çifti üretilir ve bu olaya ek olarak Şekil 2.6.b' de gösterildiği gibi fazla enerji ($h\nu-E_g$), ısı enerjisi olarak dağıtılır. Şekil 2.6.a ve 2.6.b'deki geçişler banttan banda geçişler olarak tanımlanır. Öte yandan, E_g 'den daha küçük $h\nu$ değerleri için, bir foton ancak Şekil 2.6.c'de gösterildiği gibi, kimyasal kirlilikler veya fiziksel kusurlardan dolayı, yasaklanmış bant aralığında mevcut enerji durumları (tuzak seviyeleri) varsa soğurulabilir. Bu olaya ikincil geçişler adı da verilir (Sze 2002).

Kalınlığı x olan bir yarıiletken numuneye Şekil 2.7'deki gibi I_0 şiddetinde ışın gönderildiğinde, gelen bu ışın, I şiddeti ile numuneyi geçecektir. I ile I_0 arasındaki ilişki LAMBERT-BEER yasası ile,

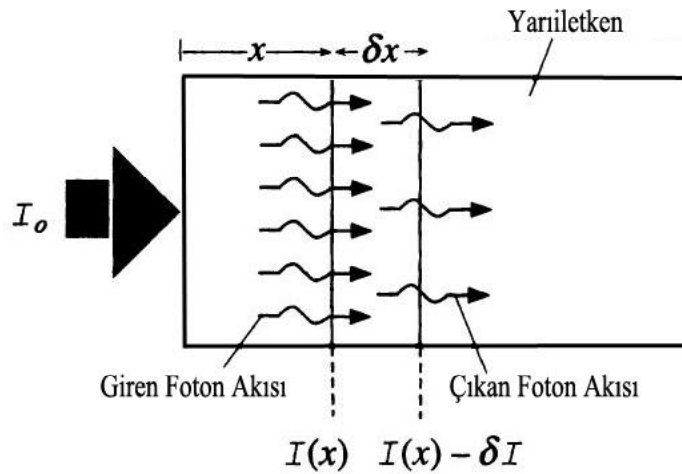
$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.62)$$

verilir. Burada, α yarıiletkenin soğurma katsayısıdır.

Optik soğurma olayı, dolaylı ya da dolaysız olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşmektedir. Bu olaylar Şekil 2.8’ de gösterilmektedir. Şekil 2.8.a’ da doğrudan bant aralığına sahip, Şekil 2.8.b’ de ise dolaylı bant aralığına sahip bir yarıiletkenin $E-k$ diyagramı gösterilmektedir. Doğrudan veya dolaylı bant geçişleri arasındaki fark, yarıiletkenin Brillouin bölgesinde, iletim bandının minimumu ile valans bandının maksimumunun konumları ile ilgilidir. Doğrudan bant yapılı yarıiletkenlerde, valans bandının maksimumu ile iletim bandının minimumu aynı k değerine sahiptir. Dolaylı bant yapısına sahip yarıiletkenlerde ise, iletim bandı minimum değeri $k=0$ ’da değil, genellikle bölge kenarında veya yakınında bulunmaktadır (Fox 2001).



Şekil 2.6 : (a) $h\nu = E_g$ (b) $h\nu > E_g$ (c) $h\nu < E_g$ için optik soğurma olayı (Sze 2002).



Şekil 2.7 : Fotonların x kalınlıklı bir yarıiletkende soğurulması (Kasap 2006).

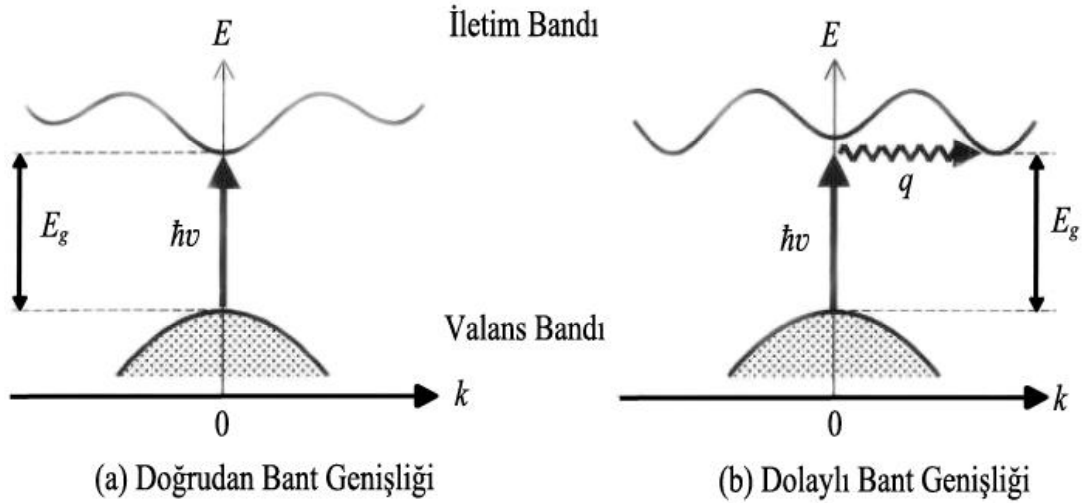
Doğrudan bant geçişlerinde, geçiş esnasında $k=0$ 'da momentum korunur ve elektronlar dalga vektörlerini değiştirmezler. Doğrudan bant geçişleri için soğurma katsayısı,

$$\alpha(h\nu) = A^*(h\nu - E_g)^n \quad (2.63)$$

ile verilir. Burada A^* ise,

$$A^* \approx \frac{q^2 \left(2 \frac{m_e^* m_h^*}{m_e^* + m_h^*} \right)}{nch^2 m_e^*} \quad (2.64)$$

şeklinde yazılabilir. Burada n , izinli geçişler için $1/2$, izinsiz geçişler için $3/2$ bir sabittir (Pankove 1971).



Şekil 2.8 : (a) Doğrudan ve (b) Dolaylı bant geçişleri (Fox 2001).

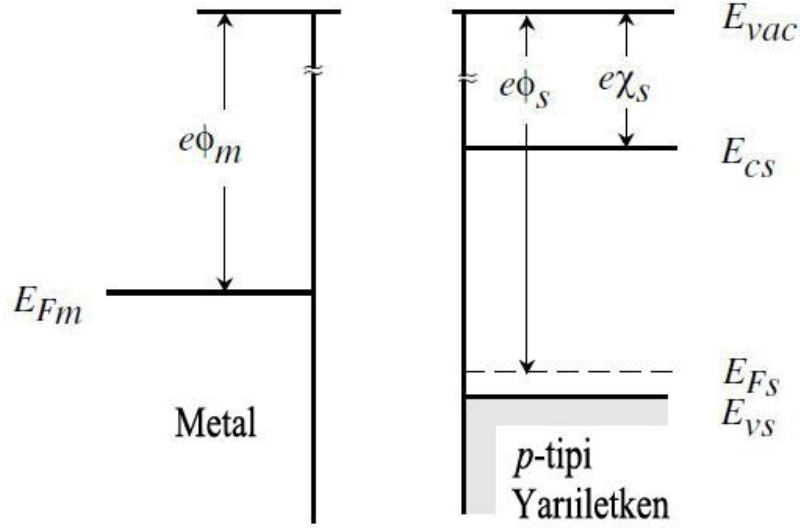
Dolaylı bant geçişlerinde ise, valans bandından bir elektronun momentumunu koruyarak iletim bandına geçiş yapabilmesi bir fotonun soğurulması ve hemen sonrasında ise bir fononun salınması veya saçılması gerekmektedir. Bu süreçte foton, elektronun iletim bandına geçebilmesi için gerekli enerjiyi sağlarken, fonon momentumun korunumunu sağlamaktadır (Pankove 1971).

2.5 Metal-Yarıiletken Eklemler

2.5.1 Schottky Bariyeri

Bir yarıiletken ile bir metal bir araya getirilerek bir eklem oluşturulduğunda, kullanılan metalin türüne bağlı olarak, oluşan eklem doğrultucu veya omik olabilir. Eklem omik veya doğrultucu olması aynı derecede önemlidir. Doğrultucu kontaklar, alternatif akımı doğru akıma çeviren aygıtlar gibi birçok elektronik cihazda yaygın olarak kullanılmaktadır. Öte yandan, tüm yarıiletken cihazların elektronların her iki yönde kolayca akabileceği omik kontaklara da ihtiyacı vardır (Hummel 2001).

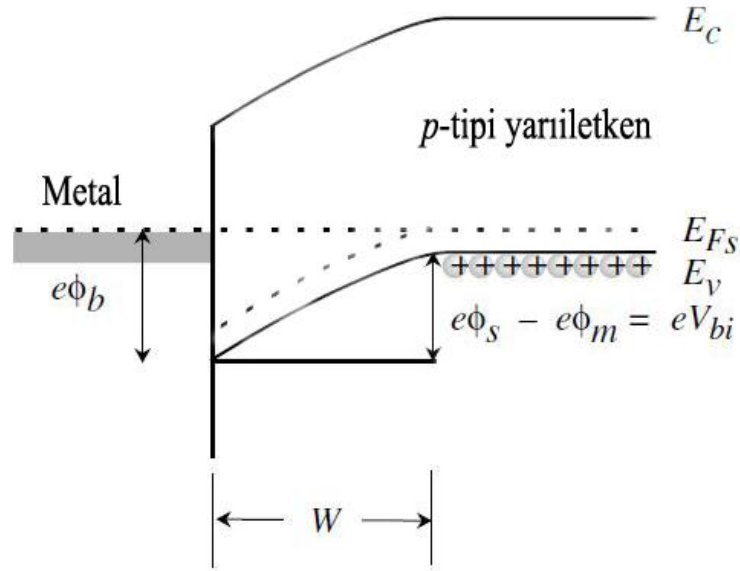
Metal ile yarıiletken temas ettirildiğinde, sistem dengeye gelene kadar aralarında yük akışı meydana gelir ve bu yük akışı, metal ile yarıiletkenin Fermi seviyeleri birbirine eşit oluncaya kadar devam eder. Şekil 2.9' da metal ve *p*-tipi bir yarıiletkenin kontak oluşturmadan önceki bant diyagramları verilmiştir.



Şekil 2.9 : Eklem oluşumundan önce metal ve *p*-tipi yarıiletkenin bant yapısı (Singh 2008).

Şekil 2.9' da, E_{Fm} , metalin, E_{Fs} yarıiletkenin Fermi seviyesini, E_{vS} , yarıiletkenin valans bandını, E_{cS} ise yarıiletkenin iletim bandını temsil eder. E_{vac} ,

metal ve yarıiletken için, kontak oluşmadan önceki vakum enerji seviyesidir. $e\phi_m$, metalin iş fonksiyonudur. İş fonksiyonu, Fermi seviyesindeki bir elektronu, metalin dışındaki vakum seviyesine çıkartmak için gerekli enerjidir. $e\phi_s$ yarıiletkenin iş fonksiyonunu, $e\chi_s$ ise yarıiletkenin elektron ilgisi. Elektron ilgisi (afinite), bir elektronu, iletim bandının tabanından vakum seviyesine çıkarmak için gereken minimum enerji olarak tanımlanabilir. Kontakta önce, yarıiletkenin Fermi seviyesi, metalin Fermi seviyesinin ($\phi_s - \phi_m$) kadar altındadır. Yani, yarıiletkenin iş fonksiyonu, metalin iş fonksiyonundan daha büyüktür. Eklem oluştuktan sonra, her iki tarafın Fermi seviyeleri hizalanana kadar elektronlar metalden yarıiletkene doğru yayılırlar ve böylece metal içerisinde pozitif yük fazlalığı meydana gelir. Ayrıca, yarıiletken tarafına geçen elektronlar buradaki deşikleri iyonize ederler ve yarıiletken tarafında negatif yük birikmesi oluşur. Metalin elektron sayısı, p -tipi yarıiletkenin elektron sayısından fazla olduğu için, negatif yükler W kalınlığında ve tüketim bölgesi adı verilen bir ara bölgede birikir. Şekil 2.10'da $\phi_s > \phi_m$ durumu için, metal- p -tipi yarıiletkenin kontakta sonraki enerji bant diyagramı verilmiştir (Streetman, 2009).



Şekil 2.10 : p -tipi yarıiletken-metal doğrultucu (Schottky) kontakın enerji-bant diyagramı (Singh 2008).

Metal-yarıiletken eklemi oluştuktan sonra, metalden yarıiletkene doğru bir elektrik alan ve dolayısı ile bir potansiyel oluşur. Oluşan bariyer potansiyeli V_0 ,

yarıiletkenden metale doğru olan deşik difüzyonunu geciktirir ve yarıiletken tarafından metal tarafına geçmek isteyen deşikler için yüzey engeli,

$$eV_0 = e\phi_s - e\phi_m \quad (2.65)$$

olarak verilir (Sze 1981).

Doğrultucu kontak oluştuktan sonra, dışarıdan harici bir voltaj uygulanmadığında, deşikler için bariyer yüksekliği, basitçe metalin iş fonksiyonu ile yarıiletkenin elektron ilgisi arasındaki fark olarak tanımlanabilir. Bir metal ile p -tipi yarıiletken arasında oluşturulan ideal bir kontak için bariyer yüksekliği ϕ_b ,

$$e\phi_b = E_g - (e\phi_m - e\chi) \quad (2.66)$$

ile verilir. Burada, E_g yarıiletkenin yasak enerji aralığıdır (Sze 1981).

Buraya kadar bahsedilenler, yarıiletkenin iş fonksiyonunun metalin iş fonksiyonundan daha büyük olması durumunda, metal yarıiletken eklemının bariyer oluşumunu açıklamıştır. Tam tersi durumda, yani metalin iş fonksiyonunun yarıiletkenin iş fonksiyonundan büyük olduğu durumlarda, eklem oluşmadan önce yarıiletkenin Fermi seviyesi, metalin Fermi seviyesinden $(\phi_m - \phi_s)$ kadar yukarıdadır. Metal ile yarıiletken bir birleşim oluştuğunda ise, doğrultucu kontakın aksine bir tüketim bölgesi oluşmaz, çünkü Fermi seviyelerini eşitlemek için gereken elektrostatik potansiyel fark, yarıiletken içerisindeki çoğunluk taşıyıcılarının toplanmasına neden olur. Bu durumda oluşturulan eklemlerde doğrultma olmaz. Eklem akımının yönünden bağımsız olarak omik davranış sergiler (Streetman, 2009).

2.5.2 Metal Yarıiletken Eklemlerde Kapasitans

Metal yarıiletken eklemlerin tüketim bölgesinin elektrik alanı; uygulanan gerilime, bariyer yüksekliğine ve safsızlık konsantrasyonuna bağlı olarak değişir. Yarıiletkenin dejenere olmadığı ve düzgün katkılı olduğu varsayılarak, tüketim bölgesinin genişliği Poisson denklemi kullanılarak hesaplanabilir. Tüketim bölgesindeki yük yoğunluğu, sadece düzgün dağılmış iyonize edilmiş akseptörlerden kaynaklanıyorsa, tüketim bölgesinin genişliği;

$$W = \left(\frac{2\varepsilon_s}{qN_a} |V_0 - V| \right)^{1/2} \quad (2.67)$$

olarak verilebilir (Sze 2002). Burada ε_s yarıiletkenin dielektrik sabiti, V_0 kontak potansiyeli, N_a yarıiletkenin akseptör yoğunluğu, V ise ekleme harici uygulanan voltajdır. Burada, $V > 0$ için, kontak düz beslemede, $V < 0$ için, kontak ters beslemededir. Yarıiletkenin tüketim bölgesinde, birim alan başına düşen yük yoğunluğu;

$$Q = \left[2q\varepsilon_s N_a \left(V_0 - \frac{kT}{q} \right) \right]^{1/2} \quad (2.68)$$

ile verilir ve bu yük yoğunluğu bir eklem kapasitansına neden olur. Metal yarıiletken ekleme oluşan kapasitans,

$$C = A \left[\frac{q\varepsilon_s N_a}{2 \left(V_0 + V_R - \frac{kT}{q} \right)} \right]^{1/2} \quad (2.69)$$

ile verilir. Burada, A diyotun kesit alanı, V_R diyota uygulanan ters voltajdır (Yılmaz 2004). Burada kapasitans,

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2V_0}{e\varepsilon_s N_a A^2} - \frac{2}{e\varepsilon_s N_a A^2} V \quad (2.70)$$

olarak da yazılabilir. Bir Schottky diyot için, kapasitans voltaj ölçümlerinden, C^{-2} 'nin V_R 'ye göre grafiği çizildiğinde, bu grafiğin eğimini kullanılarak akseptör konsantrasyon yoğunluğu olan N_a ve grafiğin voltaj eksenini kestiği noktadan ise kontak potansiyeli olan V_0 bulunabilir (Sze 2002). Grafiğin voltaj eksenini kestiği nokta sayesinde Schottky diyotun engel yüksekliği bulunabilir. Diyotun engel yüksekliği;

$$\phi_b = V_i + V_n + \frac{kT}{q} - \Delta\phi \quad (2.71)$$

yardımı ile hesaplanabilir. Burada V_i , C^{-2} 'nin V_R grafiğinin voltaj eksenini kestiği nokta, V_n iletim bandının altındaki Fermi seviyesinin derinliğidir. Bu seviye, katkılama konsantrasyonu bilindiği takdirde hesaplanabilir. $\Delta\phi$ ise Schottky bariyer

düşmesi olarak ifade edilebilir ve $\Delta\phi$, uygulanan harici voltajın bir fonksiyonudur (Sze, 1981).

2.5.3 Schottky Diyotlarda akım Taşıma Mekanizmaları

Metal yarıiletken kontaklarda, akım iletimi $p-n$ eklemindeki azınlık taşıyıcıların aksine, çoğunluk taşıyıcılar tarafından sağlanmaktadır. Bir Schottky diyot boyunca akan akım için bir dizi farklı mekanizmadan bahsedilebilir. Schottky bariyerlerinde başlıca akım taşıma mekanizmaları; termiyonik emisyon, difüzyon ve tünelleme olarak sıralanabilir. Bu taşıma mekanizmalarından en önemli ve en çok gözlenen mekanizma, bariyer yüksekliği $q(V_0-V)$ ' dan daha yüksek enerjiye sahipdeşiklerin bariyerin üstesinden gelebildiği ve eklemi geçtiği termiyonik emisyon mekanizmasıdır. Bu mekanizmada, uygulanan voltaj değıştikçe, eklemin bariyer yüksekliği değıştiği için,deşiklerin oluşturduğu akım yoğunluğu da değışecektir (Singh 1995).

Bariyer boyuncadeşikler, termiyonik emisyon ek olarak tünelleme yolu ile de akım üretebilirler. Tünelleme akım mekanizması, yarıiletken ağır bir şekilde katkılı ve dolayısı ile tüketim bölgesinin genişliğinin dar olduğu durumlarda görülür. Kusurların az olduğu yüksek kaliteli Schottky bariyerlerinde daha az görülen diğer mevcut mekanizmalar, azınlık taşıyıcı enjeksiyonu ve tuzak seviyeleri ile ilişkili olan rekombinasyon akımları olarak sıralanabilir (Singh 1995).

2.5.3.1.1 Termiyonik Emisyon Akımı

Schottky bariyerinde, tünelleme akım mekanizmasının etkin olmadığı varsayılarak, metal-yarıiletken ekleminden geçendeşiklerin, birleşimdeki bariyer yüksekliğinden daha fazla enerjiye sahip olması gerekmektedir. Daha düşük enerjiye sahipdeşikler bariyerin öbür tarafına geçemezler. Bununla birlikte, metalden yarıiletkene geçen elektronlar ekleme uygulanan voltajdan etkilenmezler. Böylece, metalden yarıiletkene doğru akan akım, eklemin denge durumu ile aynıdır (Singh 1995).

Yarıiletken bölgesindeki deşiklerin Boltzmann istatistiğine göre dağıldığını varsayılarak, yarıiletken içerisindeki deşiklerin konsantrasyonu;

$$p = p_0 \exp\left(-q \frac{(V_0 - V)}{kT}\right) \quad (2.72)$$

olarak yazılabilir. Burada p_0 , nötr bölgedeki deşik konsantrasyonu, V_0 kontak potansiyeli ve V ise düz besleme durumunda pozitif, ters besleme durumunda negatif olan harici voltajdır. p_0 yoğunluğunu, etkin deşik yoğunluğu N_v cinsinden,

$$p_0 = N_v \exp\left(-\frac{(E_F - E_v)}{kT}\right) \quad (2.73)$$

ifade edilebilir. Böylece deşik konsantrasyonu, eklem yüksekliği ϕ_b cinsinden,

$$p = N_v \exp\left(-q \frac{(\phi_b - V)}{kT}\right) \quad (2.74)$$

yazılabilir. Yarıiletkenden metale doğru akan akım yoğunluğu (J_{sm}), termiyonik emisyon teorisine göre,

$$J_{sm} = qp \left(\frac{kT}{2\pi m^*}\right) \exp\left(-\frac{m^* v^2}{2kT}\right) \quad (2.75)$$

ifade edilir. Burada, m^* , serbest deşiklerin etkin kütlesi, v ise deşiklerin bariyeri geçmesi için gereken minimum hız olarak tanımlanabilir. Bariyerin üzerinden deşiklerin geçebilmesi için gereken hız,

$$\frac{1}{2} m v^2 = q(V_0 - V) \quad (2.76)$$

eşitliğini sağlamak zorundadır. Bu durumda, yarıiletkenden metale doğru akan akım yoğunluğunu deşik hızı ve deşik konsantrasyonu cinsinden,

$$J_{sm} = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) \quad (2.77)$$

yazabiliriz. Burada A^* , metal içerisine yayılan deşikler için Richardson sabiti olarak tanımlanır. Richardson sabitinin değeri,

$$A^* = \left(\frac{4\pi q m^* k^2}{h^3} \right) \quad (2.78)$$

şeklinde yazılabilir (Singh 1995, Yılmaz 2004).

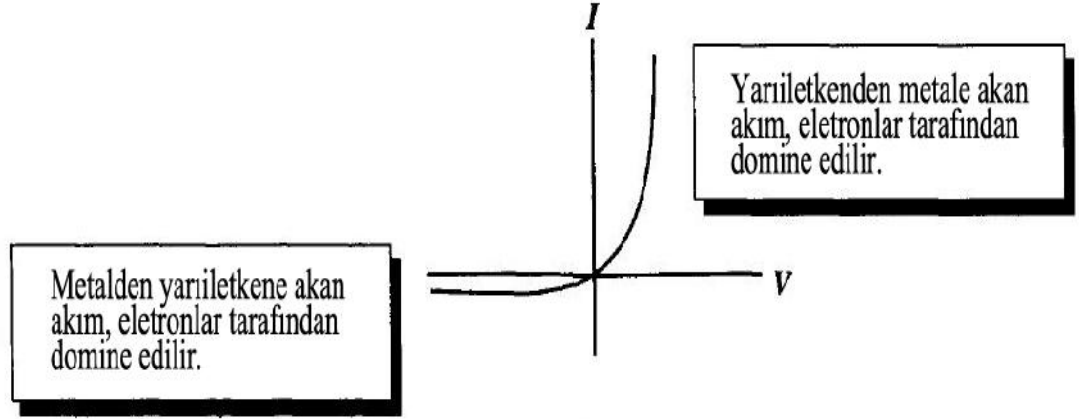
Schottky eklemine uygulanan gerilim V sıfır olduğunda, metalden yarıiletkenine geçen akım yoğunluğu (J_{ms}) ile yarıiletkenden metale doğru akan akım birbirini dengelemelidir ve J_{ms} ,

$$J_{ms} = J_{sm}(V = 0) = -A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (2.79)$$

olarak ifade edilir. Schottky bariyerine harici bir V voltajı uygulandığında ise, metalden yarıiletkenine doğru geçen elektronlar için bariyer yüksekliği değişmez ve J_{ms} sabit kalır ($=J_0$). Bu durumda, bir V voltajı altında diyotta oluşan net akım termoiyonik emisyon teorisine,

$$J = J_{sm} - J_{ms} = J_0 \left[\exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (2.80)$$

ile ifade edilir. Burada J_0 , doyma akım yoğunluğunu temsil eder. Schottky bariyerlerindeki doyma akımı, benzer kontak potansiyeline sahip $p-n$ ekleminden daha yüksek değere sahiptir. Schottky diyotların bu özelliği, düz besleme durumunda uygulanan çok düşük voltajlarda bile, akım ileten duruma geçmesine, ancak aynı zamanda yüksek bir ters akıma neden olur. Şekil 2.11'de bir Schottky diyotun düz ve ters besleme durumunda akım gerilim karakteristiği verilmiştir. Ayrıca bir Schottky diyotta, metalden yarıiletkenine geçen akım değişmeden kalırken, yarıiletken tarafındaki deşikler için potansiyel bariyeri uygulanan voltaja bağlı olarak değiştiği için akım yoğunluğu da ona bağlı olarak değişir (Singh 1995, Yılmaz 2004).



Şekil 2.11 : Bir Schottky diyotun harici voltaj altında akım gerilim karakteristiği (Singh 1995).

2.6 p-n Heteroeklemler

2.6.1 Dengede p-n Eklemi

p-n eklemler, katıhal elektronğinde en önemli aygıtlardan biridir. *p-n* diyotlar elektronik ve optoelektronik alanında, doğrultucu, dalga şekillendirici, değişken kapasitör, lazer ve dedektör vb. olarak kullanılabilirler. Ayrıca elektronik teknolojisinde çok önemli cihazlardan biri olan bipolar transistörlerin temel bileşeni *p-n* eklemidir. Bir *p-n* ekleminin nasıl çalıştığını anlamak için;

- i) Malzemeler içerisindeki elektron ve deşiklerin taşıyıcı dağılımlarının,
- ii) Oluşan yapıdaki akımdan sorumlu olan fiziksel süreçlerin

bilinmesi gerekmektedir (Singh 2008, Erol 2013).

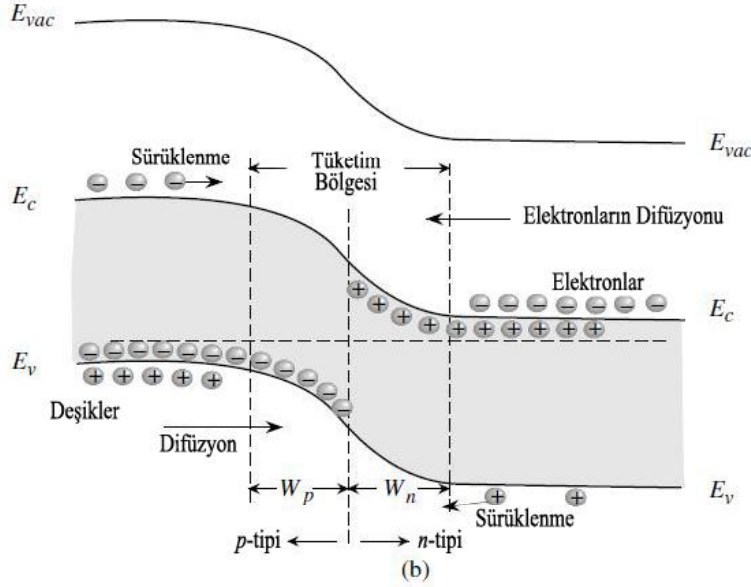
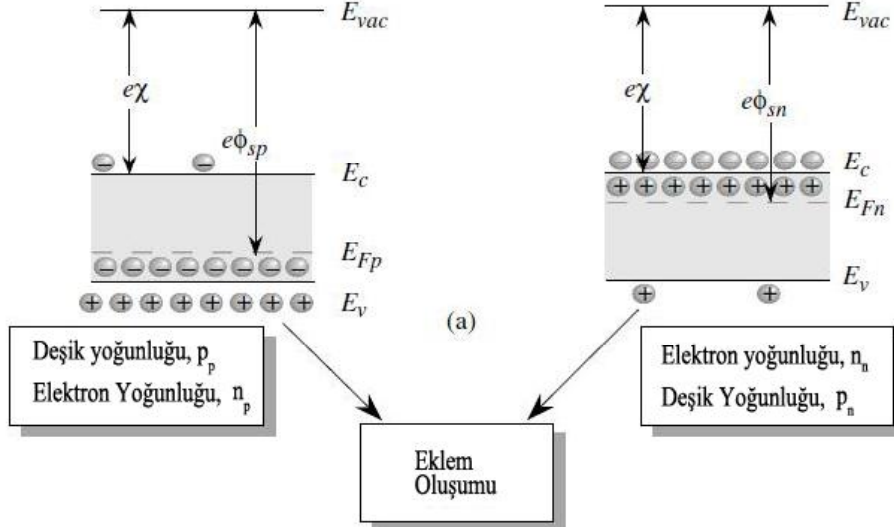
Bir *p-n* eklemi oluşturulmadan önce, *p*-tipi ve *n*-tipi yarıiletkenlerin bant diyagramları Şekil 2.12.(a)' da verilmiştir. İletim bandı ve vakum seviyesi arasındaki enerji farkı olarak tanımlanan elektron ilgisi ($e\chi$), yarıiletkenlerin iş fonksiyonu ($e\phi_{sn}$ ve $e\phi_{sp}$) ile birlikte gösterilir. İş fonksiyonu, bir elektronun yarıiletkenden "serbest" vakum seviyesine çıkarılması için gereken enerjiyi temsil eder ve vakum seviyesi ile Fermi seviyesi arasındaki fark olarak ifade edilebilir.

p -tipi ve n -tipi yarıiletken malzemeler diyot oluşturmak üzere birleştirildiğinde, herhangi bir voltaj uygulanmadığında sistem içerisinde net bir akım yoktur ve Fermi seviyesi yapı boyunca aynıdır. Şekil 2.12.(b)' de bir p - n eklemının bant şeması şematik olarak gösterilmektedir (Singh 2008, Erol 2013).

İki farklı taşıyıcı yoğunluğuna sahip yarıiletken bir araya getirildiğinde, homojen olmayan taşıyıcı dağılımından dolayı, iki yarıiletkenin birleştiği ara yüzey civarındaki çoğunluk taşıyıcılar (p tarafındaki deşikler ve n tarafındaki elektronlar), eklemın diğer tarafına difüzyon yolu ile eklem boyunca yayılırlar. p tarafına difüze olmuş elektronların çoğu deşikler ile, n tarafına yayılmış deşiklerin çoğu elektronlar ile birleşir. Sonuç olarak, eklem bölgesi civarında hareketli taşıyıcılardan arınmış bir bölge oluşur ve bu bölge 'tüketim bölgesi' veya 'arınmış bölge' olarak adlandırılır. Tüketim bölgesinde, bölgeye giren herhangi bir elektron ve deşiği süpüren bir elektrik alan oluşur.

Şekil 2.12.(b)' de görüldüğü gibi denge durumu üç farklı bölge olarak incelenebilir;

- i) Malzemenin nötr olduğu ve bantların düz olduğu p -tipi bölgede, bütün akseptör atomlarının iyonize oldukları varsayılırsa akseptör yoğunluğu, deşiklerin yoğunluğunu tam olarak dengeler.
- ii) Eklemden uzaktaki n -tipi bölgede, malzeme nötrdür ve tüm vericilerin iyonize oldukları varsayıldığında, hareketsiz donörlerin yoğunluğu, serbest elektron yoğunluğunu tam olarak dengeler. Genel olarak, azınlık taşıyıcı yoğunluğu önemsiz olduğu sürece, çoğunluk taşıyıcı yoğunluğu iyonize edilmiş katkı maddelerinin yoğunluğuna eşittir.
- iii) Oluşan eklemın civarında bantların büküldüğü bir tüketim bölgesi vardır ve p tarafında negatif yüklü akseptörler ve n bölgesinde pozitif yüklü donörler bulunmaktadır. Tüketim bölgesinin genişliği, p tarafında W_p ve n tarafında W_n genişliğindedir. Tüketim bölgesinin toplam genişliği ise bu iki bölge genişliğinin toplamıdır (W) (Singh 2008, Erol 2013).



Şekil 2.12 : *p-n* eklemine oluşturulması (a) Eklem oluşumundan önce *p*-tipi ve *n*-tipi bölgeler. (b) *p-n* eklemine denge durumundaki bant yapısı. (Singh 2008, Erol 2013).

Şekil 2.12.(b)' de görülen tüketim bölgesinin genişliğini, elektrik alanı ve kontak potansiyelini analitik olarak hesaplayabilmek için bazı basitleştirici varsayımlar yapılmalıdır. Bu yaklaşımlar,

- i) Eklem düzgün bir şekilde katkılandırılmıştır.
- ii) Tüketim bölgesinde serbest yük yoğunluğu sıfırdan farklıdır, fakat katkı yoğunluğundan çok daha küçüktür. Poisson denklemini çözmek için serbest taşıyıcı

yoğunluğunu sıfır olarak varsayılmıştır ve bu tüketim bölgesi yaklaşımı olarak isimlendirilir.

Bir $p-n$ ekleminde, elektron ve deşik sürüklenme akımları ile elektron ve deşik difüzyon akımları mevcuttur. Ekleme harici bir voltaj uygulanmadığında, bu akımlar birbirini ayrı ayrı iptal eder. Eklemdaki deşik akım yoğunluğu,

$$J_p(x) = e \left[\mu_p p(x) E_0(x) - D_p \frac{dp(x)}{dx} \right] = 0 \quad (2.81)$$

şeklinde verilebilir. Burada parantez içindeki ilk terim, sürüklenme akım yoğunluğunu, ikinci terim ise difüzyon akım yoğunluğunu temsil eder. Burada E_0 , tüketim bölgesindeki elektrik alan, D_p deşiklerin difüzyon katsayısı, $p(x)$ deşiklerin yerel konsantrasyonudur (Singh 2008, Erol 2013).

Deşiklerin mobilitesi (μ_p) ile deşiklerin difüzyon katsayısının (D_p) oranı Einstein bağlantısı ile,

$$\frac{\mu_p}{D_p} = \frac{e}{k_B T} \quad (2.82)$$

şeklinde verilebilir.

Şekil 2.13'de $p-n$ eklem diyotunun yapısı, band profili ve potansiyel değişiminin şematik gösterimi verilmiştir. Şekil 2.13' den görülebileceği üzere eklemin p tarafından n tarafına doğru giderken Fermi seviyesi sabittir ve eklemden oluşan kontak potansiyeli,

$$eV_0 = E_g - (E_c - E_F)_n - (E_F - E_v)_p \quad (2.83)$$

olarak ifade edilebilir. Burada n ve p alt indisleri eklemin n ve p taraflarını SEMbolize eder. Fermi seviyesi için Boltzmann yaklaşımı kullanılırsa,

$$(E_c - E_F)_n = -k_B T \ln \left(\frac{n_{n0}}{N_c} \right) \quad (2.84)$$

halini alır. Burada n_{n0} , eklemin n tarafındaki elektron yoğunluğunu, N_c iletim bandındaki etkin durum yoğunluğunu temsil eder. Tüm donörlerin iyonize olduğu varsayılırsa,

$$n_{n0} = N_d \quad (2.85)$$

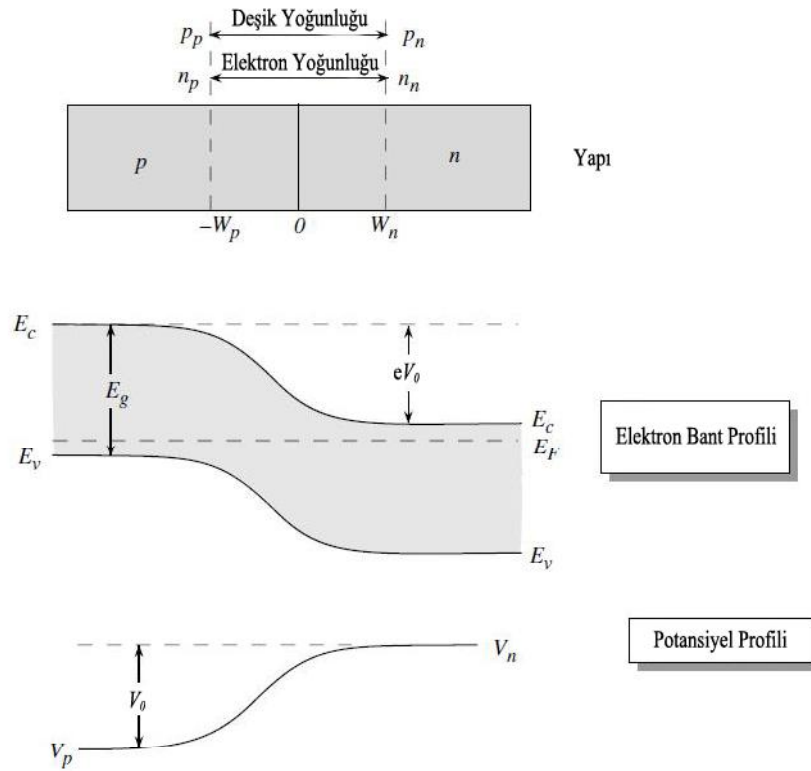
yazılabilir. Benzer olarak,

$$(E_F - E_v)_p = -k_B T \ln \left(\frac{p_{p0}}{N_v} \right) \quad (2.86)$$

ifade edilebilir. Burada N_v , valans bandındaki etkin durum yoğunluğu ve p_{p0} , p tarafındaki deşik yoğunluğudur ve

$$p_p = N_a \quad (2.87)$$

olarak yazılır (Singh 2008, Erol 2013).



Şekil 2.13 : p-n eklem diyotunun yapısı, bant profili ve potansiyel değişiminin şematik gösterimi (Singh 2008).

Yukarıdaki denklemlerden yararlanarak kontak potansiyeli,

$$eV_0 = E_g + k_B T \ln \left(\frac{n_{n0} p_{p0}}{N_c N_v} \right) \quad (2.88)$$

şeklini alır. Bu denklem için özgün taşıyıcı yoğunluğu ifadesi,

$$n_i^2 = N_c N_v \exp\left(-\frac{E_g}{k_B T}\right) \quad (2.89)$$

kullanılırsa kontak potansiyeli,

$$V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln\left(\frac{n_{n0} p_{p0}}{n_i^2}\right) \quad (2.90)$$

olarak yazılabilir. Eğer n_{n0} ve n_{p0} n ve p bölgelerindeki elektron yoğunlukları ise, kütle etkisi yasası,

$$n_{n0} p_{n0} = n_{p0} p_{p0} = n_i^2 \quad (2.91)$$

ifade eder. Burada n_{p0} , p bölgesindeki elektron yoğunluğu (azınlık taşıyıcılar) ve p_{n0} , n bölgesindeki deşik yoğunluğunu (azınlık taşıyıcılar) temsil eder (Singh 2008, Erol 2013).

Şekil 2.13'de görüldüğü gibi kontak potansiyeli, $V_0 = V_n - V_p$ olduğundan,

$$V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{p_{p0}}{p_{n0}} \quad (2.92)$$

veya

$$V_0 = \frac{k_B T}{e} \ln \frac{n_{n0}}{n_{p0}} \quad (2.93)$$

yazılabilir.

Bu bağlamda, V_0 kontak potansiyeli, herhangi bir dış gerilim uygulanmadığında, eklem içindeki yerleşik gerilimdir. Dışarıdan bir voltaj (bias/besleme) uygulanmadığında, tüketim bölgesinin genişliğini hesaplamak için Poisson denklemi kullanılmalıdır. p - n eklemi elektriksel olarak nötr olduğundan, tüketim bölgesindeki toplam pozitif ve negatif yük miktarına eşit olacaktır. Bu durumda Gauss yasasından yararlanarak,

$$AW_p N_a = AW_n N_d \quad (2.94)$$

elde edilir. Burada A , p - n eklemının alanı ve N_a ve N_d akseptör ve donörlerin katkı yoğunluğunu temsil eder. Poisson denkleminde yararlanarak, eklem içerisindeki iç elektrik alan ve tüketim bölgesinin genişliği bulunabilir. Poisson denklemi p - n eklem diyotu dört farklı bölgeye ayrılarak çözülebilir (Singh 2008, Erol 2013).

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 0 \quad -\infty < x < -W_p \quad (2.95)$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{eN_a}{\varepsilon} \quad -W_p < x < 0 \quad (2.96)$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{eN_d}{\varepsilon} \quad 0 < x < W_n \quad (2.97)$$

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = 0 \quad W_n < x < \infty \quad (2.98)$$

Bu denklemlerin çözülmesi, tüketim bölgesinin p tarafındaki elektrik alanını verir.

$$E_0(x) = -\frac{dV}{dx} = -\frac{eN_ax}{\varepsilon} - \frac{eN_aW_px}{\varepsilon} \quad -W_p < x < 0 \quad (2.99)$$

$x=0$ ' da elektrik alan maksimum değerine ulaşır ve elektrik alan ifadesinin integrali alınarak,

$$V(x) = \frac{eN_ax^2}{2\varepsilon} + \frac{eN_aW_px}{\varepsilon} + \frac{eN_aW_p^2}{2\varepsilon} + V_p \quad -W_p < x < 0 \quad (2.100)$$

potansiyel elde edilebilir. Burada V_p , Tüketim bölgesinin n tarafı ve nötr bölgenin n tarafı için,

$$V(x) = V_n \quad W_n < x < \infty \quad (2.101)$$

$$E_0(x) = 0 \quad (2.102)$$

koşulları kullanılırsa, n bölgesindeki elektrik alan ve potansiyel,

$$E_0(x) = \frac{eN_dx}{\varepsilon} - \frac{eN_dW_n}{\varepsilon} \quad 0 < x < W_n \quad (2.103)$$

$$V(x) = -\frac{eN_dx^2}{2\varepsilon} + \frac{eN_dW_nx}{\varepsilon} + \frac{eN_dW_n^2}{2\varepsilon} + V_n \quad 0 < x < W_n \quad (2.104)$$

şeklinde yazılabilir. Burada V_n , nötr bölgenin n tarafındaki potansiyeldir. Diyotun $-W_p$ ile 0 noktaları arasındaki potansiyel,

$$V(0) - V(-W_p) = \frac{eN_a W_p^2}{2\varepsilon} \quad (2.105)$$

ve benzer olarak 0 ile W_n noktası arasındaki potansiyel,

$$V(W_n) - V(0) = \frac{eN_d W_n^2}{2\varepsilon} \quad (2.106)$$

ile ifade edilir. Böylece, eklemin toplam kontak potansiyeli,

$$V(W_n) - V(W_p) = V_0 = \frac{eN_d W_n^2}{2\varepsilon} + \frac{eN_a W_p^2}{2\varepsilon} \quad (2.107)$$

şeklinde yazılabilir. (Singh 2008, Erol 2013)

Yukarıda türetilen ifadeler, bazı yaklaşımlar altında, V_p ve V_n 'nin keyfi değerleri için, elektrik alan, potansiyel ve tüketim bölgesinin genişliğini bulmak için genişletilebilir. Dolayısıyla, bu denklemler, diyota dışarıdan harici bir voltaj (V) uygulandığında, eklemin kontak potansiyeli olan V_0 'ı $V_0 - V$ olarak değiştirilerek doğrudan kullanılabilir (Singh 2008, Erol 2013).

2.6.2 p-n Eklemlerinde Düz ve Ters Besleme

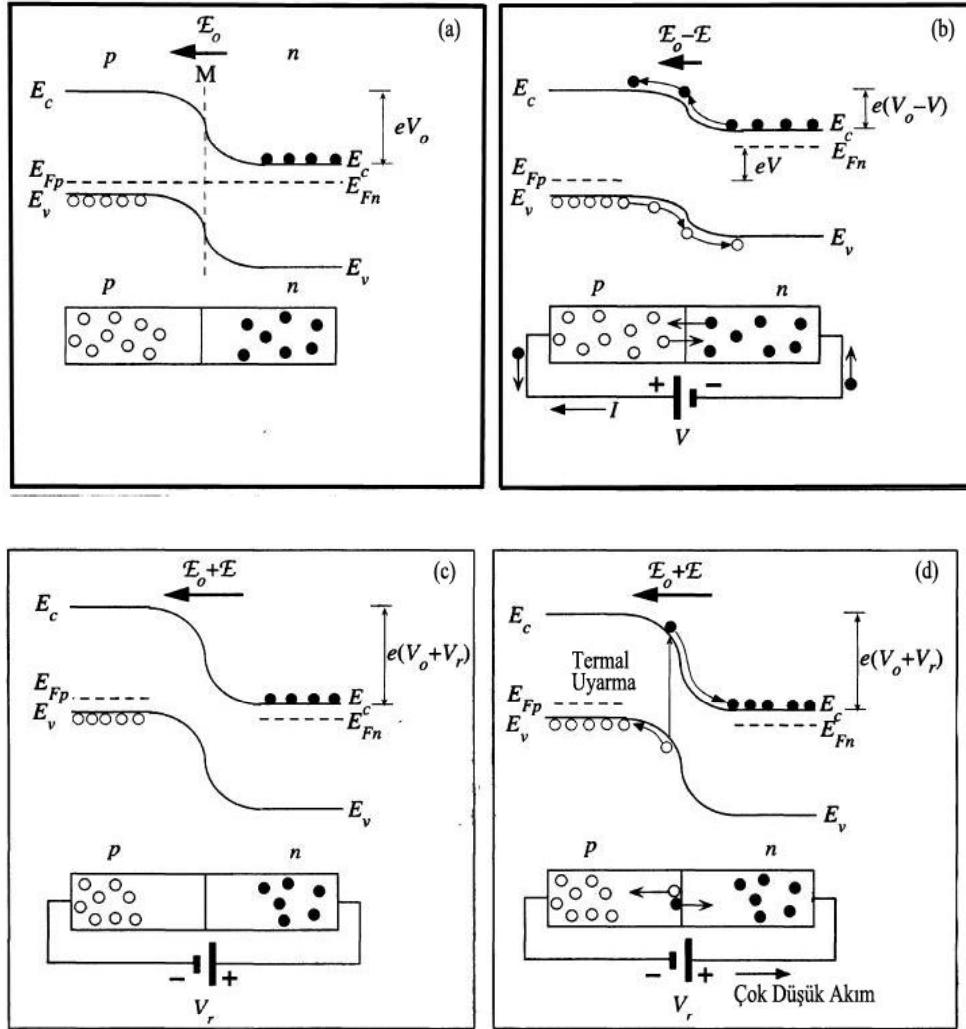
Denge durumunda $p-n$ ekleminin bant diyagramı Şekil 2.14 (a)'da verilmiştir. Denge durumunda net bir akım yoktur ve bu nedenle, n tarafından p tarafına difüzyon yoluyla geçen elektronların oluşturduğu difüzyon akımı, p tarafından n tarafına iç elektrik alan (E)'den dolayı oluşan sürüklenme akımı ile dengelenir. Benzer olaylar deşikler içinde geçerlidir. (Kasap 2006). Denge durumunda difüzyon akımı, sürüklenme akımı ile zıt yönlüdür.

Bir $p-n$ eklemi, ileri yönde yani düz besleme altında olduğunda, dışarıdan uygulanan voltaj, eklem içerisindeki kontak potansiyeli (V_0) ile zıt yönlüdür, dolayısı ile uygulanan voltajın büyük bir kısmı tüketim bölgesi boyunca düşer. Şekil 2.14 (b), eklem içerisindeki elektrostatik potansiyel enerji bariyerini eV_0 'dan $e(V_0 - V)$ 'ye

indirilmesi için gereken düz besleme etkisini göstermektedir. Düz besleme durumunda, n bölgesindeki iletim bandında bulunan elektronlar elektrostatik potansiyel engelini aşabilir ve p bölgesine difüze olabilirler. p - n eklemine ait akım-gerilim ilişkisi,

$$J = J_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right] \quad (2.108)$$

olarak yazılabilir (Kasap 2006). Burada J_0 , diyot denklemi sabitidir ve doyma akımı ya da satürasyon akımı olarak adlandırılır. Diyot akımı, ileri yönde yani düz besleme durumunda üstel olarak artar.



Şekil 2.14 : Bir p-n eklemi için enerji bant diyagramları: (a) açık devre, (b) düz besleme, (c) ters beleme şartları, (d) tüketim bölgesinde elektron-deşik çiftlerinin termal üretimi (Kasap 2006).

$p-n$ eklemine ters besleme uygulandığında, $V=-V_r$, gerilim tüketim bölgesi boyunca düşer. Bununla birlikte, ters besleme durumunda, uygulanan zıt voltaj V_r , kontak potansiyeli V_0 ' a katkıda bulunur, bu nedenle eklem içerisindeki elektrostatik potansiyel bariyeri Şekil 2.14 (c)' de gösterildiği gibi $e(V_0+V_r)$ olur. Tüketim bölgesinin merkezindeki alan, E_0+E 'ye yükselir, burada E uygulanan alandır.

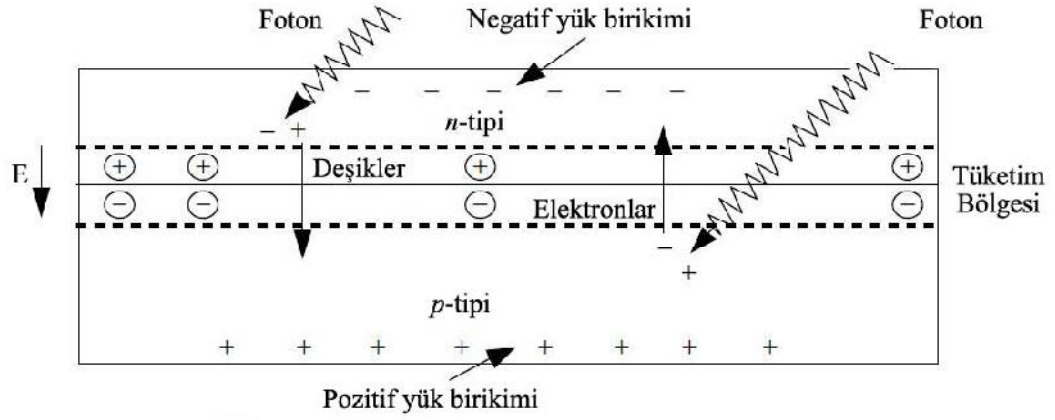
Eklem n tarafındaki iletim bandından, p tarafındaki iletim bandına yayılmış elektronlardan kaynaklanan difüzyon akımı hemen hemen önemsizdir ve uygulanan ters besleme V_r ile hızla çok küçük hale gelir. Bununla birlikte sürüklenme bileşeninden kaynaklanan küçük bir ters akım vardır. Şekil 2.14 (d)' de gösterildiği gibi, ters besleme durumunda elektron-deşik çiftleri termal olarak üretildiğinde, buradaki alan çiftleri birbirinden ayırır. Ters besleme durumunda, tüketim bölgesindeki elektron-deşik çiftlerinin termal üretim oranına bağlı olarak küçük bir ters akım oluşur (Kasap 2006).

2.7 Fotovoltaik Etki ve Güneş Hücreleri

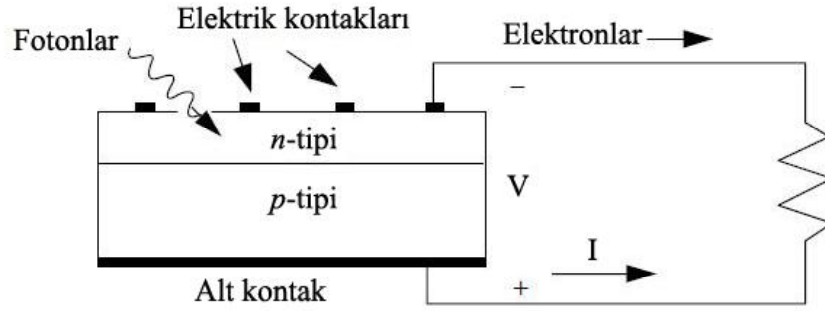
Temel olarak fotovoltaik etki ya da dönüşüm, yarıiletken içerisinde elektron-deşik çiftleri oluşturmak amacıyla ışığın emilmesidir. Başka bir deyişle fotovoltaik etki, foton emilim yolu ile elektriksel bir potansiyelin üretilmesidir. Güneş ışığına maruz kalan bir $p-n$ eklemde, foton emilimi arttıkça, elektron deşik çiftleri oluşabilir. Bu hareketli yük taşıyıcıları, eklem birleşme yerinin yakınlarına ulaşırsa, tüketim bölgesi içerisindeki iç elektrik alan, Şekil 2.15' de gösterildiği gibi deşikleri p tarafına, elektronları ise n tarafına doğru iter. Bu olay p tarafında deşiklerin, n tarafında ise elektronların birikmesine neden olurken, ortaya çıkan akımın taşınmasında kullanılacak bir voltaj oluşturur (Masters 2004).

Elektrik kontakları Şekil 2.16' da görüldüğü gibi güneş hücresinin (PV) alt ve üst kısmına yapılıyorsa, elektronlar n tarafı üzerinden kontak teline alıcı yolu ile akarlar ve p tarafına geri dönerler. Güneş hücresindeki alt ve üst kontaklar, sadece devre etrafında dolaşan elektronların hareketini sağlar (deşiklerin iletimi sağlanmaz). Elektronlar p tarafına ulaştıklarında, devreyi tamamlamak için deşikler ile birleşirler ve geleneksel kurallara göre, pozitif akım elektron akışının tersi yönde akar. Şekil 2.16' daki akımın yönü, p tarafından alıcıya ve n tarafına geri dönen akımı

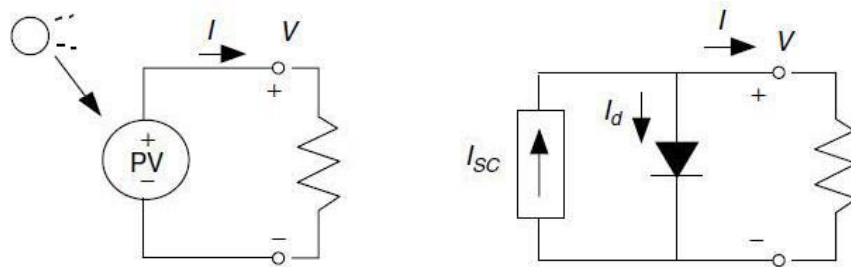
göstermektedir. Şekil 2.17' de ise ideal bir güneş hücresinin eşdeğer devre diyagramı verilmiştir (Masters 2004).



Şekil 2.15 : Foton yolu ile elektron deşik çiftlerinin oluşması (Masters 2004).



Şekil 2.16 : Bir güneş hücresinde akım ve elektronların hareket yönü (Masters 2004).

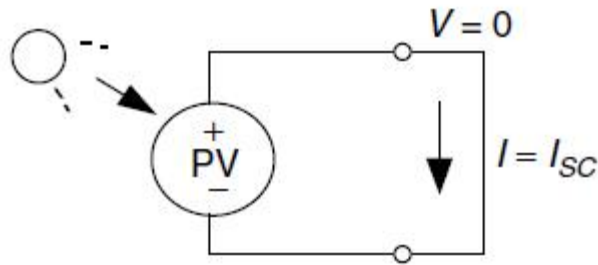


Şekil 2.17 : İdeal bir güneş hücresinin eşdeğer devre diyagramı (Masters 2004).

Bir güneş hücresinden elde edilen güç, malzemenin özelliklerine, hücrenin tasarımına, üretim tekniklerine ve gelen ışığın şiddetine bağlı olarak değişir. Güneş hücresinin performansı akım-voltaj ölçümleri aracılığı ile belirlenebilir. Bir güneş hücresi için üç önemli elektriksel parametre vardır. Bu parametreler; açık devre voltajı (V_{OC}), kısa devre akımı (I_{SC}) ve doluluk oranıdır (FF). Güneş piline ait diğer parametreler güç çıkışı (P) ve güneş pilinin verimi (η) bu parametrelerden hesaplanabilir.

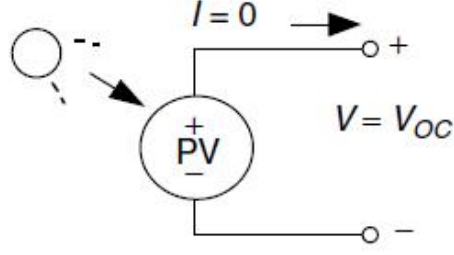
Bu parametreler kısaca;

i) **Kısa Devre Akımı (I_{SC}):** Güneş hücresinin iki ucu arasındaki direnç sıfır iken yani devre kapalı iken ölçülen akımdır. Kısa devre akımı aynı zamanda, uygulanan harici bir gerilim olmaksızın, aydınlatma altında eklem boyunca akan akım olarak tanımlanabilir. Şekil 2.18’ de kısa devre akımının devre şeması verilmiştir. Kısa devre akımı, gelen ışığın spektral özelliklerine, malzemenin soğurma özelliklerine ve azınlık taşıyıcılarının difüzyon uzunluklarına bağlı olarak değişebilir.



Şekil 2.18 : Kısa devre akımının devre şeması (Masters 2004).

ii) **Açık Devre Voltajı (V_{OC}):** Güneş hücresinin uçları arasındaki direnç sonsuz iken yani devre açık iken ölçülen gerilimdir. Başka bir deyişle güneş hücresi üzerinde herhangi bir harici akım olmaması durumundaki hücre gerilimi olarak da ifade edilebilir. Bu durumda da birbirinden ayrılan elektronlar ve deşikler hücre içerisinde yeniden birleşene kadar durumlarını korurlar. Şekil 2.19’ da açık devre voltajının devre şeması verilmiştir (Masters 2004).



Şekil 2.19 : Açık devre voltajının devre şeması (Masters 2004).

Şekil 2.17' de gösterilen bir *PV* hücresinin eşdeğer devresi için akım-voltaj denklemlerini yazabiliriz. Devreden geçen net akım,

$$I = I_{SC} - I_d \quad (2.109)$$

olarak verilir. Burada I_d , diyot akımını temsil eder. Diyot akımı I_d yukarıdaki eşitlikte yerine yazılırsa,

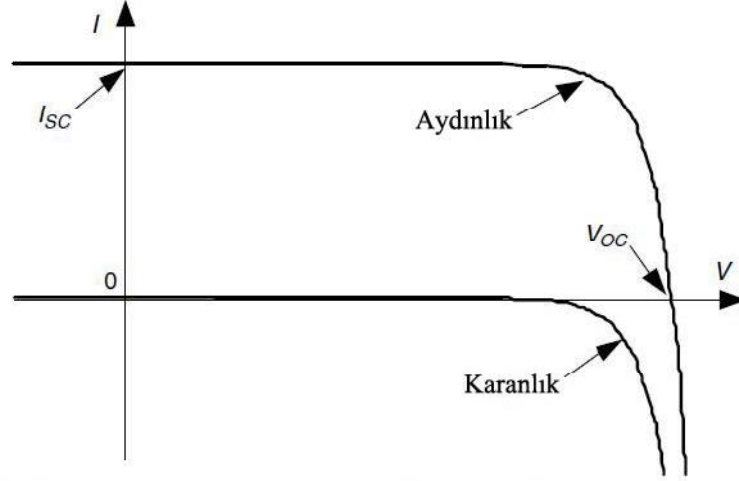
$$I = I_{SC} - I_0 \left(e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right) \quad (2.110)$$

şeklinde yazılabilir. (2.110) denklemindeki ikinci terim negatif işaretli diyot denklemdir. Bunun anlamı, bir güneş hücresi için, diyot eğrisine ters bir I_{SC} eklendiği görülmektedir. Şekil 2.20' de bir güneş hücresinin aydınlatma altındaki ve karanlıktaki akım voltaj ilişkisi verilmiştir (Masters 2004).

Bir güneş hücresine bağlanan kontak kabloları açıkta bırakılırsa, hücreden geçen net akım $I=0$ olur ve açık devre voltajı için,

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{I_{SC}}{I_0} + 1 \right) \quad (2.111)$$

ifadesi yazılabilir. Kısa devre akımı ve açık devre voltajı ifadeleri, doğrudan doğruya güneş hücresine gelen güneş ışığı ile orantılıdır (Masters 2004).



Şekil 2.20 : Bir Güneş hücresinin karanlık ve aydınlıkta akım gerilim ilişkisi (Masters 2004).

iii) **Güç Çıkışı (P):** Güneş hücresinde hiçbir güç üretilmediğinde, I_{SC} ile V_{OC} arasındaki herhangi bir noktadan elde edilen bir parametredir. Hücreden elde edilebilecek maksimum güç,

$$\frac{\partial P}{\partial V} = 0 \quad (2.112)$$

koşulunu sağlamalıdır. Şekil 2.20' den de görülebileceği üzere, ideal bir güneş hücresinin maksimum güç çıkışı, maksimum voltaj ve maksimum akım değerinin çarpımı ile bulunur (Masters 2004).

$$P_m = I_m V_m \quad (2.113)$$

iv) **Doluluk Oranı (FF):** Doluluk oranı, güneş hücresinin aydınlatma altındaki, akım-gerilim eğrisinde, akımların eksi, gerilimlerin pozitif olduğu bölgede hesaplanan en büyük $V_{mp} \times I_{mp}$ değerinin $V_{oc} \times I_{sc}$ ye oranı olarak tanımlanır ve hücrenin kalitesini etkileyen bir faktördür ve

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}} = \frac{V_m}{V_{oc}} \left[1 - \frac{\exp\left(\frac{qV_m}{kT} - 1\right)}{\exp\left(\frac{qV_{oc}}{kT} - 1\right)} \right] \quad (2.114)$$

şeklinde yazılabilir.

v) **Verim (η):** Bir güneş hücresinin verimi ya da ışık enerjisini elektrik enerjisine dönüştürebilme kabiliyeti, hücrenin üzerine düşen güneş ışınım gücünün, gözeden alınabilecek güce oranı olarak tanımlanabilir (Kaleli 2010).

$$\eta = \frac{P_m}{P_{in}} = \frac{V_{OC} I_{SC} (FF)}{P_{in}} \quad (2.115)$$

3. DENEYSEL YÖNTEM

3.1 Polikristal Sentezlenmesi

İnce film ve yarıiletken aygıt uygulamalarında kullanılacak olan $Cu_2ZnSnSe_4$ polikristali, 4N_s saflığa sahip bakır (Cu), çinko (Zn), kalay (Sn) ve selenyum (Se) elementleri kullanılarak oluşturulmuştur.

Sinterleme işleminin en önemli adımlarından biri uygun büyütme tüplerinin seçimidir. Seçilecek olan büyütme tüplerinin, içerisindeki elementler ile kimyasal reaksiyona girmemesi ve üretilecek polikristalin saflığını bozmaması gerekmektedir. Bu nedenle, büyütme tüplerinin erime sıcaklığının sinterleme işlemi boyunca belirlenen sıcaklıklardan yüksek olması ve termal genişleme katsayısının sinterlenecek malzemeden küçük olması gerekmektedir. Son olarak büyütme tüplerinin, içerisindeki malzemelerden daha küçük termal iletkenliğe sahip olması daha iyi kristaller üretebilmek için arzu edilen bir özelliktir (Karabulut 2003). Bütün bu faktörler göz önüne alındığında, sinterleme için en uygun malzemenin kuvars yapıda tüpler olduğuna kanaat getirilmiştir.

Seçilen kuvars büyütme tüpleri 10 mm iç yarıçapa, 75 mm uzunluğa ve 1,5 mm duvar kalınlığına sahiptir. Kristal içerisinde kirlilik oluşmaması ve malzemenin yapısının değişmemesi için kuvars tüplerin üzerinde bulunan yağ, toz, inorganik kimyasallar ve metalik kirlilerden arındırılması oldukça önemlidir. Tüplerin temizleme işleminde ilk olarak, yüzeylerinde bulunan yağ ve toz tabakasından arındırmak için tüpler deterjan ve sıcak su ile fırçalanarak yıkanmıştır. Daha sonra tüplerin kimyasal temizliği için sırası ile tüpler ultrasonik temizleyici içerisinde 4 saat %40' lık HNO_3 (nitrik asit) çözeltisinde bekletilmiş ve sonrasında tekrar deterjan ile temizlenip saf su ile durulanmıştır. Durulama işleminden sonra 30 dakika da izopropil alkolde bekletilen tüpler, son olarak içindeki muhtemel kirlilikleri çıkarabilmek için 10^{-5} torr vakum altında $1000\text{ }^{\circ}C$ ' de ısıtılmıştır (Karabulut 2003).

İnce film ve yarıiletken aygıt uygulamalarında kullanılacak olan $Cu_2ZnSnSe_4$ polikristalini oluşturmak için stokiyometrik oranlarda tartılan elementler, temizlenmiş büyütme tüplerine ayrı ayrı yerleştirilmiştir. Sinterleme işlemine başlamadan önce, büyütme tüpleri içerisinde kalan hava 10^{-5} torr vakum altında boşaltılarak, tüplerin ağızları cam işleme ocağında kapatılmıştır.

Vakum altında ağzı tamamen kapatılan tüpler, sabit sıcaklık bölmeli Protherm marka yatay bir fırın içerisine konularak, içerisinde bulunan elementlerin reaksiyona girmesi için kontrollü olarak $1200\text{ }^{\circ}C$ ye ısıtılmış ve homojenliğin sağlanması için tüpler aralıklı olarak çalkalanmıştır. Bu sıcaklıkta 48 saat tutulan tüpler yine kontrollü olarak oda sıcaklığına soğutulmuştur. Daha sonra kuvars tüpler kırılarak, içerisinde bulunan kaynak malzeme çıkartılmıştır. Külçe olarak çıkartılan $Cu_2ZnSnSe_4$ polikristali agat havan yardımı ile dövülerek toz haline getirilmiştir.

3.2 İnce Film Üretimi

3.2.1 Alttaşların Temizlenmesi

Üzerine film büyütülecek yüzeylerin temizliği ince film kaplama sürecinin önemli bir parçasıdır. Alttaşların yüzey temizliği, adezyon, iğne deliği yoğunluğu, mikro yapısı, yüzey morfolojisi ve mekanik özellik gibi filmin kalitesini etkileyen faktörlerle doğrudan veya dolaylı olarak ilişkilidir (Bunshah 1994). Bu nedenlerden dolayı cam alttaşların üzerinde organik ya da metalik herhangi bir kirlilik bulunmamalıdır. $10 \times 12,5\text{ mm}^2$ ebatlarında kesilen camlar, üzerlerinde bulunan toz ve protein tabakasının kaldırılması için ilk olarak sıcaklığı $70-100\text{ }^{\circ}C$ olan seyreltik bir deterjan solüsyonu içerisinde temizlenmiştir. Daha sonra cam alttaşlar sıcak distile su ile durulanmış ve yine distile su içerisinde ultrasonik temizleyici içerisinde çalkalanmıştır. Ardından alttaşlar üzerindeki organik maddelerin suda çözünmesi için, cam slaytlar %30' luk H_2O_2 (hidrojen peroksit) çözeltisi içinde kaynatılmıştır (Yılmaz 2004). Camlar üzerindeki metalik kirliliklerden arındırmak için ise 1saat %40' luk HNO_3 çözeltisi içerisinde bekletilmiştir. Son olarak cam slaytların temizleme işlemi sırasında üzerinde kalmış olabilecek olası kalıntılardan arındırmak için ultrasonik temizleyicide sıcak su ile çalkalanmıştır. Durulanan camlar kaplama

yapılmadan önce azot gazı (N_2) üflenerek kurutulmuş ve büyütme hazır hale getirilmiştir.

Üretilecek olan p - $Cu_2ZnSnSe_4$ tabanlı Schottky yapıları ve n - CdS/p - $Cu_2ZnSnSe_4$ heteroeklem güneş hücrelerinde iletken alttaş olarak Molibden (Mo) kaplı cam slaytlar kullanılmıştır. Schottky diyot ve p - n heteroeklem güneş hücrelerinin üretiminden önce Mo kaplı camlar, $18 \times 18 \text{ mm}^2$ ebatlarında kesilmiştir. Mo kaplı camların temizlik işleminde kaplamaya zarar vermemek için, farklı bir temizlik işlemi gerçekleştirilmiştir. Mo kaplı camlar üzerindeki organik kirliliklerden arındırmak için aseton ile yıkanmış ve hemen ardından azot gazı ile kurutulmuştur. Üretimde kullanılmaya hazır hale gelen Mo kaplı cam slaytlar, içerisine nem almaması için desikatör içerisinde saklanmıştır.

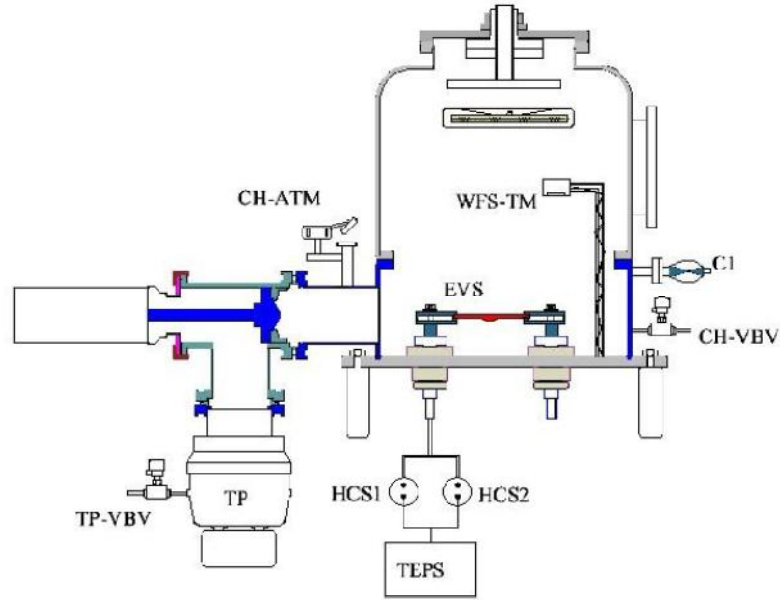
3.2.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile İnce Film Depolama

Termal buharlaştırma yöntemi uygulama kolaylığı ve diğer fiziksel buharlaştırma yöntemlerine oranla uygun maliyeti ile yaygın olarak kullanılan bir tekniktir. Termal buharlaştırma yönteminde, kullanılacak kaynak malzemenin vakum altında bir rezistans ısıtıcı yardımı ile buhar fazına geçirilmesi sağlanır. Buharlaşan nötr atom veya moleküllerin, depolama sistemi içerisinde saçılmaya uğramadan alttaş üzerinde birikmesi yüksek vakum seviyesi ile sağlanırken, düşük seviyede bir vakum odası alttaş üzerinde biriken ince filmin içerisinde istenmeyen kirliliklere neden olabilmektedir (Savale 2016).

Bu çalışmada incelenen $Cu_2ZnSnSe_4$ polikristalinin termal buharlaştırma yöntemi ile kaplama işlemleri Vaksis PVD-Handy serisi ısısal buharlaştırma sistemi ile yapılmıştır. Termal buharlaştırma sisteminde sıcaklık kontrolü, malzemenin yerleştirildiği potaya bağlı iki elektrot arasına akım uygulanarak sağlanır. Kaynak malzemenin yerleştirildiği potalar yüksek erime sıcaklığına sahip tungsten malzemenin seçilmiştir. Kullanılan temel buharlaştırma sistemi, içerisindeki vakumu 10^{-5} torr basınca indiren bir turbo pompa, üzerinden akım geçirilebilen üç adet tungsten pota, üretim boyunca depolanan filmin kalınlığını anlık olarak ölçebilen 6 MHz' lik altın kristal bir kalınlık ölçer, işlem sırasında istenilen zaman aralığında film depolamak için kullanılan bir adet kesici ve alttaşı istenilen sıcaklığa getirmek

için kullanılabilen bir adet ısıtıcıdan oluşmaktadır. Isısal buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi Şekil 3.1’ de verilmiştir.

Üretilen polikristalin termal buharlaştırma yöntemi ile depolama işlemi 2×10^{-5} torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işlemi oda sıcaklığında soğuk yüzeyler üzerine yapılmıştır. Tungsten potalar üzerinden yaklaşık 80 A civarında akım geçirmek sureti ile bot içerisine yerleştirilen toz malzemenin buharlaşması sağlanmıştır. Buharlaşma oranı 15-18 Å/s değerinde iken kesici açılarak, aynı orandaki buharlaşma hızı ile altaşlar kaplanmıştır. Filmler 0,5 μm kalınlığa ulaştıktan sonra kesici kapatılarak kaplama işlemi sona erdirilmiştir.

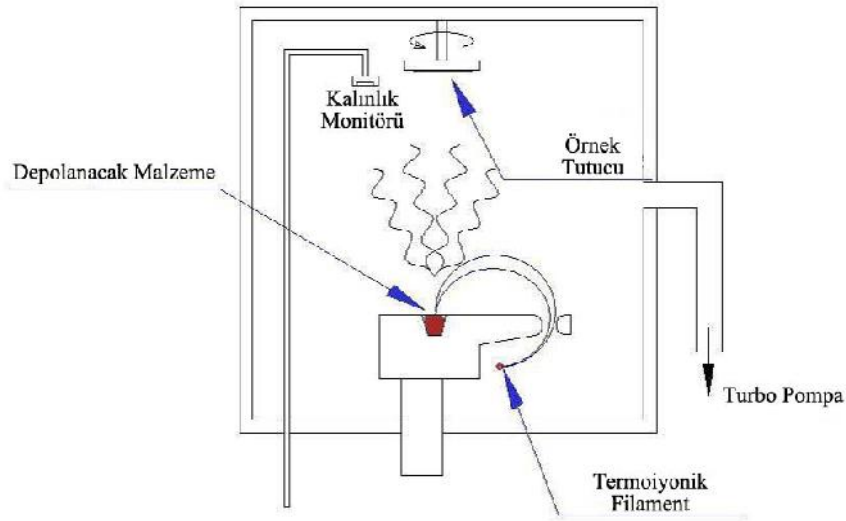


Şekil 3.1 : Isısal buharlaştırma sisteminin iç yapısının şematik gösterimi ve kısaltmalar: CH-ATM : Kazan atmosfer basıncı, TM: Kalınlık monitörü, SH: Örnek tutucu, TP: Turbo pompa, GV: Ana vana, TP-VBV: Turbo pompa vakum kırma pompası, CH-VBV: Kazan vakum kırma Vanası, TEPS: Termal buharlaştırma güç kaynağı, EVS: Buharlaştırma Kaynağı.

3.2.3 e-demeti Buharlaştırma Töntemi ile İnce Film Üretimi

Bu yöntemde, bir elektron tabancası yardımı ile sağlanan elektronlar, malzemenin üzerine odaklanarak buharlaştırma işlemi gerçekleştirilir. e-demeti yönteminde, bir filament üzerinden akım geçirilerek, telin elektron yayması sağlanır.

Filament ne kadar ısınırsa o oranda elektron yayar. Bu olaya termoiyonik emisyon adı verilir. Elde edilen elektronlar 5-10 kV' luk potansiyel vasıtası ile yüksek kinetik enerjilere çıkarılıp, eritilecek materyal üzerine odaklanarak hedef malzeme üzerindeki ısı enerjisini arttırmaları. Buharlaştıran malzemenin sıcaklığı, dirençli ısıtma yerine elektron bombardımanı ile yükseltilebilir ve odaklanmış noktadaki sıcaklık 3000 °C' ye kadar yükselebilir. Bu yüksek sıcaklıkta, yüksek erime noktalı malzemeler için bile son derece yüksek buharlaşma oranları elde edebilmek mümkündür (Savale 2016). Şekil 3.2' de e-demeti buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.2 : e-demeti buharlaştırma sisteminin şematik gösterimi.

e-demeti buharlaştırma yönteminin diğer yöntemlere kıyasla avantajı, malzeme kullanım verimliliğinin yüksek olmasıdır. Bu süreç, filmlerin yapısal ve morfolojik kontrolünü sağlar. Çok yüksek buharlaştırma oranı nedeni ile elektron ışını buharlaştırma yöntemi, havacılık sanayilerinde, kesme ve alet endüstrileri için sert kaplamalar ve yarı iletken sanayilerinde potansiyel uygulamalara sahiptir (Savale 2016).

Üretilen ince filmlerin e-demeti yöntemi ile depolama işlemleri Vaksis PVD/1eB Midas e-demeti buharlaştırma sisteminde 8×10^{-6} torr vakum altında gerçekleştirilmiştir. Kaplama işleminde, oda sıcaklığında soğuk yüzeyler kullanılmıştır. Buharlaştırma sırasında, elektron tabancasından üretilen elektronlar 6

kV luk gerilim ile malzeme üzerine odaklanmıştır. Buharlaştırma oranı yaklaşık 18-20 $\text{\AA}/s$ değerinde iken kesici açılarak, aynı orandaki buharlaştırma hızı ile alttaşlar $0,5 \mu m$ kalınlıkta kaplanmıştır.

3.2.4 Tavlama İşlemi

Tavlama işlemi; malzemenin cinsine bağlı olarak değişik sıcaklıklarda vakum veya gaz ortamında ısıtılması olayıdır. Bu işlemin amacı, depolanmış ince filmlerin fiziksel veya kimyasal özelliklerinin iyileştirilmesi veya kaplama esnasında yapıda meydana gelebilecek kusurların uzaklaştırılmasıdır. Dolayısı ile tavlama sonrası daha dzenli bir yapıya kavuşması beklenen filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinde değişim olması amaçlanmaktadır. Termal ve e-demeti teknikleri ile üretilmiş filmlerin tavlama işlemi $400 ^\circ C$, $500 ^\circ C$ ve $600 ^\circ C$ de bir saat bekletilerek tamamlanmıştır. İşlem sırasında, atmosfere bağlı kirlilikleri önlemek amacı ile sisteme sürekli azot gazı akışı sağlanmışır. Tavlama işlemi sonrası yapısal, elektriksel ve optik özellikleri incelenecek numunelerin isimlendirilmesi Tablo 3.1' deki gibi yapılmıştır.

Tablo 3.1 : Üretilen ince filmlerin isimlendirilmesi.

| Yapılan İsimlendirme | Numune İsmi |
|----------------------|--|
| T0 | Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen tavlınmamış numune |
| T400 | Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen $400 ^\circ C$ de tavlınmış numune |
| T500 | Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen $500 ^\circ C$ de tavlınmış numune |
| T600 | Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen $600 ^\circ C$ de tavlınmış numune |
| E0 | e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen tavlınmamış numune |
| E400 | e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen $400 ^\circ C$ de tavlınmış numune |
| E500 | e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen $500 ^\circ C$ de tavlınmış numune |
| E600 | e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen $600 ^\circ C$ de tavlınmış numune |

3.3 Schottky Diyotların Üretimi

Temizlenmiş ve $18 \times 18 \text{ mm}^2$ ebatlarında kesilmiş Mo kaplı alttäşlar Schottky diyot üretiminde iletken alt kontak olarak kullanılmıştır. Schottky yapılarında kullanılan alt kontağın iş fonksiyonunun *p*-tipi yarıiletken malzemeninkinden büyük olması gerekmektedir. İletken alt kontaklar üzerine diyot yapısını oluşturmak için, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ filmleri termal buharlaştırma yöntemi ile depolanmıştır. Mo kontaklar üzerine kaplanan $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ filmlerinin kalınlığı $1 \mu\text{m}$ olacak şekilde ayarlanmıştır. Schottky bariyer özelliklerinin karakterizasyonunu incelemek için Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ tabakalı yapının üzerine seçilecek olan üst metal kontakların iş fonksiyonunun, yarıiletkenin iş fonksiyonundan küçük olması gerekmektedir. Bundan dolayı, üst kontak olarak farklı iş fonksiyonuna sahip metallere üst kontaklar alınmıştır. En iyi doğrultma özelliğini belirlemek için, In, Al ve Ag metalleri termal buharlaştırma yöntemi ile Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ yapısının üzerine buharlaştırılmıştır.

3.4 Güneş Hücrelerinin Üretimi

$18 \times 18 \text{ mm}^2$ ebatlarında kesilmiş Mo kaplı alttäşlar güneş hücresi üretiminde de alt kontak olarak kullanılmıştır. İletken alt kontaklar üzerine $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiği termal buharlaştırma yöntemi ile kalınlığı $1 \mu\text{m}$ olacak şekilde kaplanmıştır. Güneş hücresi yapısı oluşturulmadan önce tavlama sıcaklığının üretilecek güneş hücreleri üzerindeki etkisini araştırmak amacı ile Mo alttäşlar üzerine kaplanan CZTSe filmleri azot gazı ortamında sırası ile $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ de bir saat tavllanmışlardır. Tavlanan filmlerin üzerine pencere tabakası olarak seçilen kadmiyum sülfür (CdS) bileşiği kalınlığı $0,3 \mu\text{m}$ olacak şekilde termal buharlaştırma yöntemi ile kaplanmıştır. Son olarak güneş hücresi yapısının tamamlanabilmesi için Mo/ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ /CdS yapısının üzerine iletken üst kontaklar yine termal buharlaştırma yöntemi ile depolanmıştır. Üretilen güneş hücrelerinin isimlendirilmesi Tablo 3.2' de verilmiştir.

Tablo 3.2 : Üretilen güneş hücrelerinin isimlendirilmesi.

| Yapılan İsimlendirme | Tavlama Sıcaklığı |
|----------------------|-------------------------------------|
| G0 | Tavlansmamış güneş hücresi |
| G400 | 400 °C' de tavlansmış güneş hücresi |
| G500 | 500 °C' de tavlansmış güneş hücresi |
| G600 | 600 °C' de tavlansmış güneş hücresi |

3.5 Kontak Alma İşlemleri

Üretilen filmlerin elektriksel ve optik parametrelerinin incelenebilmesi için, üzerlerine farklı geometrilere omik kontaktların yapılması gerekmektedir. Omik kontaktlar doğrultucu olmayan kontaktlardır ve kontakın akım gerilim karakteristikleri Ohm yasasına ($V=IR$) uymalıdır.

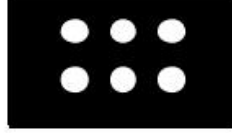
Depolanan ince filmlerin üzerlerine omik kontaktlar alınmadan önce, şerit ve Van-der Pauw geometrisine göre filmlerin boyutuna uygun hazırlanan bakır maskeler filmler üzerine dikkatlice yerleştirilmiştir. Filmlerin omik kontaktları, termal buharlaştırma sisteminde 10^{-5} torr vakum altında üzerlerine İndiyum (In) buharlaştırarak gerçekleştirilmiştir. Son olarak buharlaşan In'nin filmlerin üzerine daha iyi bir şekilde nüfuz etmesi ve omik kontakın gerçekleşmesi için, In buharlaştırılan filmler yaklaşık 5 dakika azot gazı ortamında 100 °C' de ısıtılmıştır. Şekil 3.3' de Van der Pauw ve şerit kontak geometrilerinde oluşturulan filmler verilmiştir.



Şekil 3.3 : Van-der Pauw ve şerit kontak geometrisinde kontak alınmış ince filmler.

Üretilen Schottky diyotların ve $p-n$ heteroeklem güneş hücrelerinin elektriksel ve optik davranışlarını belirlemek için farklı geometride kontaktlar alınmıştır. Şekil 3.4' de gösterilen nokta kontak geometrisi Schottky diyotlar için farklı elementler ile

üst metal kontaklar üretilirken $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ filmlerinin üzerine, $n\text{-CdS}/p\text{-Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ güneş hücrelerini üretirken de $n\text{-CdS}$ tabakasının üzerine maskeleme yapılarak metal kontakların oluşması sağlanmıştır.



Şekil 3.4 : Üretilen eklemler için kullanılan nokta kontak geometrisi.

3.6 İnce Film Yapısal Karakterizasyonu

3.6.1 X-Işını Kırınımı Analizi

X-ışını kırınımı (XRD) analizleri malzemenin yapısal karakterizasyonunu belirlemek için kullanılan temel yöntemlerden biridir. XRD ölçümleri ile kristal malzemelerin yapısal kalitesi, örgü parametreleri, yapısal kusurları, kristalografik yönelimi ve tanecik boyutu gibi özellikleri hakkında bilgi sahibi olunabilir. XRD analizlerinde kullanılan ışının çözünürlüğü (veya en küçük nesne ayırım mesafesi) yaklaşık olarak ışının dalga boyuna eşittir ve bu dalga boyu aynı zamanda kristal malzemenin komşu atomları arasındaki mesafeye karşılık gelmektedir (Aydoğan 2011).

Bir kristalde kırınım oluşması için gereken geometrik şartlar ilk kez Bragg tarafından kanıtlanmıştır. Monokromatik bir X-ışını kristal malzeme üzerine yönlendirildiğinde, X-ışınları atom düzlemlerine çarparak yansımaya uğrar. Bragg Kanununa göre, örgünün atomik tabakalarından yansıyan ve sonra kırınan ışın şiddetinin güçlenme şartı;

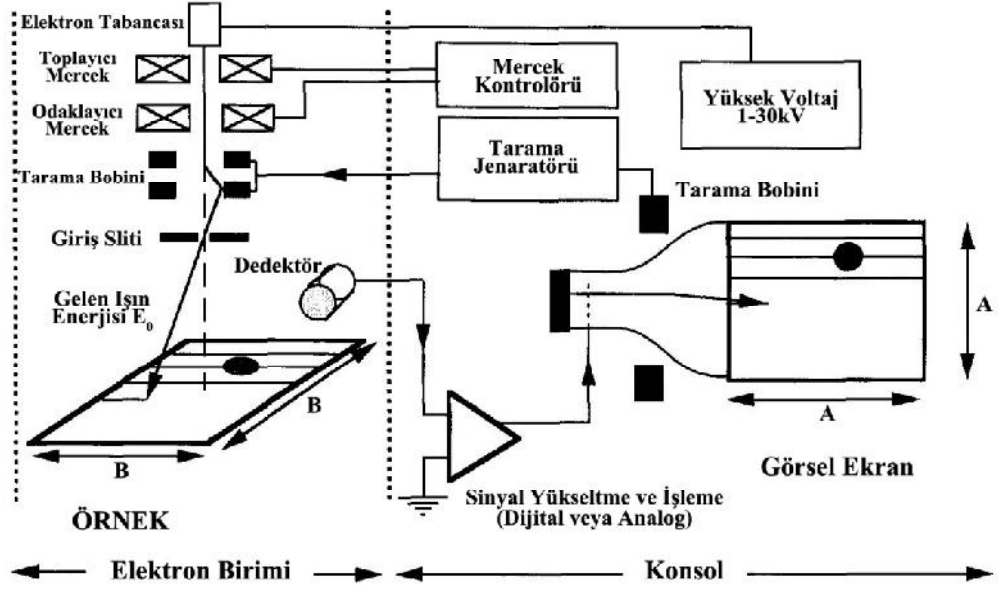
$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

şeklinde verilir. Burada n yansıma derecesi, d kristaldeki atomlar arası mesafe, θ kristale düşen X-ışınları ile örgünün yüzeyi arasındaki açı ve λ kullanılan düşen X-ışınlarının dalga boyudur (Aydoğan 2011).

Termal ve e-demeti teknikleri ile üretilen ince filmlerin XRD analizleri Rigaku (SmartLab) X-ışını difraktrometresi (XRD) ve $CuK\alpha$ radyasyonu kullanılarak yapılmıştır. Kullanılan X-ışınının dalga boyu 1.54059 \AA 'dır. Tüm numuneler için tarama aralığı $2\theta = 3^\circ - 80^\circ$ arasında tutulmuştur. Oluşan XRD pikleri ve düzlemleri International Diffraction Data (ICDD) ile karşılaştırılarak üretilen filmlerin XRD analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.6.2 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılımı Spektrometresi (EDS) Ölçümleri

Taramalı elektron mikroskobu (SEM) analizleri, görüntüleme modlarının çok yönlü oluşu ve elde edilen mikrografların neredeyse mükemmel çözünürlükte olması sayesinde yorumlama kolaylığı sağlaması açısından oldukça önemli bir yapı analizidir (Amelinckx 1997). Taramalı elektron mikroskobunun çalışma prensibi özetle; bir tungsten veya lantan heksaborid (LaB_6) katot filamanından termoiyonik emisyon yolu ile yayılan elektronlar, çok dar bir demet halinde iki ardışık yoğunlaştırıcı mercekle anoda çekilir. Hedefleyici merceklerde bulunan tarama bobinleri çifti, ışını doğrusal veya örnek yüzeyinin dikdörtgen bir alanını tarayacak şekilde numune üzerine yansıtır. Numune yüzeyine çarpan birincil elektronlar yavaşlayarak, enerjisini inelastik olarak diğer atomik elektronlara ve örgüye aktarır. Sürekli ve rastgele saçılma olayları ile yüzeyi terk eden bazı elektronlar bir dedektör tarafından yakalanır ve çıkışı katot ışını tüpünün şiddetini modüle eder. Görüntü büyütme işlemi ise, katot ışını tüpü üzerindeki tarama uzunluğunun, numunedeki tarama miktarına oranıdır. Araştırma kalitesinde kullanılan SEM cihazlarının çözünürlüğü genellikle 50 \AA 'dır (Ohring 1992). Şekil 3.5' de tipik bir taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.5 : Taramalı elektron mikroskobunun (SEM) şematik gösterimi (Amelinckx 1997).

Taramalı elektron mikroskobu, geleneksel bir X-ışını kırınım sistemlerinde kullanılan büyük bir X-ışını vakum tüpüne benzemektedir. Katottan yayılan elektronlar, hedefe (anot) çarparak yüksek enerjilere doğru hızlanırlar. Bu süreçte ise; ışınlanmış alanda, atomlara ait karakteristik X-ışınları yayılır. Yayınlanan bu X-ışınları analiz edilerek numunedeki atomlar, açığa çıkarılan X-ışınları sayımı ile de numunedeki atom konsantrasyonu belirlenebilir. Bu önemli teknik, enerji dağılım spektroskopisi (*EDS*) olarak adlandırılır ve bu teknikle elementlerin veya bileşiklerin nitel ve nicel analizlerini yapmak mümkündür (Ohring 1992).

Termal ve e-demeti yöntemleri ile üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi ve kompozisyon analizleri *EDS* üniteli JSM-7600 F model JEOL marka taramalı elektron mikroskonu ile araştırılmıştır.

3.6.3 Raman Analizleri

Raman spektroskopisi hem organik hem de inorganik türleri tespit edebilen ve katı-sıvı malzemelerin kristalitesini ölçebilen titreşimli bir spektroskopik tekniktir ve yük etkilerinden bağımsızdır. Raman spektroskopisi, C.V. Raman tarafından 1928 yılında rapor edilen Raman etkisine dayanmaktadır. Malzeme üzerine gönderilen

ışık, numunenin yüzeyinden saçıldığında, saçılan ışıpta birden fazla dalga boyu bulunmaktadır (Raleigh Saçılması). Fakat saçılan ışık aynı zamanda, gönderilen ışık ile malzeme arasındaki etkileşimi temsil eden çok düşük yoğunluklarda ve farklı dalga boylarında olabilmektedir. Eğer malzeme üzerine gönderilen ışık, optik fononlar ile etkileşime girerse Raman saçılması, akustik fononlar ile etkileşime girerse Brillouin saçılması meydana gelir (Schroder 2006).

Raman spektroskopisi ölçümleri, lazer gibi yoğun bir monokromatik ışık kaynağı kullanıldığında oldukça pratiktir. Raman spektroskopisi ölçümleri sırasında bir lazer ışını kaynağı numune üzerine odaklanır. Numune üzerinden saçılan zayıf dağınık ışık veya sinyal Raleigh saçılmalarını elimine etmek için bir çift monakramatörden geçirilir ve kaydırılmış Raman (Raman- shifted) dalga boyları bir fotodedektör yardımı ile tespit edilir (Schroder 2006).

Termal ve e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin Raman spektroskopisi ölçümleri BWTEK (BWS465-785S) marka spektrometre ile yapılmıştır. Ölçümler sırasında kullanılan lazer ışık kaynağının dalga boyu 785 nm ve spektrometrenin çalışma aralığı $150- 3350 \text{ cm}^{-1}$ dir.

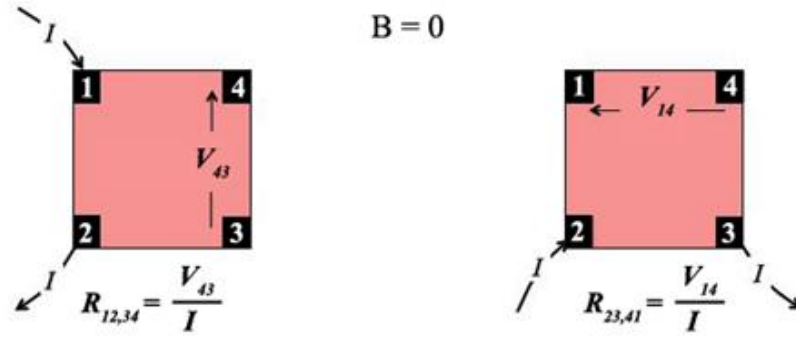
3.7 Elektriksel Karakterizasyon

3.7.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri

Termal ve e-demeti yöntemleri ile üretilen ince filmlerin, sıcaklığa bağlı iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri $10-400 \text{ K}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Van-der Pauw geometrisine göre kontak alınan filmler kriyostat içerisine yerleştirilmiş ve kriyostat Pfeiffer D-35614 turbo vakum pompası yardımı ile 10^{-5} torr vakum seviyesine kadar indirilmiştir. Kriyostatın soğutma işleminde Cryogenics marka helyum kompresör kullanılırken, sıcaklık kontrolü LakeShore 331 sıcaklık kontrol ünitesi ile sağlanmıştır. Sistemde akım kaynağı olarak Keithley 2400 akım-voltaj kaynak-ölçüm cihazı kullanılmış, verilen her akım değerine karşılık voltaj değerleri Keithley 2700 veri kaydedicisi ile okunmuştur. Hall voltajı ölçümleri sırasında, uygulanan akım-ölçülen gerilim uçlarını ölçüm esnasında değiştirmek için,

Keithley 2700 içerisinde entegre olarak çalışan Keithley 7709 matris modülü kullanılırken, filmlerin yüzeyine dik (z-eksenine paralel) olarak uygulanan 1,2 teslalık manyetik alan GMW magnetleri ile sağlanmıştır. Sıcaklığa bağlı gerçekleştirilen tüm ölçümler LabView yazılımlı bir bilgisayar ile tam otomasyonlu olarak yapılmıştır.

Üretilen numunelerin yüzey dirençlerini belirlemek için, örnekler üzerine manyetik alan uygulamadan önce direnç ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Van-der Pauw geometrisine göre kontak alınan numunelere ardışık iki kontak üzerinden sabit bir akım uygulanırken, kalan ardışık kontak çiftinden ise voltaj değerleri okunmuştur. Daha sonra aynı işlem akım ters çevrilerek tekrarlanmıştır. Şekil 3.6' da direnç ölçüm işleminin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.6 : Direnç ölçüm işleminin şematik gösterimi.

Hesaplanan direnç değerleri sırası ile;

$$R_{21,34} = V_{34}/I_{21} \quad R_{12,43} = V_{43}/I_{12} \quad (3.2)$$

$$R_{32,41} = V_{41}/I_{32} \quad R_{23,14} = V_{14}/I_{23} \quad (3.3)$$

$$R_{43,12} = V_{12}/I_{43} \quad R_{34,21} = V_{21}/I_{34} \quad (3.4)$$

$$R_{14,23} = V_{23}/I_{14} \quad R_{41,32} = V_{32}/I_{41} \quad (3.5)$$

olarak verilebilir. Karşılık teoremine göre,

$$R_{21,34} + R_{12,43} = R_{43,12} + R_{34,21} \quad (3.6)$$

$$R_{32,41} + R_{23,14} = R_{14,23} + R_{41,32} \quad (3.7)$$

olmalıdır. Burada, $R_{12,43}$ direnci, akımın 1 numaralı kontakta girip 2 numaralı kontakta çıktığı durumda, 4 ve 3 numaralı kontaklar arasındaki voltajın ölçümü ile

belirlenir. Sekiz farklı direnç ölçümü her sıcaklık değeri için yapıldıktan sonra numunelerin yüzey öz direnci,

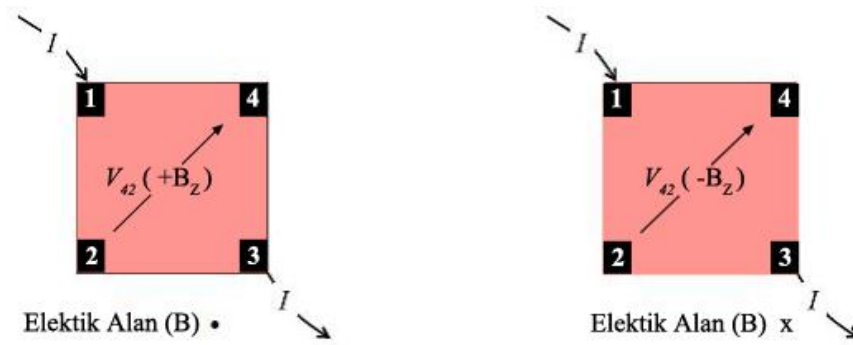
$$R_A = R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21} \quad (3.9)$$

$$R_B = R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32} \quad (3.10)$$

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f \left(\frac{R_A}{R_B} \right) \quad (3.11)$$

denklemleri ile hesaplanır. Burada R_A ve R_B Van-der Pauw geometrisine göre iki karakteristik direnç, t numunenin kalınlığı ve $f(R_A/R_B)$ düzeltme faktörüdür (Karabulut 2003).

Numunelerin öz direnç değerleri hesaplandıktan sonra manyetik alan altında Hall voltajı ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Hall voltajı ölçümlerinde, numunenin çapraz kontak çiftinden manyetik alan altında akım verilirken, diğer çapraz kontak çiftinden voltaj okuması yapılır. Daha sonra aynı işlem akım-gerilim uçları değiştirilmeden, akım ve manyetik alan ters çevrilerek tekrarlanır. Ölçülen voltaj değerleri sırası ile, $V_{31,42}(+B)$, $V_{13,42}(+B)$, $V_{42,13}(+B)$, $V_{24,13}(+B)$, $V_{31,42}(-B)$, $V_{13,42}(-B)$, $V_{42,13}(-B)$ ve $V_{24,13}(-B)$ 'dir. Burada; $V_{31,42}(+B)$: pozitif manyetik alan altında, akımın 3 numaralı kontakta girip 1 numaralı kontakta çıktığı durumda, 4 ve 2 numaralı kontak arasından voltajın ölçümüdür. Şekil 3.7' de Hall voltajı için yapılan işlemin şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.7 : Hall voltajı ölçümlerinin şematik gösterimi.

Yapılan ölçümler sonucunda V_H ,

$$V_{HC} = V_{31,42}(+B) - V_{13,42}(+B) + V_{13,42}(-B) - V_{31,42}(-B) \quad (3.12)$$

$$V_{HD} = V_{42,13}(+B) - V_{24,13}(+B) + V_{24,13}(-B) - V_{42,13}(-B) \quad (3.13)$$

$$V_H = \frac{V_{HC} + V_{HD}}{8} \quad (3.14)$$

şeklinde hesaplanır (ASTM F76, 2012). Hesaplanan Hall voltajının değeri numunenin iletkenlik tipini belirler. Eğer V_H 'ın değeri pozitif ise numune p tipi, negatif ise n tipidir. Son olarak numuneye ait pozitif ve negatif taşıyıcı yoğunlukları sırası ile;

$$p_s = \frac{8 \times 10^{-8} IB}{[q(V_C + V_D + V_E + V_F)]} \quad (3.15)$$

ve

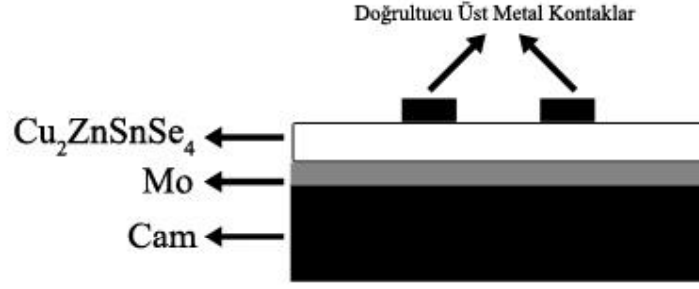
$$n_s = \left| \frac{8 \times 10^{-8} IB}{[q(V_C + V_D + V_E + V_F)]} \right| \quad (3.16)$$

ifadeleri ile elde edilir.

3.7.2 Akım Voltaj Ölçümleri

p - $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ tabanlı Schottky diyotlar, arka kontak olarak Mo kaplı camların kullanıldığı yüzeylere termal buharlaştırma yöntemi ile depolanmıştır. In, Al ve Ag gibi metaller nokta kontak alanı $4,9 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$ olacak şekilde metaller ile $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmi arasındaki Schottky bariyer özelliklerinin karakterizasyonu için, termal buharlaştırma metodu ile üretilmiştir. Üretilen üst kontaklar üzerine akım-voltaj ölçümlerini gerçekleştirmek için gümüş pasta yardımı ile bakır (Cu) teller tutturularak ölçüm sistemine bağlamaya hazır hale getirilmiştir.

Üretilen Schottky diyotlarının doğrultma özelliklerini ve bariyer yüksekliklerini belirlemek amacı ile yapılan akım-voltaj ölçümleri, karanlık ortamda oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Karanlık ortamda, ölçümlere başlamadan önce diyotların oda sıcaklığındaki dirençleri ölçülmüş ve ölçüm sırasında verilecek olan voltaj aralığına karar verilmiştir. Akım-voltaj ölçümlerinde, düz besleme durumunda pozitif uçlar üst metal kontağa, negatif uçlar Mo alt kontağına bağlanmıştır. Değişen voltaj, LabTracer bilgisayar programı yardımı ile alt ve üst kontak arasına Keithley 2400 akım-voltaj kaynağı ile verilmiş, her voltaj değerine karşılık ölçülen akımlar ise aynı cihaz yardımı ile okunmuştur. Şekil 3. 8' de üretilen Schottky diyotların şematik gösterimi verilmiştir.



Şekil 3.8 : Üretilen Schottky diyotların şematik gösterimi.

3.7.3 Kapasitans Voltaj Ölçümleri

Kapasitans-voltaj ($C-V$) ölçümleri Schottky diyotların elektriksel yapısı hakkında ayrıntılı bilgi verebilen bir ölçüm tekniğidir. $C-V$ ölçümleri yardımı ile Schottky diyota ait bariyer yüksekliği, katkı konsantrasyonu ve difüzyon potansiyeli gibi elektriksel parametreleri hesaplamak mümkündür. Üretilen Schottky diyotlara ait $C-V$ ölçümleri oda sıcaklığında ve karanlık ortamda Agilent 4263b LCR metresi yardımı ile yapılmıştır. $C-V$ ölçümleri ters besleme durumunda gerçekleştirilmiş olup, cihazın pozitif uçları Mo alt kontakına, negatif uçları ise üst metal kontaklara bağlanmıştır. Ölçümler sırasında Schottky bariyer diyotlara 100 kHz sabit frekans uygulanmıştır. 20-1000 mA aralığında değişen voltaj kontaklar arasında Agilent 4263b LCR metresi ile verilmiş ve her voltaj değerine karşılık ekleme ait kapasitans değerleri yine aynı cihaz yardımı ile kaydedilmiştir.

3.8 Optik Karakterizasyon

3.8.1 Sıcaklığa Bağlı Fotoiletkenlik Ölçümleri

Bu bölümde üretilen ince filmlerin, foto-iletkenlikleri 80-400 K sıcaklık aralığında 10 K' lik artışlarla incelenmiştir. Şerit kontak geometrisine göre omik kontak alınan filmler, azot soğutmalı Janis marka kriyostat içerisine üzerlerine farklı şiddetlerde ışık vermesi için bir power LED sabitlenerek yerleştirilmiştir. Sistemde

sıcaklık kontrolü LakeShore 331 ile sağlanırken, numuneler üzerine sabit voltaj uygulamak ve ışık kaynağını farklı şiddetlerde aydınlatmak için iki adet Keithley 2400 akım voltaj kaynağı kullanılmıştır. Sistem istenilen vakuma PFEIFFER marka D-35614 model mekanik pompa ile alınırken, yapılan ölçümlerin tam otomasyonu Labview yazılımı ile sağlanmıştır.

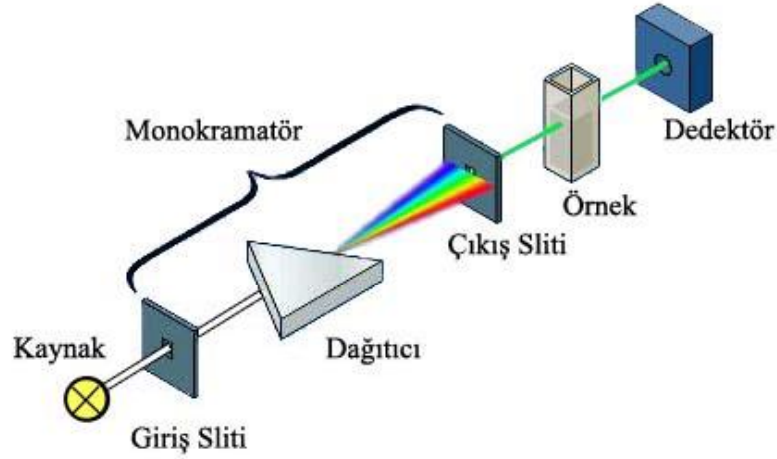
Şerit kontak geometrisine göre hazırlanan filmler, üzerlerine yerleştirilen LED ile birlikte kriyostat içerisine yerleştirilmiştir. Sistem istenilen vakum seviyesine ulaştıktan sonra, sıvı azot yardımı ile sistem 80 K sıcaklığa soğutulmuştur. Deney sırasında numuneye sabit voltaj uygulanmıştır. Her sıcaklık değeri için, uygulanan voltaja karşılık karanlık akım değerleri ölçülmüş, daha sonra örnek üzerindeki LED'e 40-100 mA aralığında akımlar uygulanarak, numunenin aydınlatma altındaki akım değerleri ölçülmüştür.

3.8.2 Optik Soğurma Ölçümleri

Bir spektrometrenin temel işlevi, tek renkli gelen ışığı spektral bileşenlerine bölmek, gelen sinyali dalga boyunun bir fonksiyonu olarak sayısallaştırarak okumak ve bir bilgisayar vasıtası ile görüntülemektir. Bir spektrometrenin temel çalışma prensibi;

- Işık kaynağından gelen ışık giriş slitinden geçerek, dikdörtgen biçiminde monokramatör üzerine düşürülür.
- Monokramatör üzerine gelen tek renkli ışığı spektral olarak dalga boylarına ayırır.
- İstenilen dalga boylarına ayrılan ışık çıkış slitinden geçerek numune üzerine odaklanır.
- Numune içerisinden geçen ışık malzemenin cinsine ve üzerine gelen dalga boyuna göre, gelen ışığı doğrudan geçirir veya soğurur.
- Son olarak numuneden çıkan ışık detektöre ulaşarak, elektrik sinyaline dönüşür ve bir bilgisayar vasıtası ile görüntülenir.

Şekil 3.9' da spektrometrenin iç yapısı şematik gösterimi verilmiştir.



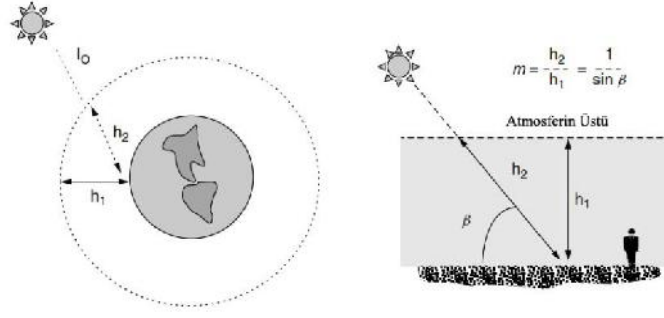
Şekil 3.9 : Spektrometrenin iç yapısının şematik olarak gösterimi.

Üretilen numunelerin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında, UNICO marka SQ 2802 UV/VIS spektrometre cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Kullanılan spektrometrenin tarama aralığı 190-1100 nm aralığındadır. Soğurma ölçümlerinde, numune üzerine gönderilen tek renkli ışık, istenilen dalga boylarına çevrilerek numune üzerine odaklanmış ve dedektör yardımı ile geçen ışık toplanarak, numunelere ait soğurma spektrumları elde edilmiştir.

3.8.3 Solar Smilatör Ölçümleri

Üretilen *p-n* heteroeklem güneş hücrelerinin aydınlatma altındaki akım voltaj ölçümleri SOLAR LIGHT 16S-300-002 'A' sınıfı solar smilatörü yardımı ile yapılmıştır. Solar smilatörde yüksek yoğunlukta zenon ark lamba kullanılmıştır ve kullanılan ışık kaynağı ASTM (American Society for Testing and Materials) tarafından onaylıdır. Yapılan ölçümlerde, tam spektrum güneş ışığı hava kütlesi (air mass) 1,5 olan bir filtre yardımı ile gerçekleştirilmiştir.

Hava kütlesi (*AM*), güneşten gelen ışınların dünya atmosferi boyunca aldığı optik yol uzunluğu olarak tanımlanabilir. Hava kütlesi, atmosferde alınan yolun (h_2), en kısa mesafeye oranıdır. Şekil 3.10' da basit bir yaklaşımla hava kütlesinin şematik tanımı verilmiştir.

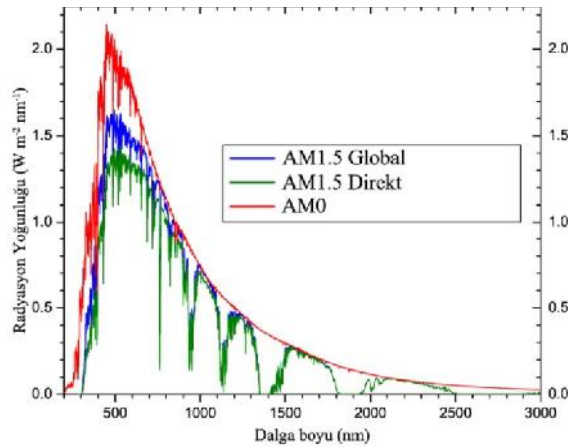


Şekil 3.10 : Hava kütlesinin şematik gösterimi (Masters 2004).

Basit bir yaklaşımla hava kütlesi oranı;

$$m = \frac{h_2}{h_1} = \frac{1}{\sin \beta} \quad (3.17)$$

şeklinde verilebilir. Burada h_2 , güneşten gelen ışınların herhangi bir noktaya ulaşmak için atmosfer boyunca aldığı yol uzunluğu, h_1 , güneş ışınlarının dik olarak dünya yüzeyine geldiği zaman alınan yol ve β ise güneşin yükseklik açısıdır. Güneş ışınlarının dünya yüzeyine dik olarak geldiği zaman hava kütlesi oranı 1 (*AMI*) olarak kabul edilir. *AM0* atmosfer dışındaki güneş spektrumunu olarak kabul edilirken, *AM1,5* genellikle dünya yüzeyine gelen ortalama bir güneş spektrumu olarak kabul edilir. *AM1,5* spektrumunda, gelen güneş enerjisinin %2' si spektrumun ultraviyole kısmında, %54'ü görünür bölgede ve %44' ü kızılötesi bölgede bulunmaktadır. Şekil 3.11' de hava kütlesi güneş spektrumları verilmiştir (Masters 2004).



Şekil 3.11 : AM0 ve AM1,5 için güneş spektrumu (ASTM G173-03 1992).

4. DENEYSEL BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde; termal ve e-demeti buharlaştırma yöntemleri ile üretilen ince filmlerin, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen Schottky diyotların ve n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄ p-n güneş hücrelerinin deneysel ölçüm sonuçları verilmiştir. Üretilen ince filmlerin yapısal karakterizasyonu, XRD, SEM ve Raman ölçümleri ile yapılmıştır. Filmlerin elektriksel karakterizasyonunda, sıcaklığa bağlı iletkenlik ve Hall ölçümleri yapılmış ve filmlere ait elektriksel parametreler incelenmiştir. Optik karakterizasyonda, sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ölçümleri ile filmlerin ışığa duyarlılığı araştırılmış, optik soğuma ölçümleri ile yasak enerji aralıkları belirlenmiştir.

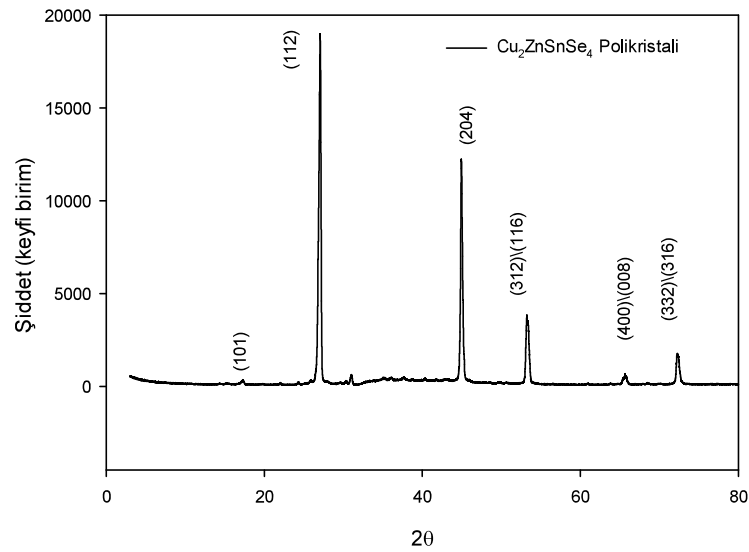
Üretilen Schottky diyotların doğrultma özellikleri, idealite faktörleri ve bariyer yüksekliklerini belirlemek için oda sıcaklığında, akım-voltaj ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Diyotların eklem bölgesi yapısı ve arayüz durumları ise kapasitans-voltaj ölçümleri ile incelenmiştir. Son olarak, n-CdS/p-Cu₂ZnSnSe₄ p-n güneş hücrelerinin solar similatör ölçümleri ile güneş hücrelerine ait parametreler belirlenerek güneş hücrelerin verimleri hesaplanmıştır.

4.1 Cu₂ZnSnSe₄ Polikristalinin Yapısal Analizi

İnce film ve aygıt üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılan Cu₂ZnSnSe₄ toz bileşiğinin kompozisyon analizi EDAX üniteli taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kaynak bileşikteki Cu, Zn, Sn ve Se elementlerinin yüzde atomik ağırlık oranları sırası ile % 21.02,% 15.32,% 16.52 ve % 47.15 olarak bulunmuştur. Kompozisyon analizleri sonucunda, kaynak malzemeninin yapısında herhangi bir kirliliğe rastlanmadığı ve üretilen malzemenin sitokiyometrisinin 1,68: 1,22: 1,32: 3,77 olduğu gözlemlenmiştir.

Kaynak malzemenin X-ışını kırınım desenleri 3°-80° aralığında analiz edilmiştir. Şekil 4.1' de toz malzemenin XRD analizleri gösterilmektedir. Üretilen kaynak malzemeye ait X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, piklerin şiddetlerinin

büyük, genişliklerinin ise dar olduğu görülmüştür. Bu durum üretilen kaynak malzemenin kristallenmesinin iyi olduğu anlamına gelmektedir. Oluşan pikler ve bu piklere ait düzlemler; $2\theta=14,96^\circ$ 'da (101) düzlemi, $2\theta=27,06^\circ$ ' de (112) düzlemi, $2\theta=44,94^\circ$ 'de (204)\(220) düzlemi, $2\theta=55,23^\circ$ 'de (312) düzlemi, $2\theta=65,6^\circ$ 'de (400)\(008) düzlemi ve son olarak $2\theta=72,21^\circ$ 'de (316)\(332) düzlemleri görülmüştür. Literatür incelemesi sonucunda, üretilen kaynak malzemenin tetragonal yapıdaki kesterit fazında oluştuğu ve büyümenin baskın pik olan (112) doğrultusunda yöneldiği görülmektedir.



Şekil 4.1 : $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ polikristalinin XRD analizi.

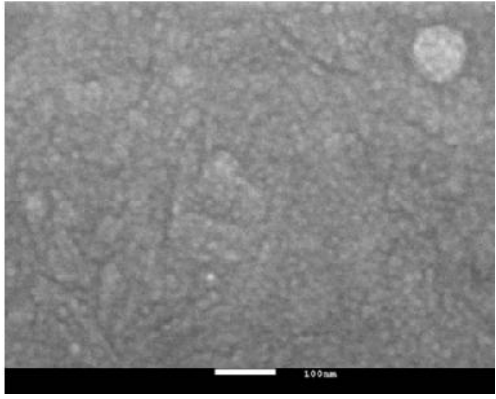
2012 yılında A. Nagao ve arkadaşları, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ tek kristalini sitokiyometrik oranlarda tartılan Cu, Zn, Sn, Se elementleri ve çözücü olarak yine Sn solüsyonunu bir kuvars ampul içerisinde vakum altında üretmişlerdir. Yatay bir fırında 1100°C ' ye ısıtılan malzeme, bu sıcaklıkta 24 saat bekletildikten sonra oda sıcaklığına soğutulmuştur. Üretilen tek kristal malzemenin XRD analizleri sonucunda kesterit yapıda oluştuğunu ve (112) doğrultusunda yönelim gösterdiğini rapor etmişlerdir (Nagaoka ve diğ. 2012).

4.2 Termal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizleri

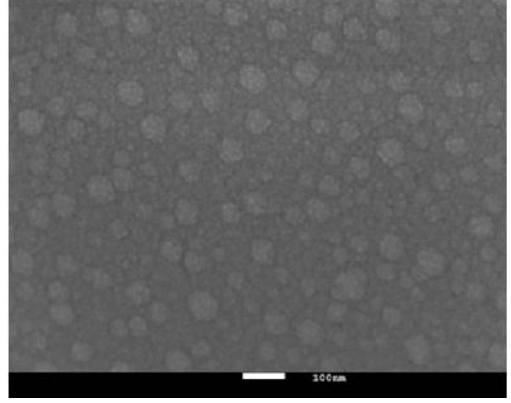
4.2.1 Yapısal Karakterizasyon

4.2.1.1 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) Analizleri

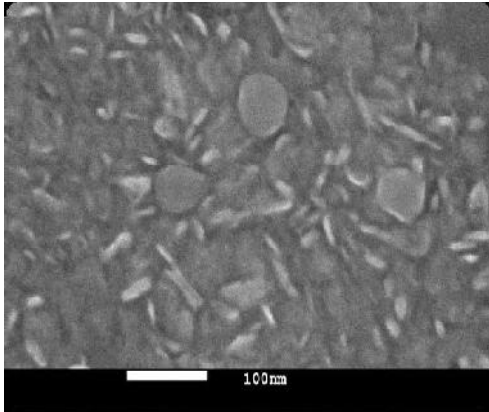
Üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi analizleri, ince filmlerin mikro yapısını araştırmak için uygun bir yöntem olan taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Üretilen filmlerin yüzey morfolojileri Şekil 4.2' de verilmiştir.



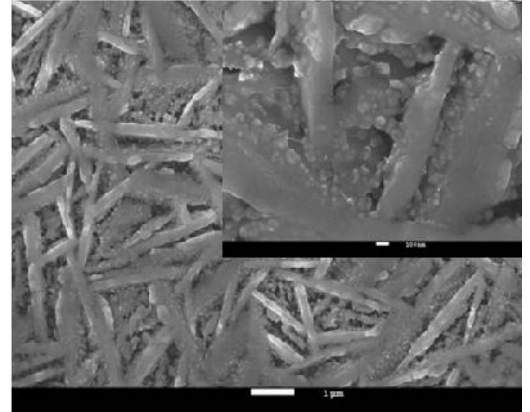
(a)



(b)



(c)



(d)

Şekil 4.2 : Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin SEM görüntüleri (a) T0 (b) T400 (c) T500 (d) T600.

Elde edilen SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, tavlama sıcaklığının artması ile birlikte üretilen filmlerin kristal yapısının daha düzenli bir hal aldığı ve tanecik şekillenmesinin küresel yapılardan çubuk şeklindeki yapılara doğru kayarken filmlerin tanecik boyutunun da artan tavlama sıcaklığı ile birlikte arttığı gözlenmektedir. Ayrıca filmlerin yüzey morfolojilerinden, alttaş yüzeylerini düzgünce kapladığı, homojen olduğu ve herhangi bir çatlak veya boşluğa rastlanmadığı görülmektedir.

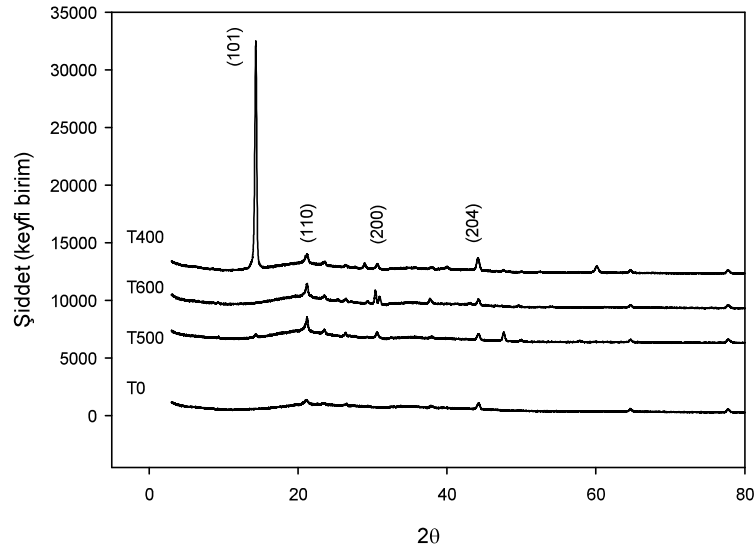
2013 yılında J. Iljina ve arkadaşları, ürettikleri CZTSe ince filmlerinin tanecik boyutunun selenizasyon süresi ile arttığını ve 470 °C’ de 60 dakika tavlanan filmler için tanecik boyutunun 1,5-4 μm aralığında olduğunu rapor etmişlerdir (Iljina ve diğ. 2003). S. Hong ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, Cu₂ZnSnSe₄ ince filmleri 350 °C - 650 °C sıcaklık aralığında tavlansmıştır. Tavlama sıcaklığının 550 °C, 600 °C ve 650 °C’ ye çıktığı sıcaklıklarda tanecik boyutunun arttığı belirtilmiştir (Kim ve diğ. 2012). Yapılan bir başka çalışmada D. H. Kuo ve arkadaşları, önce Cu-Zn-Sn metallerini sıçratma yöntemi ile depoladıktan sonra 500-600 °C sıcaklıklarında seleninyum buharında Cu₂ZnSnSe₄ ince filmlerini üretmişlerdir. Daha yüksek sıcaklıklardaki selenizasyon işleminden sonra, üretilen filmlerin daha büyük taneli ve düzgün şekilde alttaşlara kaplandığı gözlemlenmiştir (Kuo ve diğ. 2014).

4.2.1.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile oda sıcaklığındaki alttaşlar üzerine üretilerek farklı tavlama sıcaklıklarında üretilen filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.3’ de verilmiştir. T0, T400, T500 ve T600 numuneleri için oluşan pikler ve bu piklere ait düzlemler yaklaşık olarak; $2\theta=21,16^\circ$ ’de (110), $2\theta=31^\circ$ ’ de (200) ve $2\theta=45^\circ$ ’ de (204) olarak verilebilir. Piklerin şiddetinin tavlama sıcaklığı ile arttığı, $2\theta=21,16^\circ$ ’ de gözlenen pikin tavlamaya bağlı olarak baskın hale geçtiği ve 600 °C’ de tavlanan örnek için en baskın pik olduğu açıkça görülmektedir. Bu pike ait yönelimlerin, literatür incelenmesi sunucunda, Cu₂ZnSnSe₄ bileşiğine ait olup (110) düzlemine karşılık geldiği saptanmıştır. Şekil 4.3’ den görüleceği üzere; T400 numunesinde diğer numunelerden farklı olarak, $2\theta=14,31^\circ$ ’ de bir pik gözlenmiştir.

Bu pik sadece 400 °C’de tavlanan örnek için en baskın pik olup bu pikin yöneliminin (101) düzlemine ait olduğu düşünülmektedir.

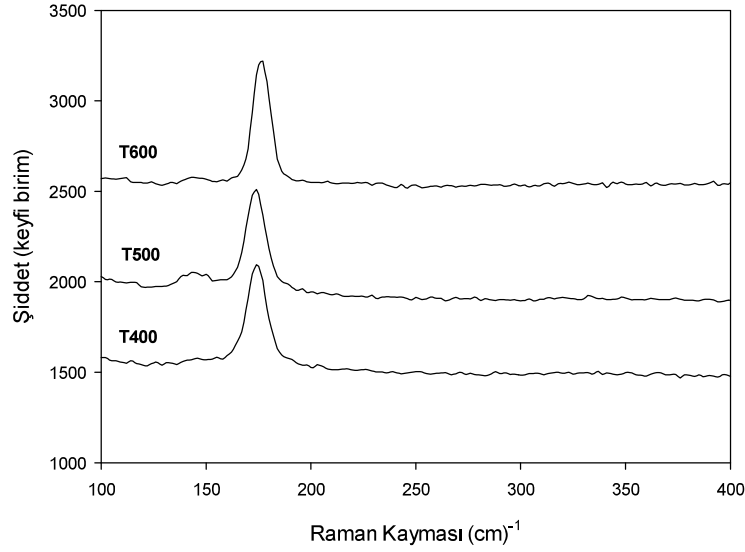
2010 yılında R. A. Wibowo ve arkadaşları, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ toz bileşimini farklı reaksiyon sıcaklıklarında üreterek, üretilen bileşiklerin yapısal özelliklerini incelemiştir. Üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiklerinin sitokiyometrik oranları, reaksiyon sıcaklığının 400 °C ve üzerinde olduğu durumlarda yaklaşık olarak elde edilmiştir. 500 °C sıcaklığında üretilen örneklerde X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, baskın pikin (112) olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca aynı örneğe ait sonuçlarda, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiğine ait diğer karakteristik düzlemler olan (101), (110) ve (204) düzlemlerinin de görüldüğü rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2010). 2013 yılında P. Lee ve arkadaşları, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nano kristallerini bileşiği oluşturan elementleri oda sıcaklığında çözelti içinde çözerek oluşturmuşlardır. Üretilen nano kristallerin XRD ölçümleri sonucunda, tetragonal yapıda olduğu belirtilmiştir. Oluşan kırınım piklerinin düzlemleri ise; (112), (200), (204) ve (312) olarak rapor edilmiştir (Lee ve diğ. 2013).



Şekil 4.3 : T0, T400, T500 ve T600 numuneleri için X-ışını kırınım desenleri.

4.2.1.1.3 Raman Analizleri

Üretilen filmlerin Raman spektrumları Şekil 4.4’de verilmiştir. Raman spektrumu analizleri oda sıcaklığında uyarıcı kaynak olarak kullanılan 785 nm dalga boylu bir lazer yardımı ile yapılmıştır. Tüm numunelerin aynı Raman spektrumuna sahip olduğu ve yaklaşık olarak bütün örneklerde 174 cm^{-1} ’de görülen pik değerinin $Cu_2ZnSnSe_4$ bileşiğine ait karakteristik bir pike karşılık geldiği gözlemlenmiştir. Tavlama sıcaklığının artması ile Raman spektrumunda görülen pik şiddetlerinin artması ve aynı zamanda pik genişliklerinin azalması üretilen malzemelerin kristal yapısının artan sıcaklık ile birlikte daha düzenli hale gelmesi olarak yorumlanabilir. Ayrıca ölçümler sonucunda başka bir pik gözlemlenmemiş olup üretilen numunelerde ikincil fazların ortaya çıkmadığı söylenebilir. Son olarak malzemeye ait diğer karakteristik piklerin görülmemesinin nedeninin, üretilen filmlerin düşük kristal yapısından dolayı kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.4 : Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin Raman Spektrumları.

Yapılan birçok çalışmada $Cu_2ZnSnSe_4$ ince filmlerinin Raman spektrumları incelendiğinde, bu malzemeye ait karakteristik piklerin, 171-174 cm^{-1} , 194-196 cm^{-1} , 230-231 cm^{-1} ve 390 cm^{-1} olduğu rapor edilmiştir. Üretim şeklinden bağımsız olarak görülen bu pik pozisyonlarının varlığı kesterit fazında bulunan $Cu_2ZnSnSe_4$

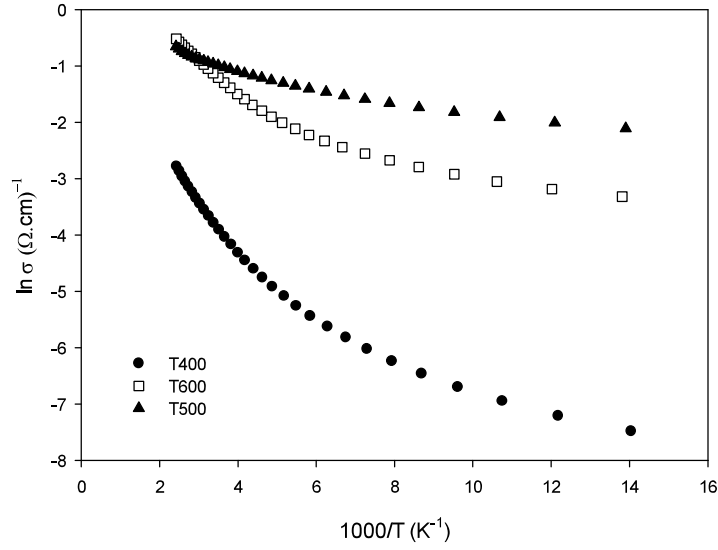
bileşiminin varlığını teyit etmektedir (Rakitin ve Novikov 2017, Jung ve diğ. 2012, Shao ve diğ. 2012).

4.2.2 Elektriksel Karakterizasyon

4.2.2.1.1 Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin elektriksel iletkenliği sıcaklığa bağlı olarak incelenmiş ve tuzak seviyeleri 10-400 K sıcaklık aralıklarında belirlenmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmeden önce numuneler üzerine elektriksel iletimi sağlamak için depolanan In kontakların omikliği, oda sıcaklığında akım-voltaj ölçümleri ile test edilmiştir. Şekil 4.5' de numunelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. T0 numunesi için sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri yüksek direncinden dolayı yapılamamış fakat diğer örnekler için güvenilir veriler alınabilmektedir. Üretilen ince filmlerin, elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa üstel olarak bağımlı olduğu ve artan sıcaklıkla birlikte iletkenliklerinin arttığı açıkça görülmektedir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin iletkenliğinin arttığı gözlenmiştir. Ayrıca Şekil 4.5' den de görüleceği üzere 500 °C' de tavlanan Cu₂ZnSnSe₄ ince filmlerinin elektriksel iletkenliğinin diğerlerine oranla daha yüksek olduğu belirlenmiştir.

Tavlama sıcaklığına bağlı olarak T400, T500 ve T600 numunelerinin oda sıcaklığındaki öz dirençleri sırası ile $4,41 \times 10^1 \Omega\text{-cm}$, $2,61 \Omega\text{-cm}$ ve $3,08 \Omega\text{-cm}$ olarak bulunmuştur. Alttaş sıcaklığının artırılmasına dayanan farklı çalışmalarda öz direnç değerinin sıcaklık artışı ile $8,30 \Omega\text{-cm}$ ' den $0,735 \Omega\text{-cm}$ ' e düştüğü Rachmat ve arkadaşları tarafından rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2007). Babu ve arkadaşları yine alttaş sıcaklığına bağlı olarak ölçtükleri öz direnç değerlerinin sıcaklık artışı ile birlikte $0,8 \Omega\text{-cm}$ ' den $0,1 \Omega\text{-cm}$ ' e düştüğünü rapor etmişlerdir (Babu ve diğ. 2008). Yapılan farklı bir çalışmada Kuo ve arkadaşları farklı metalik hedeflerden DC magnetron sıçratma ve 500-600 °C sıcaklık aralıklarında selenizasyon yöntemi kullanarak ürettikleri Cu₂ZnSnSe₄ ince filmlerinin öz dirençlerini $58 \Omega\text{-cm}$ - $0,16 \Omega\text{-cm}$ aralığında bulmuşlardır (Kuo ve diğ. 2014).



Şekil 4.5 : T400, T500 ve T600 ince filmlerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

Bütün sıcaklık aralığında üretilen ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığı

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (4.1)$$

iletkenlik ifadesi kullanılarak analiz edilmiştir. Burada σ_0 bir sabittir, E_a iletkenlik için termal aktivasyon enerjisi, k Boltzman sabitidir. Bu ifadeye göre, Şekil 4.5’ de gösterilen $\ln(\sigma)-(1000/T)$ grafiğinin lineer olduğu her değişik sıcaklık bölgesi o sıcaklık aralıklarındaki E_a aktivasyon enerjilerini verecektir. Üretilen filmler için Şekil 4.5’den de görüleceği üzere iki farklı eğim ve dolayısıyla iki farklı aktivasyon enerjisi söz konusudur (Takanoglu ve diğ. 2015). Düşük sıcaklık bölgesinde iletkenliğin sıcaklıkla değişimi oldukça zayıf olup bu bölgedeki aktivasyon enerjisi T400 için 0.03 meV , T500 için $9,01 \text{ meV}$ T600 için $0,94 \text{ meV}$ olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise iletkenlik sıcaklık ile hızlı bir artış göstermiş olup T400 numunesi için aktivasyon enerjisi $48,89 \text{ meV}$, T500 numunesi için $16,98 \text{ meV}$ ve T600 için ise $38,91 \text{ meV}$ olarak hesaplanmıştır.

Üretilen filmlerin iletkenlik tiplerini, taşıyıcı konsantrasyonlarını ve mobilitelelerini belirlemek için sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçümleri Van der Pauw yöntemi kullanılarak $10-400 \text{ K}$ sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Hall voltajının işaretinden tüm örneklerin p -tipi iletkenliğe sahip olduğu saptanmıştır. Tablo 4.1’ de

termal buharlaştırma yöntemi ile üretilerek farklı sıcaklıklarda tavlanan T400, T500 ve T600 ince filmlerinin bazı elektriksel parametreleri verilmiştir.

Tablo 4.1 : T400, T500 ve T600 ince filmlerinin oda sıcaklığında ölçülen bazı elektriksel parametreleri.

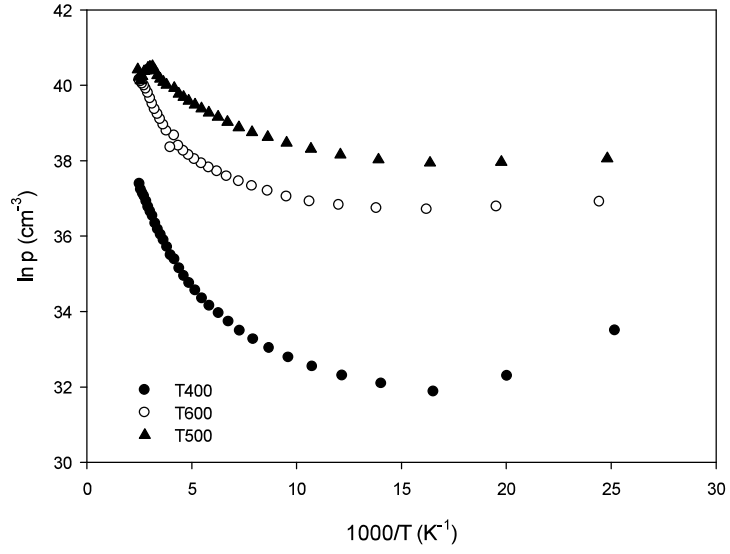
| Numune | $\rho_{295\text{ K}}$ ($\Omega\text{-cm}$) | E_{a1} (meV) | E_{a2} (meV) | $V_{H295\text{ K}}$ (V) | $\mu_{H295\text{ K}}$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) | $p_{295\text{ K}}$ (cm^{-3}) |
|--------|---|-------------------|-------------------|----------------------------|--|--|
| T0 | - | - | - | - | - | - |
| T400 | $4,41 \times 10^1$ | 0,03 | 48,89 | $2,92 \times 10^{-03}$ | $1,25 \times 10^2$ | $5,13 \times 10^{15}$ |
| T500 | $2,61 \times 10^0$ | 9,01 | 16,98 | $4,88 \times 10^{-04}$ | $3,53 \times 10^1$ | $3,07 \times 10^{17}$ |
| T600 | $3,08 \times 10^0$ | 0,94 | 38,91 | $1,37 \times 10^{-03}$ | $8,40 \times 10^1$ | $1,09 \times 10^{17}$ |

Numunelerin taşıyıcı yoğunluğunun 10-400 K sıcaklık aralığında, sıcaklığa bağımlılığı Şekil 4.6' da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi taşıyıcı yoğunluğu;

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.2)$$

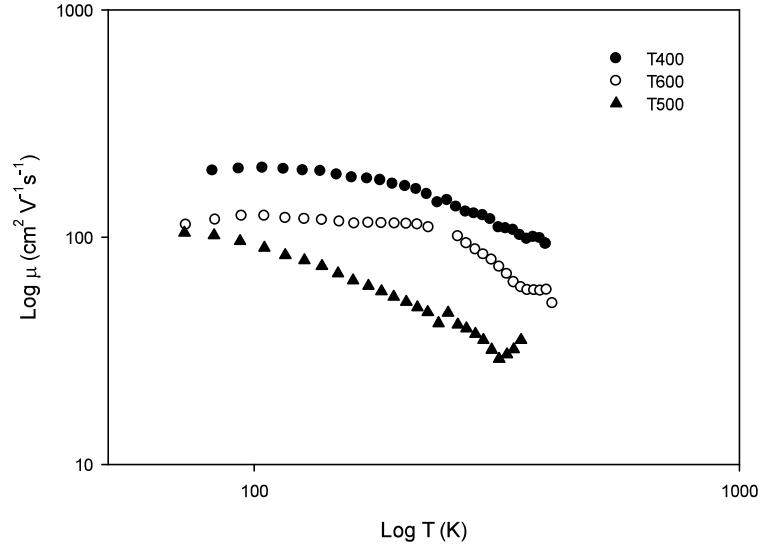
ifadesine uygun bir şekilde artan sıcaklıkla artmaktadır. Taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı olarak artması, termal olarak uyarılan taşıyıcıların iletme katkıda bulunduğunu açıklamaktadır. Bu üstel artış baskın iletim mekanizması olan termiyonik emisyon ile açıklanabilir. Ayrıca taşıyıcı konsantrasyonunun tavlama sıcaklığına bağlı olarak 10^{15} cm^{-3} 'den 10^{17} cm^{-3} ' e kadar artması numunelerin kristal örgüsünün artan tavlama sıcaklığı ile daha düzenli bir yapıya geçmiş olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

Benzer sonuçlar alttaş sıcaklığının artırılması ile yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir. Bu çalışmalarda taşıyıcı konsantrasyonu değerleri sıcaklığa bağlı olarak 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} değerlerinde değişmektedir (Shao ve diğ. 2012, Wibowo ve diğ. 2007).



Şekil 4.6 : T400, T500 ve T600 ince filmlerinin sıcaklığa bağlı taşıyıcı konsantrasyonu değişimi.

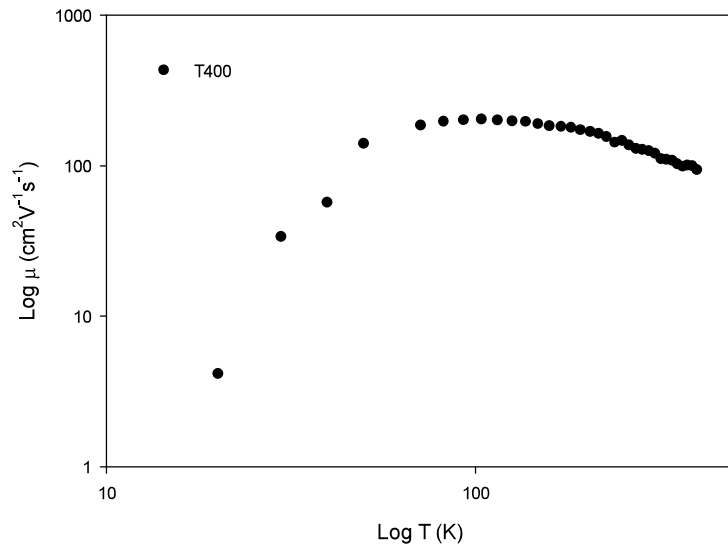
Şekil 4.7’ de üretilen filmlerin sıcaklığa bağlı mobilitesi görülmektedir. Mobilitenin sıcaklık bağımlılığı genellikle $\mu \sim T^{\pm n}$ şeklinde olup n değeri ise düşük ve yüksek sıcaklıklarda kirlilik saçılması ve fonon saçılmasına bağlı olan bir sabittir.



Şekil 4.7 : T400, T500 ve T600 ince filmlerinin mobilitesinin sıcaklık ile değişimi.

Oda sıcaklığında T400, T500 ve T600 numuneleri için mobilite değerleri $1,25 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3,53 \times 10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ve $8,40 \times 10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. Şekil 4.7' den de görüldüğü üzere tavlama sıcaklığına bağlı olarak numunelerin mobilitelerinin daha düşük değerler aldığı gözlenirken, 500 °C' de tavlama sıcaklığında üretilen ince filmlerin mobilitelerinin diğer tavlama sıcaklıklarında üretilen numunelere oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Ho Kim ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, selenizasyon yöntemi ile üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmlerinin selenizasyon sıcaklığına göre mobilitelerindeki değişim $1,30-9,27 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir (Kim ve Amal 2011). 2012 yılında Shao ve arkadaşları tarafından yapılan farklı stokiometrik oranlarda üretilen CZTSe ince filmlerinin mobilitelerinin $1,4-2,3 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (19). Yapılan başka bir çalışmada ise farklı alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin mobiliteleri sıcaklığa bağlı olarak $1,57-39,72 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında değişim göstermiştir (Wibowo ve diğ. 2007).

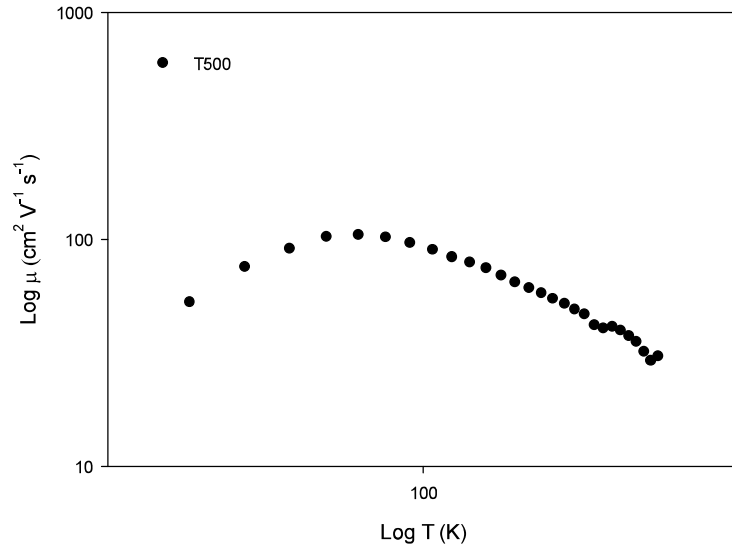
Şekil 4.8' de T400 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi görülmektedir. 20-80 K sıcaklık bölgesinde mobilite sıcaklığa $\mu \propto T^{3,09}$ şeklinde bağlıdır. n değeri 1,5'dan büyük olduğu için bu sıcaklık aralığında iyonize olmuş safsızlıklardan kaynaklı saçılma mekanizmasının baskın olduğu söylenebilir. $T > 90 \text{ K}$ sıcaklık bölgesinde mobilite sıcaklığa $\mu \propto T^{1/2}$ şeklinde bağlıdır ve bu sıcaklık bölgesinde polar optik fonon (piezoelektrik) saçılması etkindir. Örgü titreşimleri artan sıcaklık ile birlikte artarken, mobilite sıcaklık artışı ile birlikte düşüş göstermektedir.



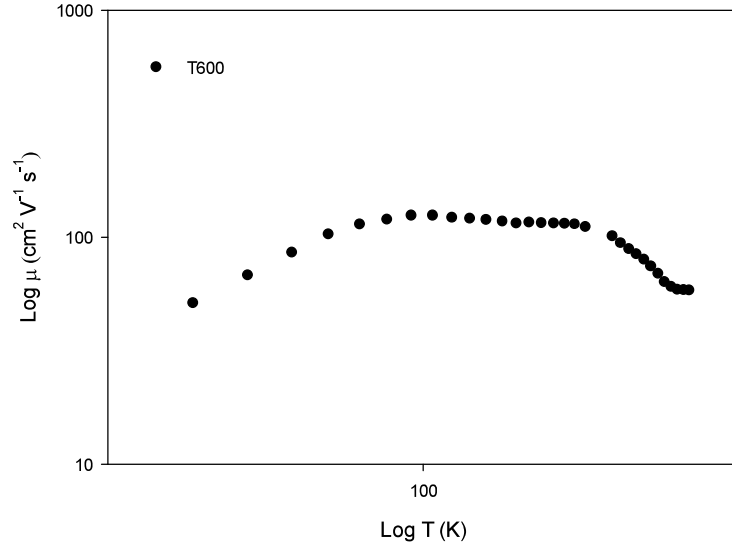
Şekil 4.8 : T400 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi.

Şekil 4.9' da T500 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi görülmektedir. 20-50 K sıcaklığı aralığında mobilitenin sıcaklık bağımlılığı $\mu \propto T^{1.07}$ şeklindedir ve baskın saçılma mekanizmasının iyonize olmuş safsızlıklardan kaynaklı olduğu söylenebilir. 80-360 K sıcaklık aralığında ise, mobilitenin sıcaklığa bağımlılığı $\mu \propto T^{0.88}$ şeklindedir. Bu sıcaklık aralığında gerçekleşen saçılma mekanizmasının ise akustik örgü (fonon) saçılması olduğu düşünülmektedir.

Şekil 4.10' da ise T600 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi görülmektedir. 30-120 K sıcaklığı aralığında mobilitenin sıcaklığa bağlı değişimi $\mu \propto T^{0.67}$ şeklindedir ve bu bölgedeki saçılmaların nötr safsızlık atomlarından kaynaklandığı düşünülmektedir. Nötral safsızlık saçılmaları, yapı içerisindeki iyonize olmayan donörler ve nötr yapı kusurlarına bağlıdır. 220-400 K sıcaklığı aralığında ise mobilitenin sıcaklığa bağımlılığı $\mu \propto T^{-1.42}$ şeklindedir. Bu saçılma mekanizmasında taşıyıcılar safsızlıklara oranla, örgü titreşimlerinden daha çok saçılırlar ve n değeri $-3/2$ şeklinde olup baskın saçılma mekanizması akustik örgü (fonon) saçılması olarak adlandırılır.



Şekil 4.9 : T500 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi.



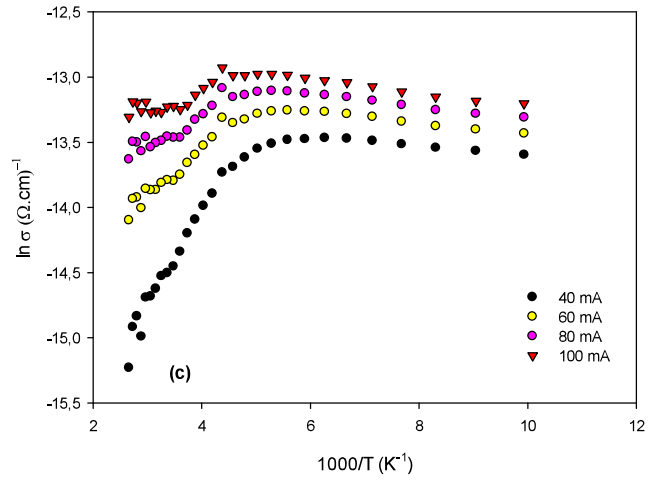
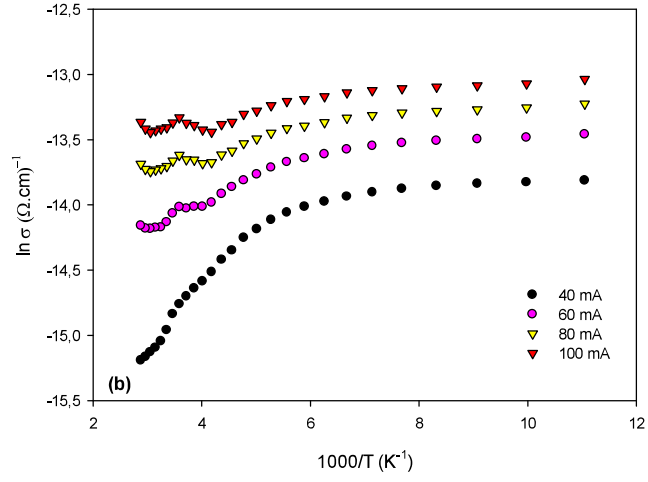
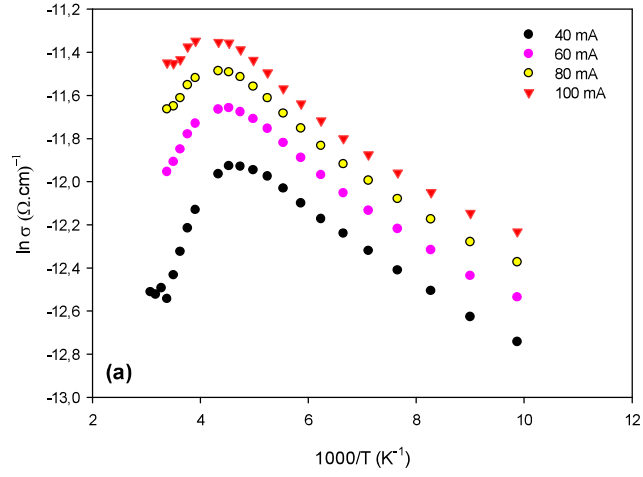
Şekil 4.10 : T600 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi.

4.2.3 Optik Karakterizasyon

4.2.3.1.1 Sıcaklığa Bağlı Fotoiletkenlik Ölçümleri

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin fotoiletkenlik ölçümleri 80-400 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. T400, T500 ve T600 ince filmlerin fotoiletkenlik davranışları, farklı elektrik alan değerleri uygulanarak incelenmiştir. Ölçüm sırasında kullanılan LED' e 40, 60, 80, 100 mA'lık akımlar uygulanarak farklı şiddetlerdeki ışığın malzemeler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.11 (a), (b) ve (c)'de sırası ile T400, T500 ve T600 filmlerinin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi farklı ışık şiddetlerinde verilmiştir.

Şekil 4.11' den de görüleceği üzere, üretilen numunelerin iletkenliği sıcaklık ile üstel bir artış göstermiş ve yarıiletken davranış sergilemişlerdir. Ayrıca tüm numuneler için artan ışık yoğunluğu ile iletkenliklerinde artış gözlenmiştir.

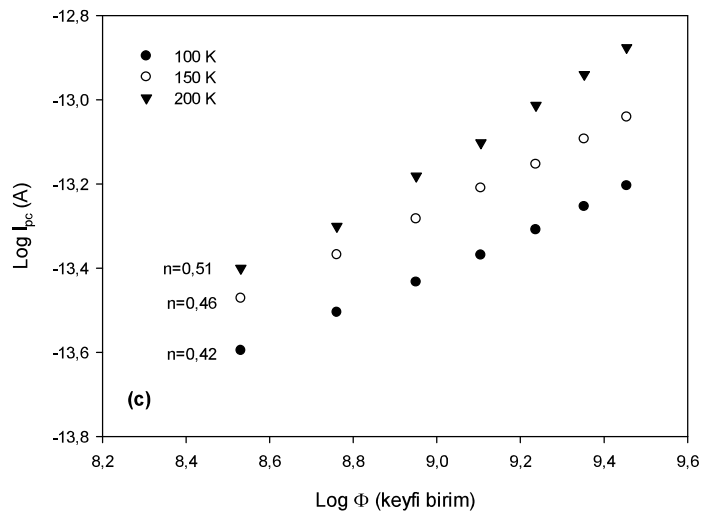
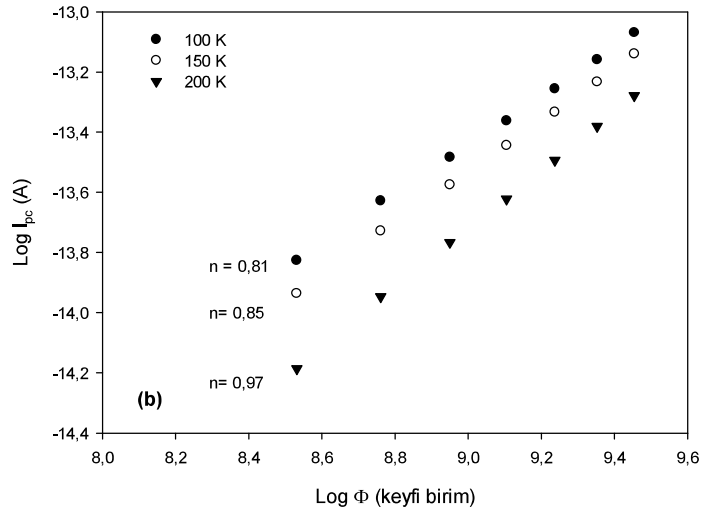
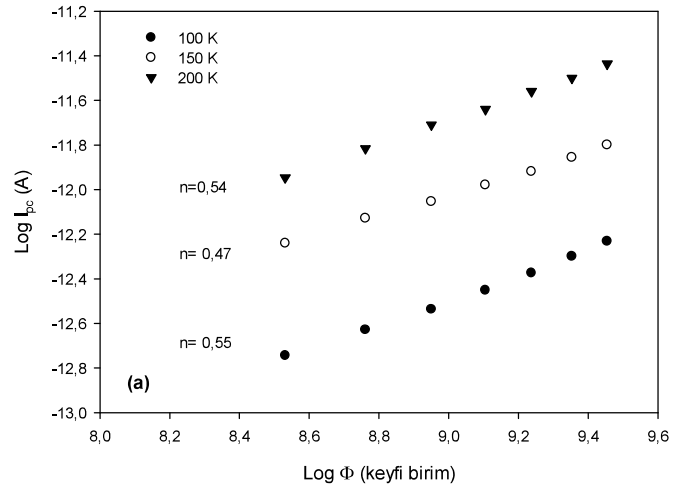


Şekil 4.11 : (a) T400, (b) T500 ve (c) T600 ince filmlerinin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı iletkenliği.

Numuneler için foto-termal aktivasyon enerjileri tek tek değerlendirildiğinde, T400, T500 ve T600 ince filmleri için sırası ile 220 K, 190 K ve 200 K sıcaklıklarının üzerindeki bölgelerde foto-termal aktivasyon enerjilerinin ışık şiddeti ile birlikte azaldığı görülmüştür. Örneklerin foto-termal aktivasyon enerjilerinin yüksek sıcaklıklarda azalması, yasak enerji aralığında bulunan tuzak seviyelerinin varlığına işaretler ve ışık yoğunluğu arttıkça bu tuzak seviyeleri iyonize olurlar.

Şekil 4.12 (a), (b) ve (c)' de ise sırası ile T400, T500 ve T600 filmlerinin foto akım-ışık şiddeti değişimleri farklı sıcaklıklarda verilmiştir. Teorik olarak fotoakım ile ışık şiddeti arasındaki ilişki, $I_{ph} \sim \phi^n$ ile verilir. Burada n ; dengede olmayan taşıyıcıların yeniden birleşmesinin bir fonksiyonudur (Bube 1960). Eğer $0,5 < n < 1$ ise yeniden birleşmede tek tip kusur seviyeleri baskındır. Tuzakların varlığı n ' nin $0,5$ 'ten $1,0$ ' a kadar değişimi sırasında artar ve $n=1$ olduğunda monomoleküler yeniden birleşmeye karşılık gelir ki bu durumda yarı ömür sabittir ve yarıiletkenin karanlık özellikleri tarafından kontrol edilir. Eğer $n > 1$ ise yarı ömür, uyarma hızı ile birlikte artar ve bu süper lineer davranışa karşı gelir. Bu durumda ek kusurların yeniden birleşmesi her bir taşıyıcı için daha geniş bir yarı ömre yol açar. Yani materyale uygulanan ışık uyarımı arttıkça malzeme daha fazla ışığa duyarlı olur (Karabulut 2003).

T400 ince filmi için hesaplanan n değerleri 0,47 ile 0,54 arasında değişmektedir. T400 örneği için tek tip tuzak seviyelerinin varlığından bahsedilebilir. T500 numunesi için grafikten hesaplanan n değerleri 0,81 ile 0,97 arasında değişim göstermiştir. T500 ince filmi için 100 K sıcaklığında hesaplanan n değeri yaklaşık olarak 1'e karşılık geldiğinden, düşük sıcaklık bölgesinde bu örnek için monomoleküler yeniden birleşmeden bahsedilebilir. Ancak artan sıcaklık ile birlikte n değerlerindeki azalma, tek tip kusur seviyelerinin varlığını işaret etmektedir. T600 ince filmi için ise bulunan n değerleri 0,42-0,51 aralığındadır ve bu örneğe ait yeniden birleşim mekanizmalarının tek bir tuzak seviyesi üzerinden gerçekleştiği düşünülmektedir.



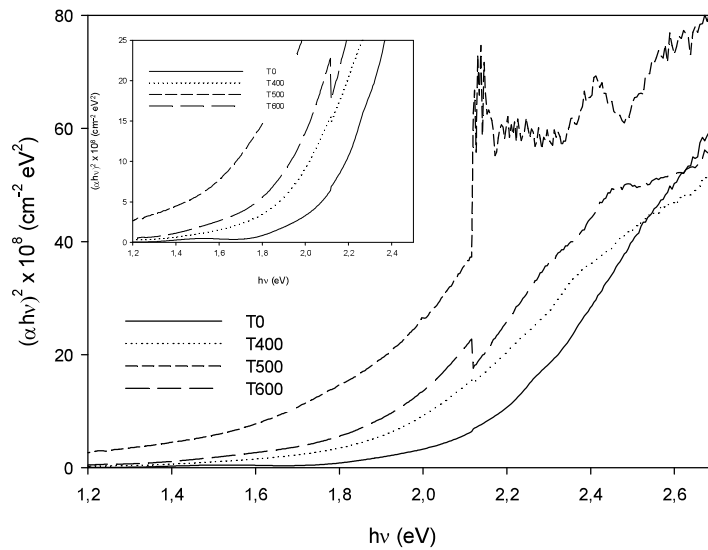
Şekil 4.12 : Farklı sıcaklıklarda (a) T400, (b) T500 ve (c) T600 filmlerinin foto akım-ışık şiddeti değişimleri.

4.2.3.2 Optik Soğurma Ölçümleri

Üretilen filmlerin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında 190-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Genel olarak soğurma katsayısı α ve foton enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki,

$$h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.3)$$

olarak verilir. Burada A , geçiş olasılığına bağlı bir sabit, E_g yasak enerji aralığı, ν foton frekansı ve n direkt geçişler için 1/2, indirekt geçişler için 2 değerlerini alan bir katsayıdır (Pankove 1971). $(\alpha h\nu)^2$ karşı çizilen $(h\nu)$ grafiğinin lineer doğası doğrudan geçişlerin varlığını gösterir. Bundan dolayı $h\nu$ 'ye karşılık çizilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiğinin lineer olduğu bölge yasak enerji aralığını vermektedir (Takanoglu ve diğ. 2015). Şekil 4.13' de üretilen filmlerin optik soğurma spektrumu verilmiştir. T0, T400, T500 ve T600 ince filmleri için grafikten hesaplanan yasak enerji aralıklarının sırası ile 1,98 eV, 1,78 eV, 1,35 eV ve 1,65 eV aralığında değiştiği belirlenmiştir. Şekil 4.13' den de görüleceği üzere, CZTSe ince filmlerinin yasak enerji aralığı tavlamanın etkisi ile azalmaktadır. Yasak enerji aralığındaki bu düşüş, tavlama sıcaklığının artması ile birlikte filmlerdeki serbest taşıyıcıların sayısının artması ve tanecek yapısının iyileşmesi olarak açıklanabilir. Benzer davranışlar farklı sıcaklıkta alttaşlar üzerine üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmlerinde de görülmüştür (Babu ve diğ. 2008).



Şekil 4.13 : T0, T400, T500 ve T600 ince filmlerinin optik soğurma spektrumu.

$\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmlerinin yasak enerji aralığı, üretim yöntemi ve koşullarına bağlı olarak ~ 1.0 eV (Amal ve Kim 2012, Kim ve diğ. 2012) ve ~ 1.4 - 1.5 eV (Shao ve diğ. 2012, Wibowo ve diğ. 2007, Chen ve Chuang 2013) arasında değişim göstermektedir. 2008 yılında G. S. Babu ve arkadaşları, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmlerini dört kaynaktan aynı anda termal buharlaştırma yöntemi ile farklı alttaş sıcaklıklarında üretmişlerdir. 523 K, 573 K, 623 K ve 673 K alttaş sıcaklıklarında üretilen tüm filmler aynı zamanda 723 K sıcaklığında selenyum atmosferinde bir saat tavlama sıcaklıklarında üretilmişlerdir. Üretilen filmlerin optik soğurma spektrumu incelendiğinde, alttaş sıcaklığına bağlı olarak filmlerin yasak enerji aralıkları 1,42-1,57 eV aralığında bulunmuştur (Babu ve diğ. 2008). 2007 yılında R. A. Wibowo ve arkadaşları ise, CZTSe ince filmlerini atmalı lazer depolama (PLD) yöntemi ile üretmişlerdir. Depolanan ince filmlerin yasak enerji aralığı ise 1,5 eV olarak rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2007).

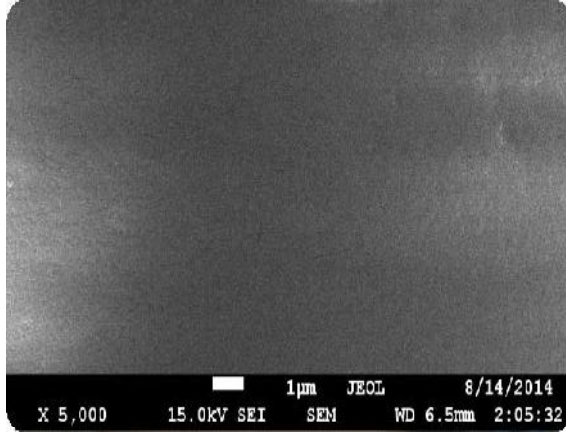
4.3 e-demeti Yöntemi ile Üretilen Filmlerin Analizleri

4.3.1 Yapısal Karakterizasyon

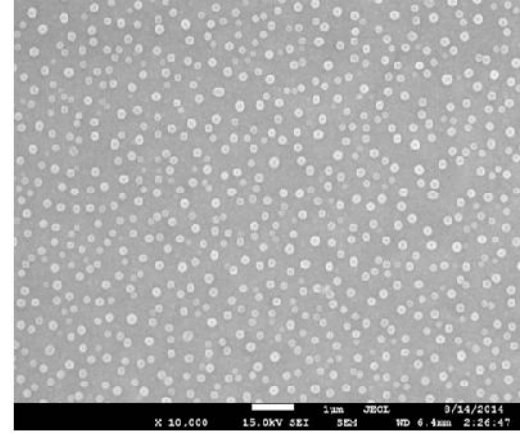
4.3.1.1 Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizleri

e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi analizleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yapılmıştır. Üretilen filmlerin yüzey morfolojileri Şekil 4.14' de verilmiştir.

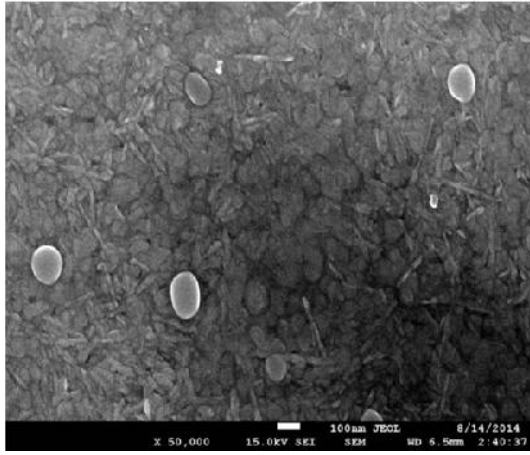
Taramalı elektron mikroskobunda çekilen SEM görüntüleri karşılaştırıldığında, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerde olduğu gibi, e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin tanecik boyutunun da artan tavlama sıcaklığı ile arttığı görülmektedir. Artan tavlama sıcaklığı ile birlikte, üretilen filmlerin tanecik şekillenmesinin küresel yapılardan çubuk şeklindeki yapılara doğru değiştiği görülmektedir. Aynı zamanda tavlama işleminin bir etkisi olarak, filmlerin kristal yapısının daha düzenli bir hal aldığı ve tanecik boyutunun da arttığı söylenebilir.



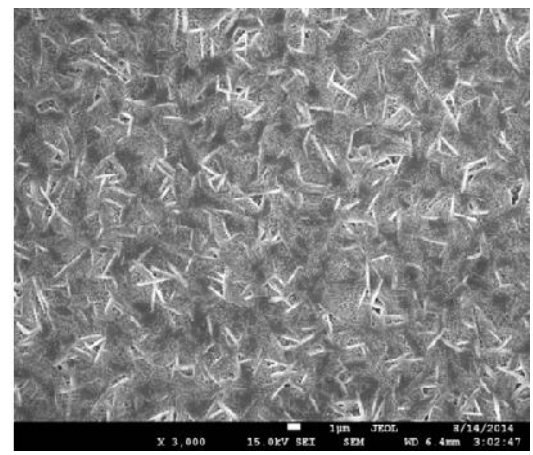
(a)



(b)



(c)



(d)

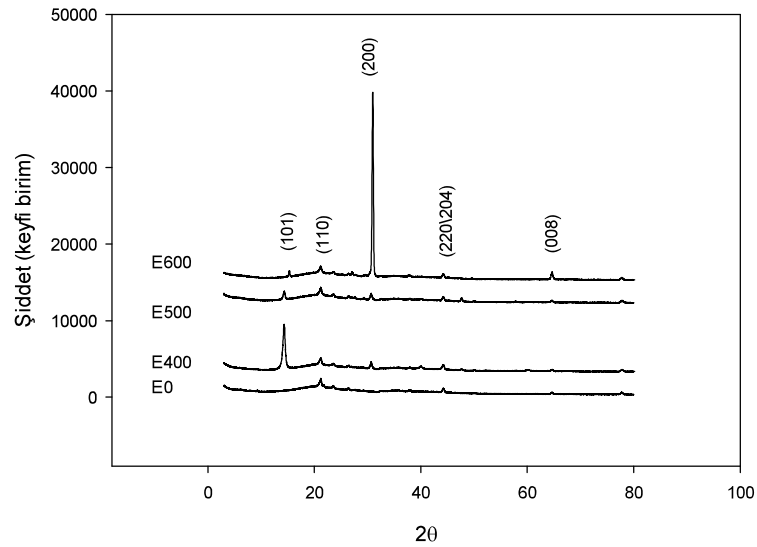
Şekil 4.14 : e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin SEM görüntüleri
(a) E0 (b) E400 (c) E500 (d) E600.

Amal ve arkadaşları tarafından 2012 yılında yapılan çalışmada, üretilen CZTSe ince filmlerinin yapısı üzerinde selenizasyon sıcaklığının etkilerini incelemişlerdir. Üretilen filmler 50°C aralıklar ile $350\text{-}500^{\circ}\text{C}$ arasında selenizasyon işlemine tabi tutulmuşlardır. Elde edilen SEM görüntüleri incelendiğinde, selenizasyon sıcaklığı arttıkça filmlerin mikro yapısında iyileşme olduğu ve tanecik boyutunun arttığı rapor edilmiştir (Amal ve Kim 2012). 2008 yılında Babu ve arkadaşları tarafından CZTSe ince flmleri üzerinde alttaş sıcaklığının etkileri araştırılmıştır. Farklı alttaş sıcaklığında üretilen ve 723 K sıcaklığında tavlanan filmlerin SEM analizleri sonucunda, alttaş sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin kristal yapısının iyileştiği ve tanecik boyutunun arttığı rapor edilmiştir (Babu ve diğ. 2008).

4.3.1.2 X-Işını Kırınımı (XRD) Analizleri

e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin XRD analizleri, 3° - 80° aralığında ve $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ dalga boyulu X-ışını demeti kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 4.15' de E0, E400, E500 ve E600 ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri verilmiştir.

E0, E400, E500 ve E600 örnekleri için oluşan pikler ve bu piklere ait düzlemler yaklaşık olarak; $2\theta=14^{\circ}$ de (101), $2\theta=22^{\circ}$ de (110), $2\theta=30^{\circ}$ de (200), $2\theta=45^{\circ}$ de (220\204) ve $2\theta=65^{\circ}$ de (008) şeklinde verilebilir. Piklerin şiddetinin tavlama sıcaklığı ile arttığı ve 600°C de tavlanan örnek için (110), (200), (204) ve (008) düzlemlerinde yönelen piklerin diğer örneklere göre daha baskın olduğu açıkça görülmektedir. Bu sonuçlar, tavlama sıcaklığının artması ile birlikte malzemelerin kristal yapısının daha düzenli hale geçtiğinin bir göstergesidir. Ayrıca tüm örnekler için XRD analizlerinde ortaya çıkan pikler ve bu piklerin yönelimlerinin, literatür ile karşılaştırılması sonucunda, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiğine ait olduğu tespit edilmiştir. E400 numunesinde $2\theta=14^{\circ}$ de görülen ve diğer numunelere göre daha baskın olan pik, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen T400 numunesinde de baskın pik olarak görülmüş olup, (101) düzlemi boyunca yönelen bu pikin 400°C tavlama sıcaklığında daha baskın olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.15 : E0, E400, E500 ve E600 numuneleri için X-Işını kırınım desenleri.

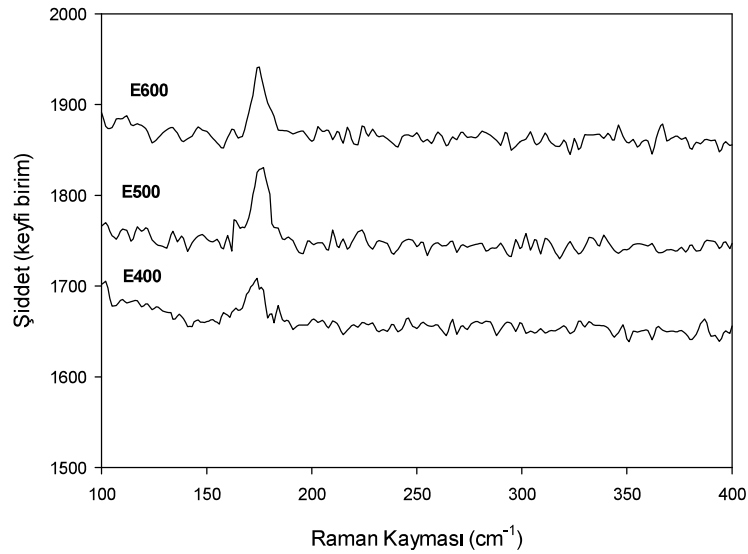
2007 yılında Wibowo ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini atmalı lazer depolama (PLD) yöntemi ile farklı alttaş sıcaklıklarında üreterek alttaş sıcaklığının filmlerin yapısal özellikleri üzerinde etkisini araştırmışlardır. Alttaş sıcaklığının artması ile XRD ölçümlerinde gözlenen piklerin şiddetinin arttığını ve filmlerin kristal yapısının daha düzenli bir hale geçtiğini rapor etmişlerdir. Ayrıca X-ışını kırınımı analizleri sonucunda üretilen filmlerin karakteristik CZTSe düzlemlerinde yöneldiğini ve bu düzlemlerin (101), (112), (200), (220) ve (312) şeklinde yönelim gösterdiğini belirtmişlerdir (Wibowo ve diğ. 2007). 2013 yılında Zhang ve arkadaşları, CZTSe ince filmlerini elektro-depolama yöntemi ile üretmişler ve iki farklı tavlama yönteminde üretilen filmleri 500 °C’de tavlamışlardır. Üretilen filmlerin CZTSe bileşiğinin kesterit fazına ait (101), (200), (220) ve (316) kırınım düzlemlerinde bulunduğunu rapor etmişlerdir (Zhang ve diğ. 2013). Wibowo ve arkadaşları 2010 yılında, CZTSe bileşiğini 100-700 °C reaksiyon sıcaklıklarında kimyasal depolama yöntemi ile üretmişlerdir. 400 °C ve üzeri sıcaklıklarda üretilen bileşiklerde CZTSe kompozisyonu yakalanmış olup, yapılan XRD ölçümlerinde bu sıcaklık aralığında üretilen filmlerin tetragonal yapıda olduğu belirtilmiştir. Oluşan kırınım piklerinin düzlemleri ise (112), (220), (312) ve (008) olarak rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2010).

4.3.1.3 Raman Analizleri

e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin Raman spektroskopisi analizleri 785 nm dalga boylu lazer ışık kaynağı ile yapılmıştır. Kullanılan spektrometrenin çalışma aralığı 150- 3350 cm^{-1} ’dir. Şekil 4.16’da üretilen filmlerin Raman spektrumları verilmiştir. Raman spektrumu analizleri sonucunda, e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen tüm filmlerin, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmler gibi yaklaşık olarak aynı noktada pik verdiği ve bu pikin 174 cm^{-1} değerine sahip olduğu görülmüştür. 174 cm^{-1} ’de görülen pik $Cu_2ZnSnSe_4$ bileşiğine ait karakteristik bir pike karşılık geldiği bilinmektedir. Bu sonuçtan yola çıkarak, üretilen numunelerde $Cu_2ZnSnSe_4$ sitokiyometrisinin ve yapısının elde edildiği düşünülmektedir. Şekil 4.16’ dan da görüleceği üzere, tavlama sıcaklığının artması ile birlikte pik şiddetlerinde artış ve genişliklerinde azalma meydana gelmiştir. Piklerde meydana gelen bu değişimin sebebinin üretilen malzemelerin

kristal yapısının artan sıcaklık ile birlikte daha düzenli bir hale gelmesi olduğu düşünülmektedir.

2010 yılında Salome ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşikleri üzerinde üretim sırasında değiştirilen basıncın etkisi araştırılmıştır. Optimum koşullarda üretilen CZTSe bileşiğinin Raman analizleri sırasında gözlenen pik pozisyonları, 174 cm^{-1} , $194\text{-}197 \text{ cm}^{-1}$ ve $232\text{-}236 \text{ cm}^{-1}$ olarak rapor edilmiştir. Elde edilen piklerin pozisyonlarından üretilen örneklerin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ yapısında olduğu belirtilmiştir (Salome ve diğ. 2010). P. Bhaskar ve arkadaşları tarafından 2013 yılında yapılan bir çalışmada, farklı alttaş sıcaklıklarının CZTSe üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Üretilen filmlerin alttaş sıcaklığı arttıkça Raman spektroskopisinde aynı noktada görülen piklerin şiddetlerinin arttığı ve genişliklerinin azaldığı rapor edilmiştir. Piklerde meydana gelen bu değişimin sebebi ise malzemelerin kristal yapısının daha düzenli bir hale geçmesi olarak yorumlanmıştır (Bhaskar ve diğ. 2013).



Şekil 4.16 : E400, E500 ve E600 filmlerinin Raman spektrumu.

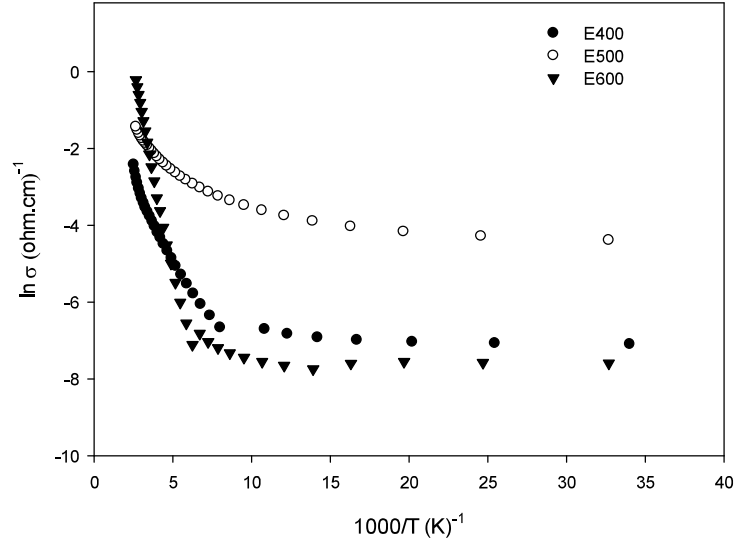
4.3.2 Elektriksel Karakterizasyon

4.3.2.1 Sıcaklığa Bağlı Elektriksel İletkenlik ve Hall Etkisi Ölçümleri

e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin elektriksel iletkenliği ve iletim mekanizmaları 10-400 K sıcaklık incelenmiştir. Elektriksel iletkenlik ölçümleri yapılmadan önce numuneler üzerine alınan In kontakların omikliği, oda sıcaklığında $I-V$ ölçümleri ile test edilmiştir. Şekil 4.17' de numunelerin elektriksel iletkenliklerinin sıcaklığa bağlı değişimi verilmiştir. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ve tavlana T0 numunesi gibi E0 numunesinin de sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri yüksek direncinden dolayı yapılamamıştır. Üretilen ince filmlerin, elektriksel iletkenliği sıcaklığa üstel bir şekilde bağlı olup numuneler klasik yarıiletken davranışı göstermektedirler. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak üretilen örneklerin iletkenliğinin arttığı gözlemlenmiştir. Yine; termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen T500 numunesi gibi 500 °C' de tavlana E500 filminin de elektriksel iletkenliği diğerlerine oranla daha yüksek olduğu gözlemlenmiştir.

Tavlama sıcaklığına bağlı olarak E400, E500 ve E600 numunelerinin oda sıcaklığındaki özdirençleri sırası ile $3,84 \times 10^1 \Omega\text{-cm}$, $6,84 \Omega\text{-cm}$ ve $6,26 \Omega\text{-cm}$ olarak bulunmuştur. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak özdirenç değerlerinde meydana gelen düşüş termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerde de benzer şekilde gözlemlenmiştir. 2009 yılında Babu ve arkadaşları, CZTS ince filmlerini dört kaynaktan aynı anda buharlaştırma yöntemi ile üretmişlerdir. Üretilen ince filmlerin elektriksel özdirençleri oda sıcaklığında Van der Pauw tekniği ile ölçülmüş ve özdirenç değerleri $0,02\text{-}23 \Omega\text{-cm}$ aralığında bulunmuştur (Babu ve diğ. 2008). Wibowo ve arkadaşları tarafından RF magnetron sıçratma tekniği ile farklı altaş sıcaklıklarında üretilen CZTSe ince filmlerinin elektriksel özellikleri oda sıcaklığında dört nokta kontak yöntemi ile ölçülmüştür. Altaş sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin elektriksel özelliklerinde iyileşme görülmüş ve özdirenç değerlerinin $9,066 \Omega\text{-cm}$ ' den $1,482 \Omega\text{-cm}$ ' e doğru düşüş gösterdiği rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2007). Shao ve arkadaşları farklı sitokiyometrik oranlarda ürettikleri CZTSe ince filmlerinin elektriksel özelliklerini oda sıcaklığında hot probe tekniği ile incelemişlerdir. Yapılan çalışmalar sonucunda filmlerin elektriksel

özelliklerinin malzemenin yapısıyla doğrudan bağlantılı olduğu bulunmuştur. Üretilen filmlerin oda sıcaklığındaki öz direnç değerlerinin 30-178 $\Omega\text{-cm}$ aralığında olduğu rapor edilmiştir (Shao ve diğ. 2012).



Şekil 4.17 : E400, E500 ve E600 ince filmlerinin elektriksel iletkenliğinin sıcaklığa göre değişimi.

Bütün sıcaklık aralığında üretilen ince filmlerin elektriksel iletkenliğinin sıcaklık bağımlılığı,

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.4)$$

iletkenlik ifadesi kullanılarak analiz edilmiştir. Şekil 4.17' den de açıkça görüleceği üzere grafik iki farklı lineer bölgeye sahiptir. Bu iki farklı eğim, iki farklı aktivasyon enerjisine (tuzak seviyesine) karşılık gelmektedir. Düşük sıcaklık bölgesinde iletkenlik sıcaklığa zayıf bir şekilde bağlı olup; bu bölgedeki aktivasyon enerjileri E400, E500 ve E600 filmleri için sırası ile 0,09 meV, 2,19 meV ve 0,08 meV olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise iletkenlik sıcaklık ile hızlı bir artış göstermiş olup aktivasyon enerjileri E400, E500 ve E600 örnekleri için yine sırası ile 66,99 meV, 27,34 meV ve 162,65 meV olarak bulunmuştur.

e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin Hall etkisi ölçümleri 10-400 K sıcaklık aralığında gerçekleştirilmiştir. Pozitif işarete sahip Hall voltajı

ölçümleri üretilen tüm malzemelerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğunu belirtmektedir. Tablo 4.2’ de E400, E500 ve E600 ince filmlerinin oda sıcaklığındaki bazı elektriksel parametrelerinin değerleri verilmiştir.

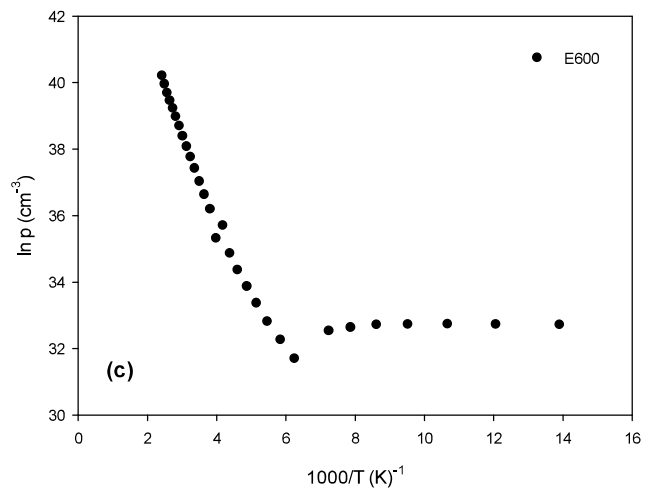
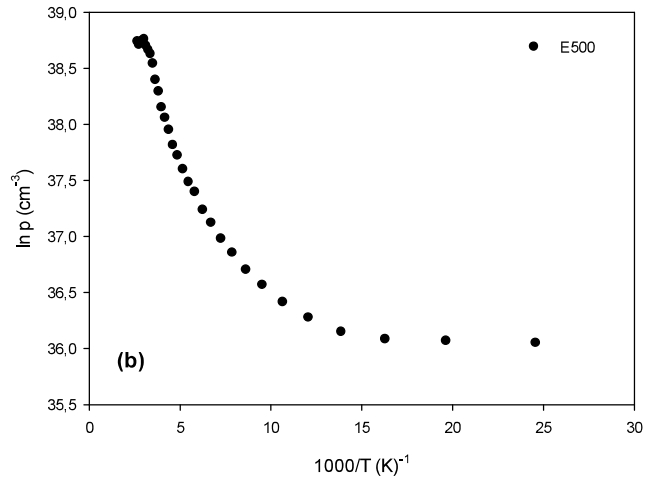
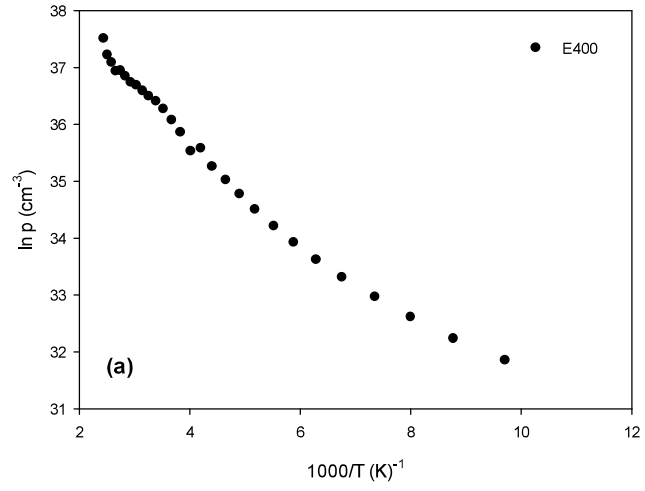
Tablo 4.2 : E400, E500 ve E600 ince filmlerinin oda sıcaklığında ölçülen bazı elektriksel parametreleri

| Numune | $\rho_{295\text{ K}}$ ($\Omega\text{-cm}$) | E_{a1} (meV) | E_{a2} (meV) | $V_{H295\text{ K}}$ (V) | $\mu_{H295\text{ K}}$ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) | $p_{295\text{ K}}$ (cm^{-3}) |
|--------|---|-------------------|-------------------|----------------------------|--|--|
| E0 | - | - | - | - | - | - |
| E400 | $3,84 \times 10^1$ | 0,09 | 66,99 | $2,32 \times 10^{-03}$ | $1,14 \times 10^2$ | $6,46 \times 10^{15}$ |
| E500 | $6,84 \times 10^0$ | 2,19 | 27,34 | $2,51 \times 10^{-04}$ | $6,92 \times 10^1$ | $5,97 \times 10^{16}$ |
| E600 | $6,26 \times 10^0$ | 0,08 | 162,65 | $8,46 \times 10^{-04}$ | $2,55 \times 10^2$ | $1,77 \times 10^{16}$ |

Numunelerin taşıyıcı yoğunluğunun 10-400 K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağımlılığı,

$$p = p_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (4.5)$$

denkleminde uygun olarak analiz edilmiştir. Üretilen tüm numunelerin taşıyıcı konsantrasyonu artan sıcaklık ile birlikte 10^{15} cm^{-3} , den 10^{16} cm^{-3} değerine doğru artış göstermiştir. Taşıyıcı konsantrasyonundaki bu değişim, sıcaklık ile uyarılan taşıyıcıların iletme katkıda bulunması ile açıklanabilir. Termal olarak uyarılan bu taşıyıcıların, termoiyonik emisyon iletim mekanizması ile iletme katkıda bulunduğu düşünülmektedir. Tavlama sıcaklığının artması ile taşıyıcı konsantrasyonunda meydana gelen artış, sıcaklık ile uyarılan taşıyıcıların iletme katkıda bulunduğunun bir işaretidir ve benzer iletim mekanizması termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerde de gözlemlenmiştir. Şekil 4.18.a’ da E400, 4.18.b’de E500 ve 4.18.c’ de ise E600 ince filmlerinin taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklık ile değişimi verilmiştir.

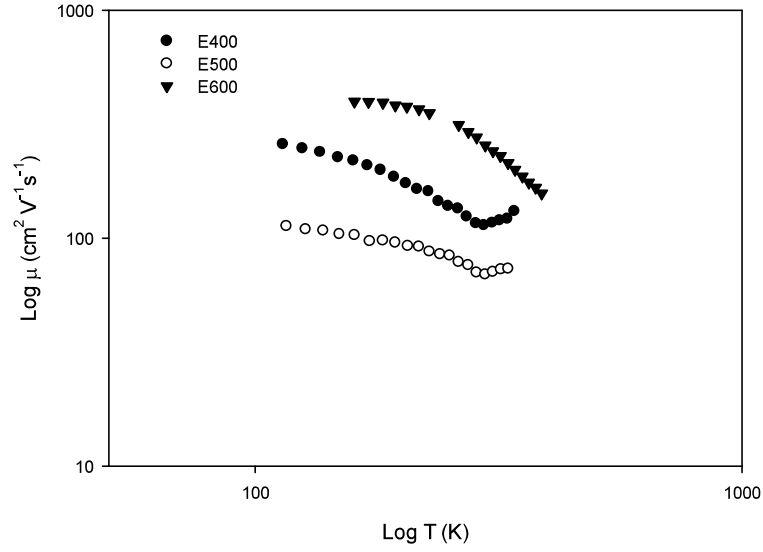


Şekil 4.18 : (a) E400, (b) E500 ve (c) E600' ün taşıyıcı konsantrasyonunun sıcaklığa bağlı değişimi.

Kuo ve arkadaşları tarafından, farklı kompozisyon ve farklı selenizasyon sıcaklıklarında üretilen CZTSe ince filmlerinin Hall etkisi ölçümleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. Yapılan ölçümler sonucu üretilen filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunun 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} aralığında değiştiği bulunmuştur (Kuo ve diğ. 2014). Wibowo ve arkadaşları tarafından 2007 yılında yapılan bir çalışmada farklı alttaş sıcaklıklarının CZTSe ince filmleri üzerinde etkisi araştırılmıştır. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde malzemelerin taşıyıcı konsantrasyonunun $5,12 \times 10^{17}$ - $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ arasında değişim gösterdiği rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2007).

Şekil 4.19'da E400, E500 ve E600 ince filmlerinin sıcaklığa bağlı mobilitesi verilmiştir. Şekil 4.19' dan da görüleceği üzere, tavlamaya bağlı olarak numunelerin mobilitesinin daha düşük değerler aldığı gözlemlenirken, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de tavlanan E500 ince filmin taşıyıcı hareketliliğinin, T500 ince filminin mobilitesi gibi diğer tavlama sıcaklıklarında tavlanan numunelere oranla daha düşük olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığında E400, E500 ve E600 ince filmleri için mobilite değerleri sırası ile $1,14 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $6,92 \times 10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ve $2,55 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur. D. H. Kuo ve arkadaşları tarafından yapılan çalışmada, selenizasyon sıcaklığının değiştirilmesi ve farklı hedef konsantrasyonlarında üretilen $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ince filmleri için mobilite değerlerinin $1,3$ - $80 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında bulunduğu rapor edilmiştir (Kuo ve diğ. 2014). Wibowo ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, farklı alttaş sıcaklığında üretilen ince filmlerin mobilitesinin $1,6$ - $21 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında değiştiği bulunmuştur (Wibowo ve diğ. 2007).

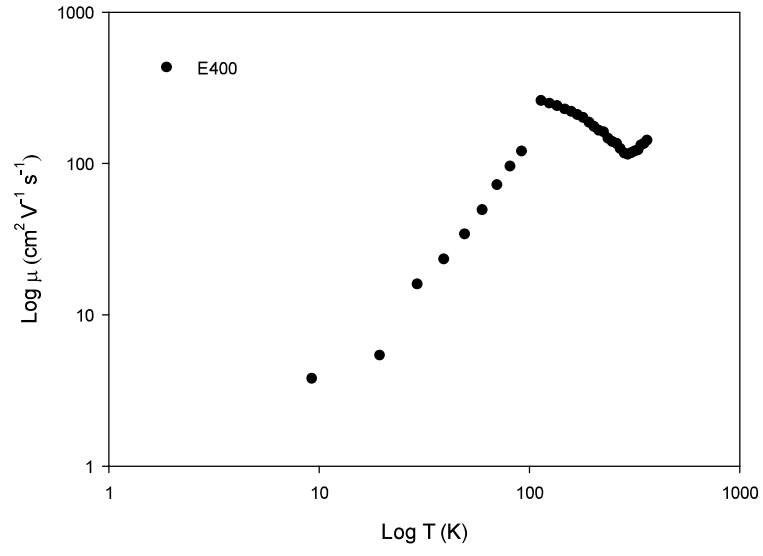
Şekil 4.20' de E400 ince filminin sıcaklığa bağlı mobilitesi verilmiştir. 10 - 100 K sıcaklık aralığında mobilite sıcaklığa $\mu \propto T^{1,92}$ şeklinde bağlıdır. Hesaplanan n değeri $1,5$ ' dan büyük olduğu için, bu sıcaklık bölgesindeki taşıyıcı saçılmalarının iyonize olmuş kirliliklerden kaynaklanabileceği düşünülmektedir. 160 - 310 K sıcaklık bölgesinde ise mobilitenin sıcaklığa bağımlılığı $\mu \propto T^{1,06}$ şeklindedir ve bu sıcaklık bölgesinde baskın olan saçılma mekanizması akustik fonon (örgü) olarak belirlenmiştir.



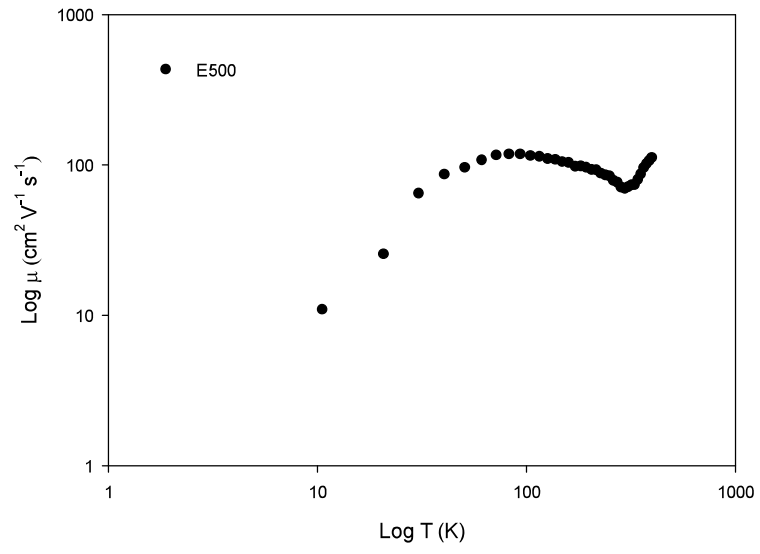
Şekil 4.19 : E400, E500ve E600 ince filmlerinin mobilitesinin sıcaklık ile değişimi.

Şekil 4.21’de ise E500 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi görülmektedir. 30-75 K sıcaklık aralığında mobilite sıcaklığa $\mu \propto T^{0,66}$ şeklinde bağlıdır. Bu sıcaklık bölgesinde taşıyıcıların nötr kirliliklerden kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir. 80-320 K sıcaklık bölgesinde ise, mobilite-sıcaklık ilişkisi $\mu \propto T^{0,42}$ olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık aralığında polar optik fonon (piezoelektrik) saçılması etkindir ve mobilite artan sıcaklık ile düşüş göstermektedir.

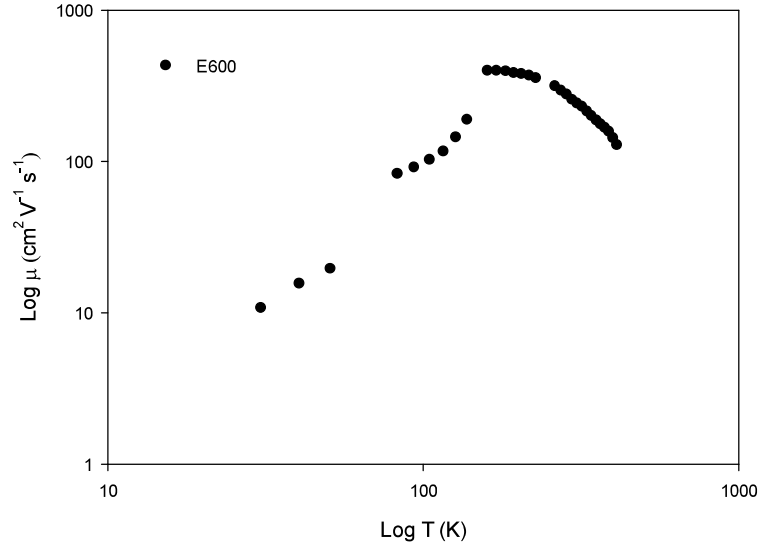
Şekil 4.22’ de E600 ince filminin mobilitesinin sıcaklık bağımlılığı verilmiştir. 30-120 K sıcaklık aralığında mobilite sıcaklığa $\mu \propto T^{1,94}$ şeklinde bağlıdır ve bu sıcaklık bölgesindeki etkin saçılma mekanizması iyonize kirlilik saçılması olarak kabul edilebilir. $T > 180$ K sıcaklık bölgesinde ise, grafikten hesaplanan n değeri -1,36 olarak bulunmuştur. Bu sıcaklık aralığında baskın olan saçılma mekanizmasının akustik fononlardan kaynaklanmış olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.20 : E400 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi.



Şekil 4.21 : E500 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi.



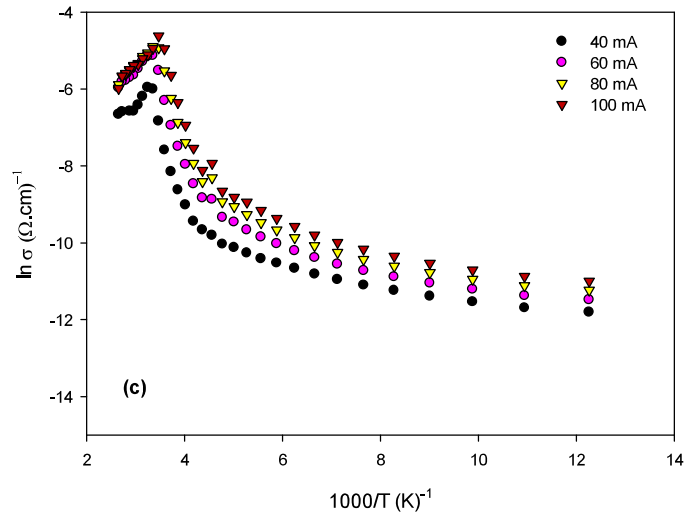
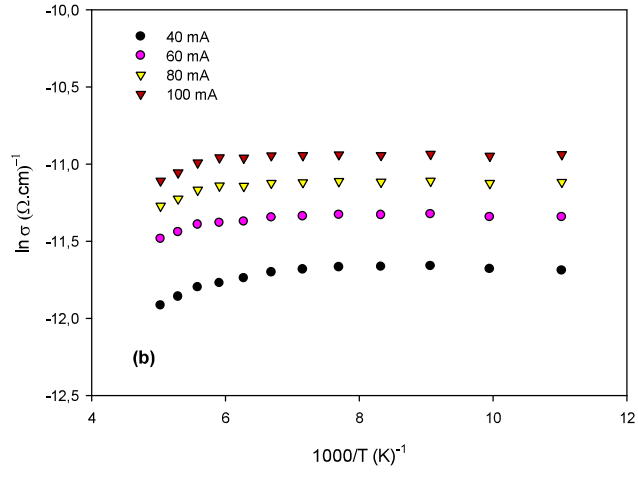
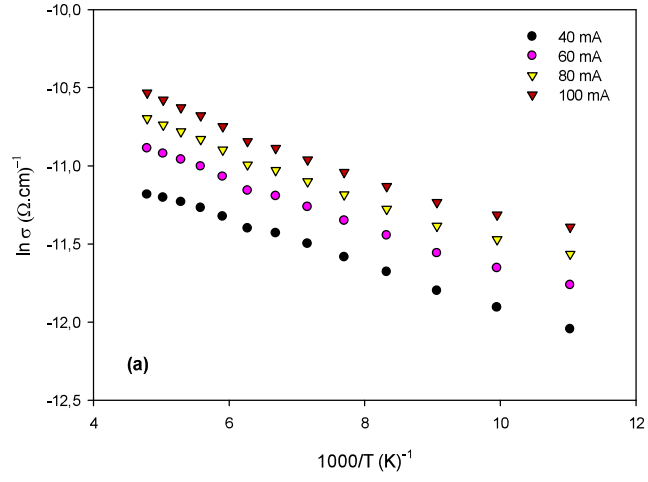
Şekil 4.22 : E600 numunesinin sıcaklığa bağlı mobilitesi.

4.3.3 Optik Karakterizasyon

4.3.3.1 Sıcaklığa Bağlı Fotoiletkenlik Ölçümleri

e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin fotoiletkenlik ölçümleri 80-400 K sıcaklık aralığında yapılmıştır. E400, E500 ve E600 ince filmlerinin fotoiletkenlik ölçümleri farklı elektrik alanlar altında ölçülmüştür. Ölçüm sırasında kullanılan LED' e 40, 60, 80, 100 mA'lık akımlar uygulanarak farklı şiddetlerdeki ışığın malzemeler üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Şekil 4.23 (a), (b) ve (c)'de sırası ile E400, E500 ve E600 filmlerinin iletkenliğinin sıcaklığa bağlı değişimi farklı ışık şiddetlerinde verilmiştir.

Şekil 4.23'den de görüleceği üzere e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin fotoiletkenliği artan ışık şiddeti ile artış göstermiştir. Fotoiletkenliğin artan ışık şiddeti ile artması ince filmlerin yapısında bulunan tuzak seviyelerinin varlığına işaretir.

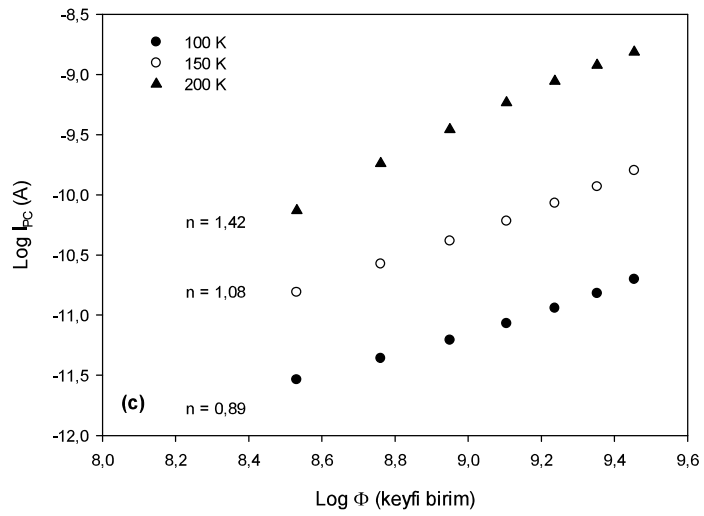
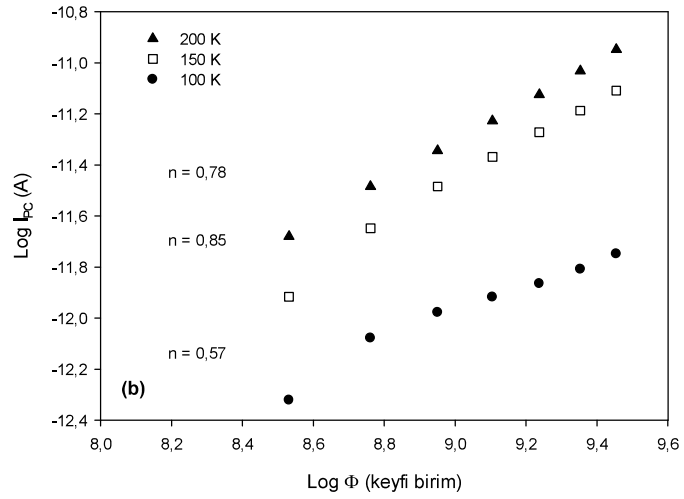
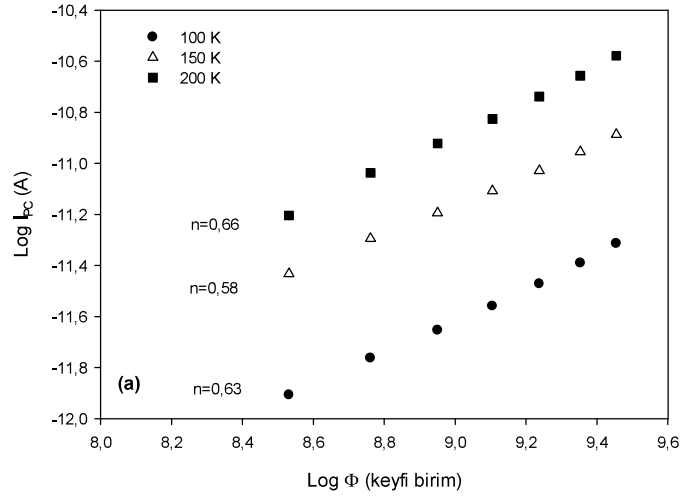


Şekil 4.23 : (a) E400, (b) E500 ve (c) E600 ince filmlerinin değişik ışık şiddetlerinde sıcaklığa bağlı iletkenliği.

Şekil 4.23 (a)' da E400 numunesi için sıcaklık artışı ile birlikte tüm ışık şiddetlerinde fotoiletkenlik artış göstermiştir. Şekil 4.23 (b)' de E500 ince filmi için fotoiletkenliğin sıcaklık ile çok değişim göstermediği ve neredeyse sıcaklıktan bağımsız olduğu açıkça görülmektedir. Fotoiletkenliğin sıcaklık ile belirgin değişim göstermemesinin nedeninin, artan sıcaklık ile yarıiletken yapısı içerisindeki iyonize olan tuzak seviyelerinden iletkenliğe gelen katkının azalması olduğu düşünülmektedir. Şekil 4.23 (c)' de ise E600 numunesinin fotoiletkenliğinin yaklaşık 330 K sıcaklığına kadar artış gösterdiği ve bu sıcaklıktan itibaren iletkenliğin azaldığı açıkça görülmektedir. Sıcaklık artışı ile fotoiletkenliğin azalması, iyonize olmuş safsızlık seviyelerinin varlığına işaret etmektedir.

Şekil 4.24 (a), (b) ve (c)' de ise sırası ile E400, E500 ve E600 filmlerinin fotoakım-ışık şiddeti değişimleri farklı sıcaklıklarda verilmiştir. Fotoakım ile ışık şiddeti arasındaki ilişki, $I_{ph} \sim \phi^n$ ile verilir ve burada n dengede olmayan taşıyıcıların yeniden birleşmesinin bir fonksiyonudur (Bube 1960).

E400 ince filmi için grafikten hesaplanan n değerleri 0,58-0,66 aralığında değişim göstermiştir. 400 °C' de tavlanan örnek için tek tip tuzak seviyelerinin varlığından söz etmek mümkündür. E500 numunesi için n değerleri 0,57-0,85 aralığında hesaplanmış ve n değerlerinin 1' den küçük olduğu ve E400 örneği gibi yeniden birleşme mekanizmalarında tek tip kusur seviyesi üzerinden gerçekleştiği belirlenmiştir. E600 ince filmi için ise sıcaklık artışı ile birlikte n değerlerinin 1'den büyük değerler aldığı görülmüştür. Yani yüksek sıcaklık bölgesine doğru gidildiğinde E600 örneği için monomoleküler yeniden birleşme mekanizmasından bahsedilebilir.



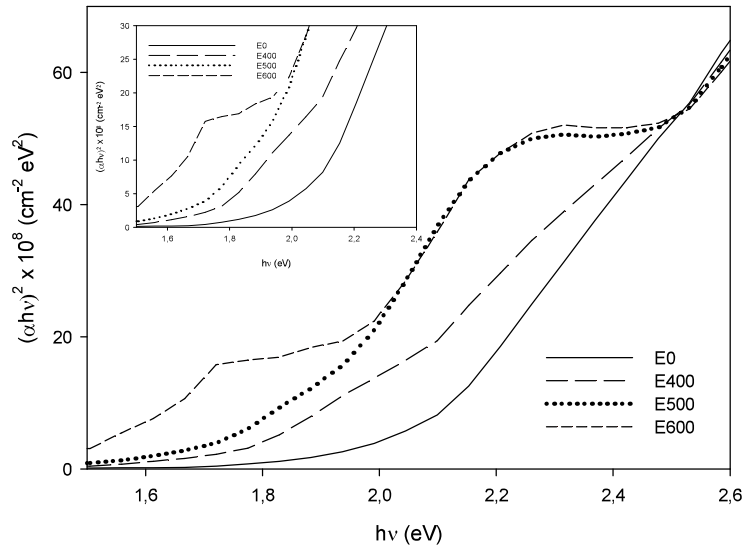
Şekil 4.24 : (a) E400, (b) E500 ve (c) E600 filmlerinin Foto-Akım ışık şiddeti değişimi.

4.3.3.2 Optik Soğurma Ölçümleri

e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin optik soğurma ölçümleri oda sıcaklığında 190-1100 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiştir. Optik soğurma ölçümlerinde soğurma katsayısı α ve foton enerjisi ($h\nu$) arasındaki ilişki,

$$h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (4.6)$$

ile incelenmiştir. Şekil 4.25’ de üretilen ince filmlerin optik soğurma spektrumu verilmiştir ve $h\nu$ ’ye karşılık çizilen $(\alpha h\nu)^2$ grafiğinin lineer olduğu bölge yasak enerji aralığını vermektedir. E0, E400, E500 ve E600 ince filmleri için grafikten hesaplanan yasak enerji aralıkları sırası ile 2,03 eV, 1,86 eV, 1,84 eV ve 1,82 eV olarak bulunmuştur. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmler gibi e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin yasak enerji aralığı da tavlama etkisi ile birlikte düşüş göstermiştir. Yasak enerji aralığındaki bu düşüşün filmlerin tanecik yapısının iyileşmesinden kaynaklanabileceği düşünülmektedir.



Şekil 4.25 E0, E400, E500 ve E600 ince filmlerinin optik soğurma spektrumu.

2013 yılında Bhaskar ve arkadaşları alttaş sıcaklığının CZTSe ince filmleri üzerinde etkisini araştırmışlardır. Üretilen filmlerin yasak enerji aralığı incelenirken iki farklı doğrudan bant aralığı tespit edilmiş ve yasak enerji aralığının 1,0 eV-1,4 eV

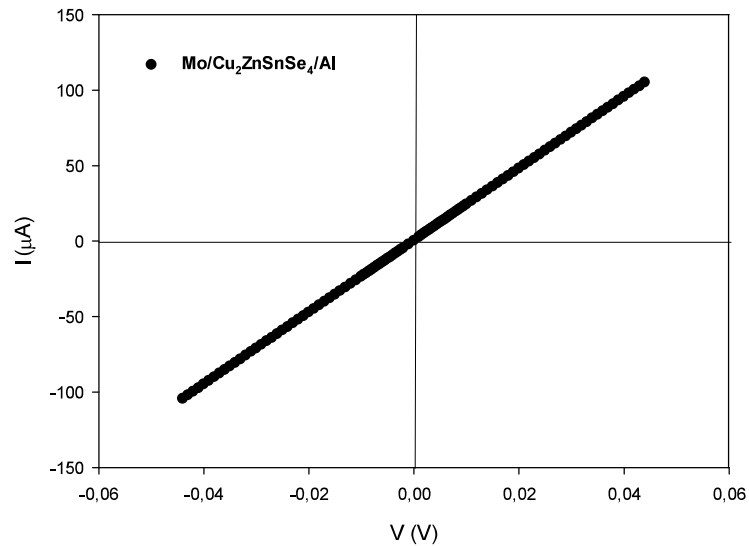
aralığında değişim gösterdiğini rapor etmişlerdir (Bhaskar ve diğ. 2013). Wibowo ve arkadaşları 2007 yılında, CZTSe filmlerini farklı altaş sıcaklıklarında RF magnetron sıçratma yöntemi ile üretmişlerdir. Oda sıcaklığı, 120 °C, 150 °C ve 175 °C sıcaklıklarında üretilen filmler arasından 150 °C’ de üretilen filmlerin güneş hücreleri için optimum özellikleri taşıdığı belirlemiştir ve bu filme ait yasak enerji aralığı 1,56 eV olarak rapor edilmiştir (Wibowo ve diğ. 2007). 2014 yılında Chou ve arkadaşları CZTSe ince filmlerini solvo-termal metodu ile farklı sentezleme sıcaklığı ve zamanı ile üretmişlerdir. Üretilen ince filmler arasından 180 °C sıcaklıkta 15ve 20 saatte üretilen filmlerin yasak enerji aralığı incelenmiştir. Yapılan ölçümlere göre sentezleme zamanına göre filmlerin yasak enerji aralığının 1,42 eV’ dan 1,32 eV’ a doğru azaldığı belirlenmiştir (Chou ve diğ. 2014).

4.4 p-Cu₂ZnSnSe₄ Schottky Diyotların Karakterizasyonu

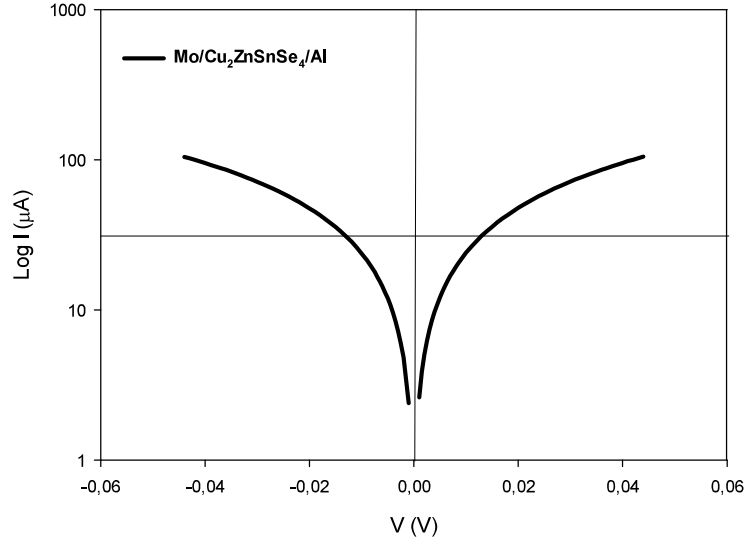
4.4.1 Akım-Voltaj Ölçümleri

Bu bölümde; termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen p-Cu₂ZnSnSe₄ tabanlı Schottky diyotların akım voltaj ölçümleri yapılarak elektriksel parametreler incelenmiştir. Mo kaplı camlar üzerine depolanan Cu₂ZnSnSe₄ filmlerin kalınlığı 1 µm olacak şekilde belirlenmiştir. Üretilen diyotların doğrultucu özellikleri Cu₂ZnSnSe₄ filmlerinin üzerine alınan ve kontak alanı 4,90x10⁻² cm² olan gümüş (Ag), indiyum (In) ve alüminyum (Al) gibi farklı metallerin depolanması ile araştırılmıştır. Bölüm 2’ de bahsedildiği gibi bir metal ile yarıiletken eklem oluşturmak için bir araya getirildiğinde kullanılan metalin iş fonksiyonuna bağlı olarak, oluşan eklem omik veya doğrultucu olabilir. Eklem doğrultucu olabilmesi için yarıiletkenin iş fonksiyonunun metalin iş fonksiyonundan büyük olması gerekmektedir, aksi durumlarda yani yarıiletkenin iş fonksiyonunun metalin iş fonksiyonundan küçük olduğu durumlarda ise eklem omik kontak özelliği gösterir. Farklı metal kontaktarı ile üretilen diyot yapıları ve akım-voltaj ölçümleri aşağıda verilmiştir.

a) **Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Al Yapısı:** Oda sıcaklığında gerçekleştirilen akım-gerilim ölçümleri sonucunda Al kontak kullanılarak üretilen Schottky diyotların omik davranış gösterdiği belirlenmiştir. Şekil 4.26' da Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Al yapısının akım-gerilim karakteristiği verilmiştir. Şekil 4.27' de ise Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Al ekleminin Log *I-V* yarı logaritmik grafiği verilmiştir. Şekil 4.27' den de görülebileceği üzere düz ve ters besleme altındaki malzemenin akım-gerilim karakteristiği incelendiğinde herhangi bir doğrultucu özellik göstermediği açıkça görülmektedir. 2014 yılında Oueslati ve arkadaşları CZTSe eklemleri için, Mo omik alt kontak yerine kullanılabilecek alternatif metaller ile ilgili çalışma yürütmüşlerdir. Yapılan çalışmada Al metali alternatif metaller arasında yer almıştır. CZTSe bileşiğinin iş fonksiyonu bilinmemekle birlikte yürütülen çalışmada Al metalinin Cu₂ZnSnSe₄ ile omik kontak oluşturabileceği rapor edilmiştir (Oueslati ve diğ. 2015).



Şekil 4.26 : Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Al yapısının akım-gerilim karakteristiği.



Şekil 4.27 : Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Al eklemının Log I-V yarı logaritmik grafiği

(b) Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag Yapısı: Ag metal kontağı kullanarak üretilen Schottky eklemlerinin, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında yapılan akım-voltaj ölçümleri sonucunda doğrultucu davranış sergilediği belirlenmiştir. Şekil 4.28’ de Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag diyotunun Log *I-V* yarı-logaritmik grafiği verilmiştir. Üretilen yapı, ileri yönde düz besleme durumunda olduğunda akım voltaj ile birlikte artış gösterirken, ters besleme durumunda ise akım belirli bir voltaj değerine kadar küçük artışlar gösterir. Her eklem için farklı olan ve bozulma gerilimi adı verilen bir noktadan sonra ise akım aniden düşüş gösterir ve diyot yapısı tamamen bozulur.

Doğrultucu özellik gösteren Schottky diyotların belirli parametreleri Log I- V grafiğinden hesaplanabilir. Diyota uygulanan ileri yöndeki akım uygulanan voltaja,

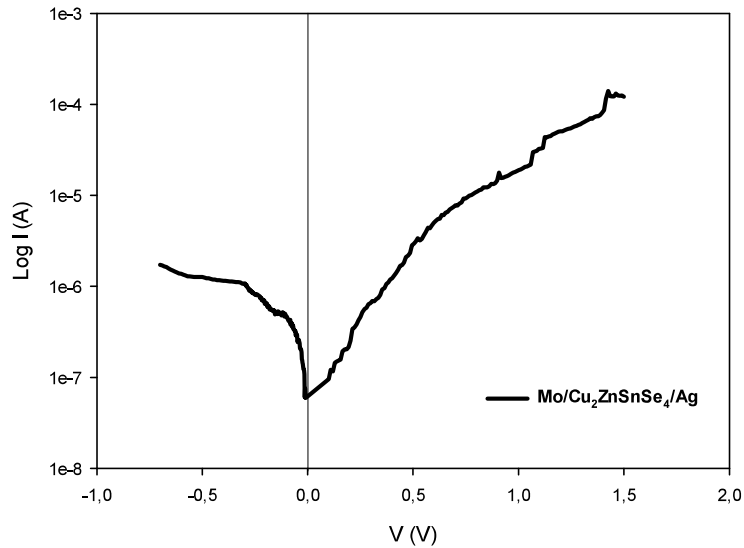
$$I = I_0 \left\{ \exp \left(\frac{qV}{nkT} \right) - 1 \right\} \quad (4.7)$$

şeklinde bağlıdır. Burada *n* diyotun idealite faktörü, *V* diyota uygulanan voltaj ve *I*₀ doyma (satürasyon) akımı veya sızıntı akımı olarak adlandırılır. Log *I-V* grafiğinin düz besleme durumunda akımın lineer şekilde arttığı bölgenin eğiminden yararlanarak Schottky diyota ait idealite faktörü bulunabilir. Grafiğin eğimi ile *n* arasındaki ilişki,

$$n = \frac{q}{kT} \frac{dV}{d(\ln I)} \quad (4.8)$$

olarak verilir. Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag yapısı için Şekil 4.28' den hesaplanan eğim 7,477' dir. Bu durumda Ag kontaklı p-Cu₂ZnSnSe₄ diyotu için oda sıcaklığında hesaplanan n değeri 5,16 olarak hesaplanmıştır.

İdealite faktörü, tüketim bölgesinde herhangi bir yeniden birleşmenin olmadığı durumlarda yani ideal şartlarda $n=1$ olan boyutsuz bir sabittir. Eğer oluşan diyot akımı tüketim bölgesindeki (uzay yükü bölgesi) yeniden birleşme mekanizmalarından kaynaklanıyorsa, $n=2$ olur. İdealite faktörü genellikle 1 ile 2 arasında bir değere sahiptir ancak eklemde oluşan farklı iletim mekanizmaları için 2' den büyük değerler alabilmesi de mümkündür (Kaleli 2010).



Şekil 4.28 : Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag diyotunun Log I - V yarı logaritmik grafiği.

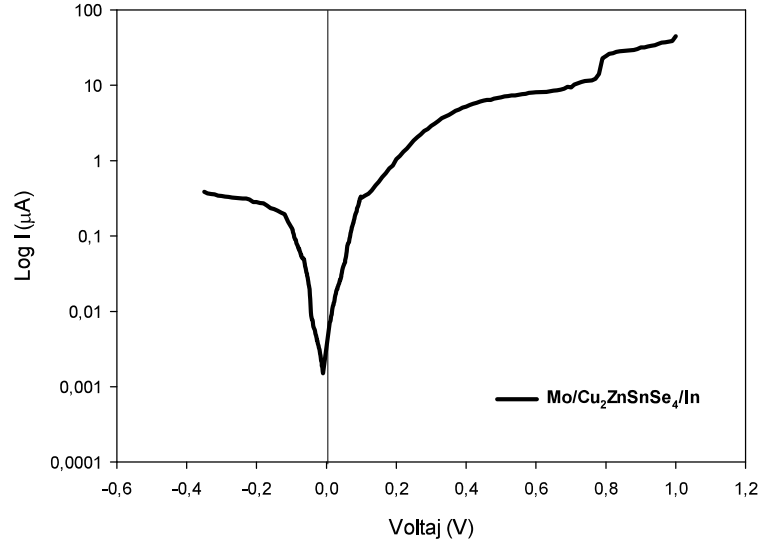
n' nin 2 den büyük değerleri için iletim mekanizması olarak termoyonik emisyon yolu ile taşıyıcıların bariyeri aşması beklenemez. Tüketim bölgesinde tuzak seviyelerine bağlı rekombinasyon akım mekanizması veya tünelleme akım mekanizması n' nin 2'den büyük olduğu durumlar için baskın mekanizma olarak düşünülebilir. Fakat tünelleme akım mekanizması yarıiletken ağır bir şekilde katkılı ve dolayısı ile tüketim bölgesinin genişliğinin dar olduğu durumlarda görüldüğü için Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag yapısı için baskın olan iletim mekanizmasının rekombinasyon akım mekanizması olduğu düşünülmektedir (Singh 1995).

Benzer olarak doyma akımı I_0 ise,

$$I_0 = A^* A \exp\left(-\frac{q\phi_b}{kT}\right) \quad (4.9)$$

şeklinde hesaplanabilir. Burada A kontak alanı, A^* Richardson sabiti ve ϕ_b ise diyotun bariyer yüksekliğidir. Log I - V grafiğinin düz besleme durumunda, akımın lineer olduğu bölgenin $V=0$ 'da düşey ekseni kestiği nokta doyma akımı I_0 ' ı verecektir. Şekil 4.28' den hesaplanan I_0 akımı $5,67 \times 10^{-8} A$ bulunmuştur. Bu durumda yukarıdaki denklemden Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag yapısı için bariyer yüksekliği (ϕ_b) 0,77 eV olarak hesaplanmıştır.

(c) Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In Yapısı: In metali kullanılarak üretilen Schottky diyotların da doğrultucu özellik gösterdiği akım-gerilim ölçümleri sonucunda belirlenmiştir. Şekil 4.29' da Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In yapısına ait Log I - V grafiği verilmiştir. In üst metal kontaklı Schottky bariyerinde düz besleme durumunda, akım voltaj ile önce lineer, 0,2 V' lik voltaj değerinden sonra ise akım voltaj ile birlikte üstel olarak artış göstermiştir. Ters besleme durumunda ise, akım voltaj ile yavaş bir şekilde artarak -0,2 V değerinden sonra doyuma ulaşmıştır.



Şekil 4.29 : Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In diyotunun Log I-V yarı logaritmik grafiği.

Şekil 4.29' daki grafiğin düz besleme durumunda akımın lineer bir şekilde arttığı bölgenin eğiminden yararlanarak Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In eklemine ait idealite faktörü hesaplanabilir. Grafiğin lineer bölgesinin eğim değeri 45,845'dir ve (4.8) formülünden yararlanarak oda sıcaklığında Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In Schottky diyotu için

idealite faktörü $n=0,85$ olarak hesaplanmıştır. İdealite faktörünün 1' den küçük değerleri için doyma akımına ait baskın olan iletim mekanizmasının azınlık taşıyıcı enjeksiyonundan kaynaklanan ve Auger rekombinasyonları tarafından belirlenen iletim mekanizması olduğu düşünülmektedir (Hall 1981).

Şekil 4.29' daki grafikten elde edilen doyma akımı I_0 , 1×10^{-8} A olarak bulunmuştur. (4.9) formülünde yararlanarak Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In Schottky diyotu için oda sıcaklığında bariyer yüksekliği ϕ_b ise 0,81 eV olarak hesaplanmıştır.

2014 yılında Tombak ve arkadaşları Cu₂ZnSnSe₄ malzemesine benzer yapıda olan Cu₂ZnSnS₄ bileşiğinin Schottky diyot özelliklerini araştırmışlardır. Ag/CZTS/n-Si yapıda üretilen Schottky diyotların elektriksel özellikleri oda sıcaklığında incelenmiş olup diyota ait idealite faktörü $n=4,76$ ve bariyer yüksekliği $\phi_b=0,81$ eV olarak rapor edilmiştir (Tombak ve diğ. 2014).

4.4.2 Kapasitans-Voltaj Ölçümleri

Kapasitans-voltaj ($C-V$) ölçümleri, Schottky bariyer diyotları hakkında ayrıntılı bilgi elde edilmesine olanak sağlayan ve diyota ait birçok elektriksel parametrenin hesaplanmasına olanak sağlayan bir ölçüm tekniğidir. Bu ölçüm tekniğinde Schottky bariyer diyotlarının kapasitansı, uygulanan ters besleme değerinin bir fonksiyonu olarak ölçülür. Schottky diyotlara ait $C-V$ karakteristiği,

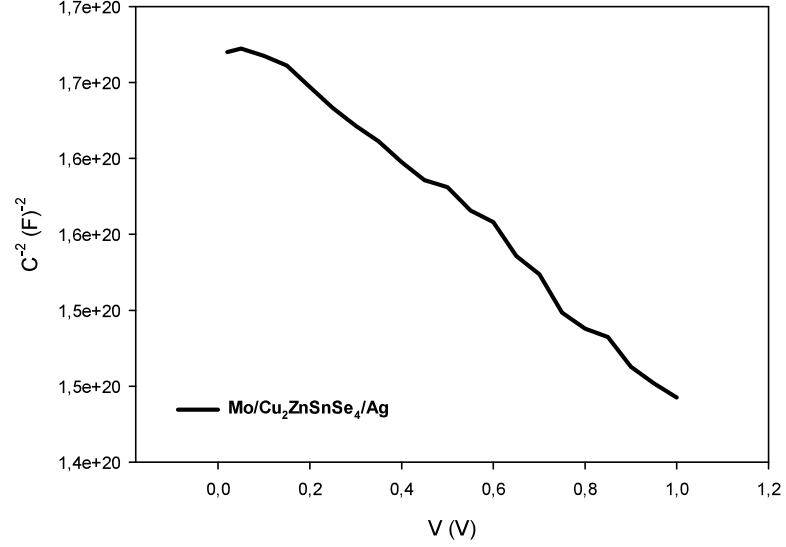
$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_0 + V)}{A^2 \epsilon_s q N_a} \quad (4.10)$$

ile analiz edilir. Burada, V_0 diyotun kontak potansiyeli, ϵ_s yarıiletkenin dielektrik sabiti, N_a yarıiletkenin akseptör yoğunluğu, V ise ekleme harici uygulanan voltajdır (Rhoderick 1978). $C-V$ ölçümlerinden elde edilen, C^{-2} 'nin V_R ' ye göre grafiği diyotun kontak potansiyeli ve akseptör konsantrasyon yoğunluğu hakkında bilgi verir. Şekil 4.30' da Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag Schottky diyotunun $C^{-2}-V$ grafiği verilmiştir.

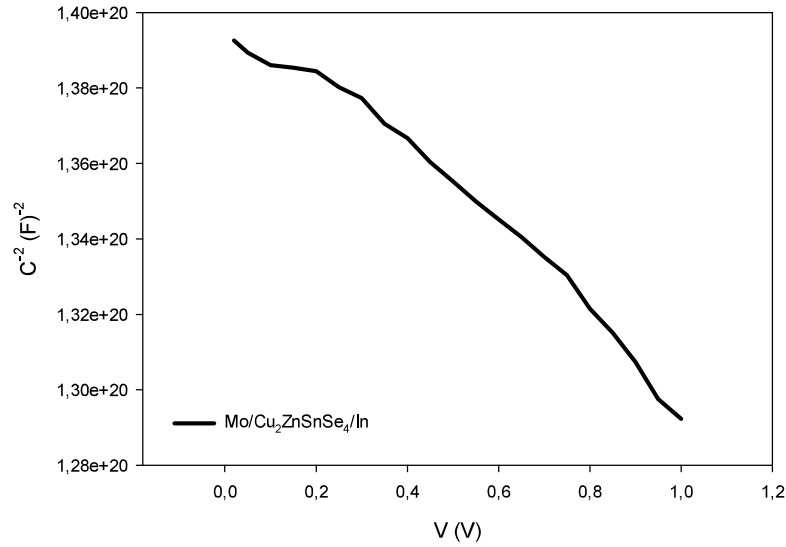
Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag yapısı için Şekil 4.30' da verilen grafiğin eğiminden hesaplanan akseptör konsantrasyon yoğunluğu, $N_a=2,49 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ olarak

bulunmuştur. Şekil 4.30' dan C^{-2} ' nin $V=0$ ' da eksenini kestiği nokta kontak potansiyelini verecektir ve bu değer $V_o=0,46 V$ olarak bulunmuştur.

Şekil 4.31' de ise; Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In diyotu için $C^{-2}-V$ grafiği verilmiştir. Grafikten elde edilen akseptör konsantrasyon yoğunluğu $N_a=1,031 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ve kontak potansiyeli V_o ise $0,72 V$ olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.30 : Mo/Cu₂ZnSnSe₄/Ag Schottky diyotunun $C^{-2}-V$ grafiği.



Şekil 4.31 : Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In yapısı için $C^{-2}-V$ grafiği.

4.5 Mo/p-Cu₂ZnSnSe₄/n-CdS Güneş Hücrelerinin Karakterizasyonu

4.5.1 Karanlık ve Aydınlık Ortamda Akım Voltaj Ölçümleri

Üretilen *p-n* heteroeklem güneş hücrelerinin akım-voltaj ölçümleri karanlık ve aydınlık ortamda *AM1,5* şartlarında gerçekleştirilmiştir. Üretilen *p-n* eklemleri üzerinde tavlama etkisinin araştırılması amacı ile *n*-CdS pencere tabakası kaplanmadan önce, Mo alttaşlar üzerine depolanan Cu₂ZnSnSe₄ bileşiği sırası ile 400 °C, 500 °C ve 600 °C de bir saat tavlansmıştır. Fakat 500 °C ve 600 °C de tavlanan örneklerin yüzey yapısının bozulduğu ve CZTSe bileşiğinin Mo alttaşlar üzerinden bölgesel olarak ayrıldığı görülmüştür. Filmlerin yapısında ortaya çıkan bu negatif özelliğin CZTSe bileşiğinin Mo alttaşlara tutunmasının, cam alttaşlara göre daha zayıf olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. Filmlerin yüzeyinde meydana gelen bu değişikliğe rağmen pencere tabakası olan *n*-CdS yine de tüm numunelerin üzerine kaplanmıştır. Ancak beklenildiği üzere G500 ve G600 *p-n* eklemlerinin akım-voltaj ölçümleri sağlıklı yapılamamış olup istenilen sonuçlar elde edilememiştir.

G0 ve G400 heteroeklemleri için ise, karanlık ve aydınlık ortamda akım-voltaj ölçümleri yapılabilmektedir. Yapılan ölçümler sonucunda, G0 ve G400 örneklerinin güneş hücresi yapısı oluşturduğu gözlemlenmiştir. Karanlık ve aydınlık altında *I-V* ölçümleri, üretilen numunelerin diyot özelliği gösterdiğini kanıtlamaktadır. Ancak; üretilen *p-n* eklemlerine ait güneş hücresi parametreleri istenilen seviyede ölçülememiş olup, bu hücrelerin verimleri ihmal edilebilir düzeyde (<%1) çıkmıştır. Elde edilen düşük verimin sebebinin üretilen eklemlerin amorf yapıda olmasından veya yüksek tavlama sıcaklığı ve zamanının yapıda istenmeyen özellikleri ortaya çıkarmasından dolayı kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Ayrıca üretim sırasında pencere ve soğurucu tabaka arasında ara yüzey durumlarının oluşmuş olma ihtimali düşük verimin bir başka sebebi olarak gösterilebilir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışmada, termal ve e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen I₂-II-IV-VI₄ grubuna dahil olan Cu₂ZnSnSe₄ ince filmlerinin, termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen Schottky diyotların ve *n*-CdS/*p*-Cu₂ZnSnSe₄ *p-n* güneş hücrelerinin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır.

Termal ve e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optik özellikleri üzerinde tavlama etkisini araştırmak üzere filmler sırası ile 400 °C, 500 °C ve 600 °C de, azot gazı ortamında bir saat tavllanmışlardır.

İki farklı fiziksel buharlaştırma yöntemi ile üretilen ince filmlerin yapısal özellikleri, XRD, SEM ve Raman ölçümleri ile incelenmiştir. Filmlerin elektriksel parametreleri, sıcaklığa bağlı iletkenlik ve Hall etkisi ölçümleri ile belirlenirken, optik özellikleri sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ve optik soğurma ölçümleri araştırılmıştır.

İnce film üretiminde kaynak malzeme olarak kullanılan Cu₂ZnSnSe₄ bileşiğinin X-ışını kırınım desenleri incelendiğinde, toz malzemenin tetragonal yapıdaki kesterit fazında olduğu ve büyümenin baskın pik olan (112) doğrultusunda yöneldiği gözlemlenmiştir. Toz bileşiğin kompozisyon analizi EDAX üniteli taramalı elektron mikroskobu ile yapılmıştır. Kaynak bileşikteki Cu, Zn, Sn ve Se elementlerinin yüzde atomik ağırlık oranları sırası ile % 21.02,% 15.32,% 16.52 ve % 47.15 olarak bulunmuştur.

Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin yüzey morfolojisi analizleri SEM ile yapılmış olup, elde edilen görüntülerden tavlama sıcaklığının artması ile birlikte üretilen filmlerin kristal yapısının daha düzenli bir hal aldığı ve tanecik şekillenmesinin küresel yapılardan çubuk şeklindeki yapılara doğru kaydığı tespit edilmiştir. Filmlerin XRD analizleri sonucunda, ortaya çıkan kırınım desenlerinin tavlama sıcaklığı ile arttığı gözlemlenmiştir. Tavlansız, 500 °C ve 600 °C de tavlansız filmleri için kristallenme, baskın pik olan (110) doğrultusunda olduğu, 400 °C de tavlansız film için ise pik yöneliminin (101) doğrultusunda olduğu belirlenmiştir. Yapılan Raman analizleri sonucunda, termal buharlaştırma

yöntemi ile üretilen tüm filmlerin yaklaşık olarak aynı Raman spektrumuna sahip olduğu ve örneklerde 174 cm^{-1} 'de görülen pik değerinin $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ bileşiğine ait karakteristik bir pike karşılık geldiği gözlemlenmiştir.

Sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümlerinden termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin klasik yarıiletken davranışı sergilediği ve iletkenliğin sıcaklığa üstel olarak bağlı olduğu gözlenmiştir. Tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin özdirençlerinin oda sıcaklığındaki değişim aralığı $2,61 \Omega\text{-cm}$ - $4,41 \times 10^1 \Omega\text{-cm}$ şeklindedir. Sıcaklığa bağlı elektriksel iletkenlik ölçümleri, düşük ve yüksek sıcaklık bölgelerinde iki farklı tuzak seviyesinin varlığı tespit edilmiştir. Düşük sıcaklık bölgesinde $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de tavlanan filmler için hesaplanan aktivasyon enerjileri sırası ile $0,03 \text{ meV}$, $9,01 \text{ meV}$ ve $0,94 \text{ meV}$ olarak bulunmuştur. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise, bulunan aktivasyon enerjileri; $48,89 \text{ meV}$, $16,98 \text{ meV}$ ve $38,91 \text{ meV}$ şeklindedir.

Sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçümleri ile termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin *p*-tipi iletkenliğe sahip oldukları saptanmıştır. Filmlerin oda sıcaklığında ölçülen taşıyıcı konsantrasyonları, tavlama sıcaklığına bağlı olarak 10^{15} cm^{-3} - 10^{17} cm^{-3} aralığında değişim göstermiştir. Oda sıcaklığında ölçülen mobilite değerleri ise; $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de tavlanan filmler için $1,25 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $3,53 \times 10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ve $8,40 \times 10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ olarak bulunmuştur.

Sıcaklığa bağlı fotoiletkenlik ölçümleri termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin iletkenliğinin artan ışık yoğunluğu ile arttığı tespit edilmiştir.

Oda sıcaklığında yapılan optik soğurma ölçümlerinden filmlerin doğrudan bant geçişine sahip olduğu, tavlama sıcaklığına bağlı olarak yasak enerji aralıklarının $1,98 \text{ eV}$, $1,78 \text{ eV}$, $1,35 \text{ eV}$ ve $1,65 \text{ eV}$ şeklinde değiştiği gözlenmiştir.

e-demeti buharlaştırma tekniği ile üretilen ince filmlerin yüzey morfolojisi analizleri SEM tekniği ile incelenmiştir. Elde edilen görüntülerden tavlama sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin kristal yapısının daha düzenli bir hal aldığı ve tanecik boyutunun da arttığı gözlenmiştir. Üretilen filmlerin XRD analizleri sonucunda tavlama sıcaklığının artması ile birlikte gözlenen pik şiddetlerinin arttığı belirlenmiştir. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen ve $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de tavlanan filmde olduğu gibi e-demeti yöntemi ile üretilerek bu sıcaklıkta tavlanan film için de

pik yöneliminin (101) doğrultusunda olduğu saptanmıştır. Raman analizleri sonucunda numunelerin yaklaşık olarak aynı noktada pik verdiği ve bu pikin 174 cm^{-1} değerine sahip olduğu gözlenmiştir.

e-demeti buharlaştırma tekniği ile üretilen ince filmlerin sıcaklığa bağlı elektriksel ölçümlerinden, Tavlama sıcaklığına bağlı olarak numunelerin oda sıcaklığındaki öz dirençleri, $6,26 \Omega\text{-cm}$ - $3,84 \times 10^1 \Omega\text{-cm}$ aralığında bulunmuştur. Düşük sıcaklık bölgesinde hesaplanan aktivasyon enerjileri $400 \text{ }^\circ\text{C}$, $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ve $600 \text{ }^\circ\text{C}$ de tavlanan filmler için sırası ile $0,09 \text{ meV}$, $2,19 \text{ meV}$ ve $0,08 \text{ meV}$ olarak hesaplanmıştır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise iletkenlik sıcaklık ile hızlı bir artış göstermiş olup aktivasyon enerjileri üretilen örnekler için yine sırası ile $66,99 \text{ meV}$, $27,34 \text{ meV}$ ve $162,65 \text{ meV}$ şeklindedir.

Sıcaklığa bağlı Hall etkisi ölçümleri sonucunda e-demeti buharlaştırma tekniği ile üretilen filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu ve üretilen filmlerin taşıyıcı konsantrasyonunun 10^{17} - 10^{18} cm^{-3} aralığında değiştiği gözlenmiştir. Oda sıcaklığında ölçülen mobilite değerleri ise tavlama sıcaklığına bağlı olarak; $6,92 \times 10^1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ - $1,14 \times 10^2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ aralığında değişim göstermiştir.

Oda sıcaklığında gerçekleştirilen optik soğurma ölçümlerinden, filmlerin doğrudan bant geçişine sahip olduğu, tavlamaya bağlı olarak yasak enerji aralıklarının $2,03 \text{ eV}$, $1,86 \text{ eV}$, $1,84 \text{ eV}$ ve $1,82 \text{ eV}$ şeklinde azaldığı tespit edilmiştir. Termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmler gibi e-demeti buharlaştırma yöntemi ile üretilen filmlerin yasak enerji aralığı da tavlama etkisi ile birlikte düşüş göstermiştir.

Üretilen diyotların doğrultucu özellikleri $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ filmlerinin üzerine alınan gümüş (Ag), indiyum (In) ve alüminyum (Al) gibi farklı metallerin depolanması ile araştırılmıştır. Üretilen $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Al}$ yapısının doğrultucu özellik göstermediği ve omik davranış sergilediği oda sıcaklığında yapılan akım-voltaj ölçümleri ile belirlenmiştir. Ag metal kontağı kullanarak üretilen Schottky eklemlerinin, karanlık ortamda ve oda sıcaklığında yapılan akım-voltaj ölçümleri sonucunda doğrultucu davranış sergilediği belirlenmiştir. Akım-voltaj ölçümleri sonucunda, $\text{Mo}/\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4/\text{Ag}$ diyotuna ait idealite faktörü $5,16$, I_0 doyma akımı $5,67 \times 10^{-8} \text{ A}$ ve bariyer yüksekliği (ϕ_b) $0,77 \text{ eV}$ olarak hesaplanmıştır. Benzer şekilde In metali kullanılarak üretilen Schottky diyotların da doğrultucu özellik gösterdiği

akım-gerilim ölçümleri sonucunda belirlenmiştir. Mo/Cu₂ZnSnSe₄/In yapısına ait idealite faktörü 0,85, doyma akımı I_0 , $1 \times 10^{-8} A$ ve bariyer yüksekliği ϕ_b ise 0,81 eV olarak hesaplanmıştır.

Son olarak, heteroeklem güneş hücrelerinin akım-voltaj ölçümleri solar similatör yardımı ile yapılmıştır. G500 ve G600 güneş hücrelerinin yüzey morfolojilerinin yüksek tavlama sıcaklıkları nedeni ile bozulduğu düşünülmektedir ve bu nedenle akım-voltaj ölçümlerinden sağlıklı veriler alınamamıştır. G0 ve G400 güneş hücrelerinin karanlık ve aydınlık ortamda yapılan ölçümleri sonucunda güneş hücresi yapısının oluştuğu belirlenmiştir. Ancak yapılan ölçümler sonucunda bu eklemlere ait güneş hücresi verimlerinin çok düşük seviyelerde (<%1) olduğu belirlenmiştir. Güneş hücrelerine ait düşük verimin sebebinin oluşan eklem yapısının amorf olmasından veya yüksek tavlama sıcaklarından dolayı kaynaklandığı düşünülmektedir. Yapılacak olan gelecek çalışmalarda, daha yüksek verime sahip güneş hücreleri üretebilmek amacı ile tavlama sıcaklıklarının ve zamanının düşürülmesi ve/veya farklı alttaş sıcaklıklarında üretim yapılması planlanmaktadır.

6. KAYNAKLAR

Amal, M.I., Kim, K.H., “Optical Properties of Selenized $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Films From a Cu-Zn-Sn Metallic Precursor”, *Chalcogenide Letters*, 9 (8), 345-353, (2012).

Amelinckx, S. Dyck, D., Landuyt, J., Tendeloo, G. *Electron Microscopy Principles and Fundamentals*, A Wiley Company, 306-307, (1997).

ASTM International Designation: F76 – 08, “Standard Test Methods for Measuring Resistivity and Hall Coefficient and Determining Hall Mobility in Single-Crystal Semiconductors”, *ASTM Int*, USA, (2012)

ASTM G-173-03, "Standard Tables for Reference Solar Spectral Irradiance at Air Mass 1.5: Direct Normal and Hemispherical for a 37 Degree Tilted Surface", *ASTM Int*, USA, (1992).

Aydoğan, Ő, *Katıhal Fiziği*, Nobel Yayın Dağıtım, (2011).

Barkhouse, D., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T., Mitzi, D., “Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se},\text{S})_4$ solar cell”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 20, 6–11, (2012).

Babu, G., Kishore Kumar, Y.B., Bhaskar, P.U., Vanjari S.R., “Growth and characterization of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 41, (2008).

Babu, G.S., Kishore Kumar, Y.B., Bhaskar, P.U., Vanjari S.R., “Effect of Cu/(Zn+Sn)ratio on the properties of co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films” *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94, 221–226, (2010).

Bhaskar, P.U., Babu, G.S., Kishore Kumar, Y.B., Raja, V.S., “Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films by a two-stage process”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 115, 181–188, (2013).

Bunshah, R.F., *Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings Science, Technology and Applications*, California, Noyes Publications, 108-109, (1994).

Chen, L.J., Chuang, Y.J., “Diethylenetriamine assisted synthesis and characterization of stannite quaternary semiconductor $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nanorods by self-assembly”, *Journal of Crystal Growth*, 376, 11–16, (2013).

- Chou, C.S., Su, F.C., Chen, K., Wub, P., Tseng, C.S., “Thermo-chemistry guided synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compounds using solvo-thermal method”, *Advanced Powder Technology*, (in press), (2014).
- Das, S., Mandal K.C., Bhattacharya, R.N., “Semiconductor Materials for Solar Photovoltaic Cells”, *Springer Series in Materials Science*, 218 doi:10.1007/978-3-319-20331-7_2, (2016).
- Du, Y.F., Zhou, W.H., Zhou, Y.L., Li, P.W., Fan, J.Q., He, J.J., Wun, S.X., “Solvo thermal synthesis and characterization of quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ particles”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15, 214–217, (2012).
- Erol A., Balkan N., *Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları*, Seçkin Yayıncılık, (2013).
- Flammersberger, H., “Experimental study of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for solar cells”, *Department of Engineering Sciences*, Uppsala, (2010).
- Friedlmeier, T.M., Dittrich, H., Schock, H.W., “Growth and characterization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ and $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin films for photovoltaic applications”, *The 11th Conference on Ternary and Multinary Compounds*, Salford, 345–348, (1997).
- Fox, M., *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, (2001).
- Green M. “Estimates of Te and In prices from direct mining of known ores”, *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 17 (347), (2009).
- Ghione, G., *Semiconductor Devices for High-Speed Optoelectronics*, Cambridge University Press, 1-2, (2009).
- Hall, R. N., *Solid-State Electronics*, vol. 24, pp. 595-616, (1981).
- He, X., Shen, H., “First-principles calculation of some mechanical and thermo-physical properties of kesterite-type $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ”, *Phys. Scr.*, 85 (3), (2012).
- Hong, S., Kim, C., Park, S.C., Rhee, I., Kim, D.H., Kang, J.K., “Characteristics of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ Film Formed by Using Co-sputtered Precursors and Selenization”, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 565, 147–152, (2012).
- Hummel R.E., *Electronic Properties of Materials*, Florida, Springer, (2001).

Iljina, J., Volobujeva, O., Raadik, T., Revathi, N., Raudoja, J., Loorits, M., Traksmaa, R., Mellikov, E., “Selenisation of sequentially electrodeposited Cu–Zn and Sn precursor layers”, *Thin Solid Films* 535, 14–17, (2013).

Jung, S., Gwak, J., Yun, J.H., Ahn, S.J., Namb, D., Cheong, H, Ahn, S., Cho, A., Shin, K.S., Yoon, K.H., “Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cells based on a single-step co-evaporation process”, *Thin Solid Films*, 535, 52–56, (2013).

Kaleli, M. “Investigation of Electrical and Optical Properties of Ag-In-Se Based Devices”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2010).

Karabulut, O., “Structural, Electrical and Optical Characterization of N-an Si Implanted GaSe Single Crystal Grow by Brigman Method”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2003)

Kasap, S.O., *Principles of Electronic Materials and Devices*, McGraw-Hill, (2006).

Kim, S.Y., Kim, J.H., “Effect of selenization on sprayed Cu₂ZnSnSe₄ thin film solar cell” *Thin Solid Films* 547, 178–180, (2013).

Kuo, D.H., Hsu, J.T., Saragih, A.D., “Effects of the metallic target compositions on the absorber properties and the performance of Cu₂ZnSnSe₄ solar cell devices fabricated on TiN-coated Mo/glass substrates”, *Materials Science and Engineering B*, 186, 94–100, (2014).

Kyoo-Ho Kim, K.H., Amal, I., “Growth of Cu₂ZnSnSe₄ Thin Films by Selenization of Sputtered Single-Layered Cu-Zn-Sn Metallic Precursors from a Cu-Zn-Sn Alloy Target”, *Electronic Materials Letters*, 7, (3), 225-230, (2011).

Masters, G.M., *Renewable and Efficient Electric Power Systems*, John Wiley and Sons, 387-388, (2004).

Matsushita, H., Katsui, A., “Materials design for Cu-based quaternary compounds derived from chalcopyrite-rule”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 66, 1933–1936, (2005).

Meng, M., Wan, L., Zou, P., Miao, S., Xu, J., “Cu₂ZnSnSe₄ thin films prepared by selenization of one-step electrochemically deposited Cu–Zn–Sn–Se precursors” *Applied Surface Science*, 273 613– 616, (2013).

Mishra, U.K., Singh, J., *Semiconductor Device Physics and Design*, Springer, 145-154, (2008).

Mitzi, D.B., Gunawan, O., Todorov, T.K., Wang, K., Guha, S., “The path towards a high-performance solution-processed kesterite solar cell”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 1421–1436, 2011.

Nagaoka A., Yoshino, K., Hiroki Taniguchi, K., Taniyama, T., Miyake, H., “Growth of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ single crystals from Sn solutions”, *Journal of Crystal Growth*, 354, 147–151, (2012).

Neamen, D., *Semiconductor Physics and Devices Basic Principles*, McGraw-Hill, (2003).

Ohring, M., *The Materials Science Of Thin Films*, New Jersey, Academic Press, 265-268, (1992).

Oh, M., Kim, W. K., “Sn compensation via SnSe_x binary vapor supply during $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ formation”, *Journal of Alloys and Compounds* 616, 436–441, (2014).

Oueslati, S., Brammertz, G., Buffiere, M., ElAnzeery, H., Mangin, D., ElDaif, O., Touayar, O., Köble, C., Meuris, M., Poortmans, J., “Study of alternative back contacts for thin film $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ -based solar cells”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 48, (2015).

Pankove, J. I., *Optical Process in Semiconductors*, New Jersey, Princeton Press, (1971).

Lee, P.Y., Shei, S.C., Hsu, E.H., Chang, S.J., Chang, S.P., “Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ nano crystals from metal sources using a facile process in isophorondiamine”, *Materials Letters* 98, 71–73, (2013).

Rakitin, V.V., Novikov G.F., *Russ. Chem. Rev.*, “Third-generation solar cells based on quaternary copper compounds with the kesterite-type structure”, 86 (2), 99-112, (2017).

Repins, I., Beall, C., Vora, N., DeHart, C., Kuciauskas, D., Dippo, P., To, B., Mann, J., Hsu, W.C., Goodrich, A., Noufi, R., “Co-evaporated $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ films and devices”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 101, 154–159, (2012).

Rhoderick, E.H., *Metal–Semiconductor Contacts*, Oxford University Press, 121, 136, (1978).

Savale, P.A., “Physical Vapor Deposition (PVD) Methods for Synthesis of Thin Films: A Comparative Study”, *Applied Science Research*, 8 (5), 1-8, (2016).

Schroder, D.K., *Semiconductor Material and Device Characterization*, Tempe, John Wiley and Sons, (2006).

Shao, L., Jun Zhang, J., Zou, C., Xie, W., “Cu₂ZnSnSe₄ Thin Films by Selenization of Simultaneously Evaporated Sn-Zn-Cu Metallic Layers for Photovoltaic Applications”, *Physics Procedia* 32, 640 – 644, (2012).

Shin, B., Gunawan, O., Zhu, Y., Bojarczuk, N. A., Chey, S.J., Guha, S., “Thin film solar cell with 8.4% power conversion efficiency using an earth-abundant Cu₂ZnSnS₄ absorber”, *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21, 72–76, (2013).

Siebentritt, S., Schorr, S., “Kesterites—a challenging material for solar cells” *Prog. Photovolt: Res. Appl.*; 20, 512–519 (2012).

Singh, J., *Electronic and Optoelectronic Properties of Semiconductor Structures*, Michigan, Cambridge University Press, (2003).

Singh, J., *Semiconductor Optoelectronics Physics and Technology*, McGraw-Hill, (1995).

Streeman, B.G., Banerjee, S.K., *Solid State Electronic Devices*, Prentice-Hall, 212-216, (2009).

Sze, S.M., *Physics of Semiconductors Devices*, John Wiley and Sons, (1981).

Sze, S.M., *Semiconductor Devices Physics and Technology*, John Wiley and Sons, (2002).

Takanoglu, D., Yilmaz, K., Ozcan, Y., Karabulut, O., “Structural, electrical and optical properties of thermally evaporated CdSe and In-doped CdSe thin films”, *Chalcogenide Letters*, 12 (1), 35-42, (2015).

Tombak, A., Ocak, Y.S., Genişel, M.F., Kılıçoğlu, T., “Electrical and optical properties of Cu₂ZnSnS₄ grown by a thermal co-evaporation method and its diode application”, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 28, 98–102 (2014).

Wang, H., “Progress in Thin Film Solar Cells Based on Cu₂ZnSnS₄”, *International Journal of Photoenergy*, 1-10, (2011).

Wibowo, R.A., Lee, E.S., Munir, B., Kim, K.H., “Pulsed laser deposition of quaternary Cu₂ZnSnSe₄ thin films”, *phys. stat. sol. (a)*, 204 (10), 3373–3379, (2007).

Wibowo, R.A., Kim, W.S., Lee, E.S., Munir, B., Kim, K.H., “Single step preparation of quaternary Cu₂ZnSnSe₄ thin films by RF magnetron sputtering from binary

chalcogenide targets”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 68, 1908–1913, (2007).

Wibowo, R.A., Jung, W.H., Kim, K.H., “Synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound powders by solid state reaction using elemental powders”, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 71, 1702–1706, (2010).

Wibowo, R.A., Jung, W.H., Al-Faruqi M.H., Amal I., Kim, K.H., “Crystallization of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ compound by solid state reaction using elemental powders”, *Materials Chemistry and Physics*, 124, 1006–1010, (2010).

Wolf, H.F., *Semiconductors*, California, John Willey and Sons, (1971).

Yılmaz, K. “Investigation of InSe Thin Film Based Devices”, Doktora Tezi, *Orta Doğu Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü*, Ankara, (2004).

Zhang, Y.Z., Liao, C., Zong, K., Wang, H., Liu, J.B., Jiang, T., Han, J.F., Liu, G.Q., Cui, L., Ye, Q.Y., Yan, H., Lau, W.M., “ $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ thin film solar cells prepared by rapid thermal annealing of co-electroplated Cu–Zn–Sn precursors”, *Solar Energy*, 94, 1–7, (2013).

7. ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Duygu TAKANOĞLU BULUT

Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 15/06/1985

Lisans Üniversite : Pamukkale Üniversitesi

Y. Lisans Üniversite (varsa) : Pamukkale Üniversitesi

Elektronik posta : dtakanoglu@gmail.com

İletişim Adresi : Atalar Mah. Emek Cad. No:64 D:2/Denizli

Yayın Listesi :

- Tilki T., Karabulut O., Yavuz M., Kaplan A., Cabuk M., **Takanoglu D.**, “Irradiation effects on transport properties of polyaniline and polyaniline/bentonite composite” *Materials Chemistry and Physics* 135, 536-568, (2012).
- **D. Takanoglu**, K. Yılmaz, Y. Özcan, O. Karabulut, “Structural, electrical and optical properties of thermally evaporated CdSe and In-doped CdSe thin films” *Chalcogenide Letters*, 12 (1), 35-42, (2015).
- K. Yılmaz, D. Gölcür, Y. Özcan, **D. Takanoglu**, O. Karabulut, “Effect of substrate temperature on the transport mechanisms of polycrystalline CdIn₂Te₄ thin films grown by thermal evaporation” *Journal of Ovonic Research*, 13 (2), 71-76, (2017).

Konferans listesi :

- **D. Takanoglu**, O. Karabulut, K. Yılmaz, ‘CdSe İnce Filmlerine In Katkısı ve Altaş Sıcaklığının Etkilerinin Araştırılması’ Türk Fizik Derneği 29. Uluslararası Fizik Kongresi, Bodrum, 05-08 Eylül 2012
- **D. Takanoglu**, O. Karabulut, K. Yılmaz, Y. Özcan ‘Investigation of structural and electrical properties of Cu₂ZnSnSe₄ thin films deposited by thermal and e-demeti evaporation’ 9th International Physics Conference of the Balkan Physical Union” (BPU-9), August 24 – 27, 2015