

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ
FİZİK ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

$\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ İNCE FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ VE AYGIT
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğba BAYAZIT

TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Murat TOMAKİN

JÜRİ ÜYELERİ
Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN
Prof. Dr. Emin BACAKSIZ
Prof. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER
Doç. Dr. Mehmet Ali OLĞAR

RİZE-2021
Her Hakkı Saklıdır

T.C.
RECEP TAYYİP ERDOĞAN ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

$\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ İNCE FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ VE AYGIT
ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Prof. Dr. Murat TOMAKİN danışmanlığında, Tuğba BAYAZIT tarafından hazırlanan bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulu kararı ile oluşturulan jüri tarafından 23/06/2021 tarihinde Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA** tezi olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri	Unvanı, Adı Soyadı	İmza
Başkan	: Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN	
Üye	: Prof. Dr. Murat TOMAKİN	
Üye	: Prof. Dr. Emin BACAKSIZ	
Üye	: Prof. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER	
Üye	: Doç. Dr. Mehmet Ali OLĞAR	

Doç. Dr. Ahmet YANIK
ENSTİTÜ MÜDÜRÜ

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması günlük hayatımızın pek çok alanında sıklıkla kullandığımız elektronik aygıtların temelini oluşturan yarıiletken teknolojisini içermektedir. Doğada bol bulunan, toksik olmayan, maliyeti nispeten az malzemelerden oluşan $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ ($\text{CT}(\text{S},\text{Se})$) ince filmler önce cam altlık üzerinde üretildi ve karakterize edildi. İkinci aşama olarak n-Si altlık üzerinde üretilen pn heteroeklemlerin (n-Si/p- $\text{CT}(\text{S},\text{Se})$) aygıt davranışları incelendi.

Tez çalışmam boyunca bilgi ve deneyimi ile çalışmamın bu noktaya gelmesinde emeği olan, danışman hocam Prof. Dr. Murat TOMAKİN'e en içten saygı ve minnetlerimi sunarım. Doktora yeterlilik aşamasından başlayıp tezimin tamamlanmasına kadar ki uzun süreçte her zaman yanımda olan, değerli zamanlarını benim ve tezimin gelişimi için harcayan, Sayın Prof. Dr. Emin BACAKSIZ ve Prof. Dr. Tayfur KÜÇÜKMÖMEROĞLU hocalarıma sonsuz saygı ve teşekkürlerimi belirtmek isterim. Tezimin her aşamasında desteğini esirgemeyen, Dr. Öğretim Üyesi Mehmet Ali OLGAR hocama teşekkür ederim. Bu çalışmanın başından beri desteklerini her daim hissettiğim, tezimin son halini almasında emeği büyük olan Saygıdeğer hocalarım, Prof. Dr. Mehmet ŞAHİN ve Prof. Dr. Eyüp Fahri KESKENLER'e minnet ve teşekkürü borç bilirim. Üniversitemiz Merkezi Araştırma Laboratuvarı Müdür'ü Prof. Dr. Hakkı Türker AKÇAY'a ve mesai arkadaşlarıma verdikleri destekten ötürü teşekkür ederim.

Maddi ve manevi desteklerini her zaman hissettiğim aileme özellikle annem Zeynep DİLEK'e, eşim Bilgivar, oğullarım Kayra ve Görkem'e yürekten teşekkür ederim.

BİDEB 2211-C Öncelikli Alanlara Yönelik Yurt İçi Doktora Burs programı kapsamında bu çalışmaya destek veren TÜBİTAK'a teşekkür ederim.

Bu Doktora Tezi Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi BAP Koordinatörlüğü tarafından FDK-2018-964 nolu proje ile desteklenmiştir.

Tuğba BAYAZIT

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Tarafımdan hazırlanan “Cu₂Sn(S,Se)₃ İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Aygıt Özelliklerinin İncelenmesi” başlıklı bu tezi, Yükseköğretim Kurulu Bilimsel Araştırma ve Yayın Etiği Yönergesindeki hususlara uygun olarak hazırladığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal işlemi kabul ettiğimi beyan ederim. .../.../...

Tuğba BAYAZIT

Uyarı: Bu tezde kullanılan özgün ve/veya başka kaynaklardan sunulan içeriğin kaynak olarak kullanımı, 5846 sayılı Fikir ve Sanat Eserleri Kanunundaki hükümlere tabidir.

ÖZET

Cu₂Sn(S,Se)₃ İNCE FİMLERİNİN ÜRETİLMESİ VE AYGIT ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Tuğba BAYAZIT

**Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi
Lisansüstü Eğitim Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Doktora Tezi
Danışmanı: Prof. Dr. Murat TOMAKİN**

Bu çalışmada üçlü Cu₂SnS₃ (CTS), Cu₂Sn(SSe)₃ (CTSSe) ve Cu₂SnSe₃ (CTSe) ince filmleri iki aşamalı olarak üretildi. İlk aşamada cam altlık üzerinde Cu₂Sn öncül katmanı daldırma kaplama yöntemi ile oluşturuldu. Daha sonra hızlı tavlama yöntemi kullanılarak 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de sülfürleme-selenleme işlemleri gerçekleştirildi. Üretilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel karakterizasyonu yapılarak CT(S,Se) yapılarına sülfürleme-selenleme sıcaklığının etkisi incelendi. Çalışmanın ikinci kısmında, 550 °C sıcaklığında n-Si altlık üzerinde p-CT(S,Se) yarıiletken ince filmleri iki aşamalı olarak üretildi. Üretilen filmlerin yapısal ve optik ölçümlerinin ardından, Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapısı hazırlandı ve elektriksel ölçümleri gerçekleştirildi. XRD ve Raman ölçüm sonuçlarından hem cam hem de n-Si altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinde farklı kristal fazların oluştuğu ancak monoklinik fazın baskın olduğu belirlendi. $dV/d\ln(I)-I$ grafiğinden elde edilen verilere göre üretilen diyotlardan en yakın ideal diyot değerine sahip numune p-CTSe (n=2,87) olduğu tespit edildi. Selen katkısının CT(S,Se) yapılarındaki seri direnç (R_s) değerini $8,27 \times 10^2 \Omega$ ’dan $2,42 \times 10^2 \Omega$ ’a azalttığı görüldü. Cam altlık üzerinde üretilen CTS ince filmine ait optik geçirgenlik eğrilerinde iki bant kenarı geçişi görülürken n-Si altlık üzerinde üretilen CTS ince filmde tek bant kenarı geçişi görüldü. Kapasitans-voltaj ölçüm sonuçlarından yapılan hesaplamalar ile elde edilen taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin n-Si/p-CTS, n-Si/p-CTSSe, n-Si/p-CTSe yapıları için sırasıyla $2,70 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $3,50 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ve $5,50 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ olduğu tespit edildi.

2021, 115 sayfa

Anahtar Kelimeler: Yarıiletken, Hızlı Tavlama, Sol-jel, CT(S,Se), Heteroeklem

ABSTRACT

PRODUCTION OF $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ THIN FILMS AND INVESTIGATION OF DEVICE PROPERTIES

Tuğba BAYAZIT

Recep Tayyip Erdogan University
Graduate Education Institute
Department of Physics
Doctorate
Supervisor: Prof. Dr. Murat TOMAKİN

In this study, ternary compounds Cu_2SnS_3 (CTS), $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{SSe})_3$ (CTSSe) and Cu_2SnSe_3 (CTSe) thin films were prepared by two-stage process. In the first stage, the Cu_2Sn precursor layer was deposited on the glass substrate by dip coating method. Then, sulfurization/selenization process of precursors was performed via Rapid Thermal Processing at 525 °C, 550 °C and 575 °C temperatures. Structural, optical and electrical characterizations of synthesized thin films have been performed and the effect of sulfurization/selenization temperature on properties of CT(S,Se) thin films was investigated. For the second part of the study, the p-CT(S,Se) semiconductor thin films reacted at 550 °C were selected for device fabrication due to more promising properties amongst the other samples. Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heterojunctions structure was formed and electrical characterizations were performed. X-ray diffraction patterns and Raman spectra of the samples showed that both glass/p-CT(S,Se) and n-Si/P-CT(S,Se) thin films had a monoclinic structure as a dominant phase and additionally some secondary phases were also observed. According to the data obtained from the $dV/d\ln(I)-I$ graph, it was determined that the sample with the closest ideal diode value among the diodes produced was p-CTSe ($n=2.87$). It was observed that the selenium contribution reduced the series resistance (R_s) value in CT(S,Se) thin films from $8.27 \times 10^2 \Omega$ to $2.42 \times 10^2 \Omega$. While two band edge transitions were observed in the CTS thin film produced on glass substrate at 525 °C, a single band edge transition was observed in the CTS thin films produced on n-Si wafer. The carrier concentration values obtained from the capacitance-voltage measurements were found $2.70 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $3.50 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ve $5.50 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ for n-Si/p-CTS, n-Si / p-CTSSe, n-Si / p-CTSe structures, respectively.

2021, 115 pages

Keywords: Semiconductor, Rapid Thermal Annealing, Sol-gel, CT(S,Se), Heterojunction

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ	I
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	II
ÖZET	III
ABSTRACT.....	IV
İÇİNDEKİLER	V
ŞEKİLLER DİZİNİ	VII
TABLolar DİZİNİ.....	X
SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ	XI
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş	1
1.2. Literatür Özeti.....	3
1.3. Yarıiletkenlerin Enerji-Bant Yapısı.....	8
1.4. Asal Yarıiletkenler.....	10
1.5. Katkılı Yarıiletkenler	11
1.6. Doğrudan ve Dolaylı Geçişler	13
1.7. pn Eklemler.....	14
1.7.1. pn Ekleimde İleri ve Geri Beslem Durumları.....	15
1.7.2. Heteroeklemler	17
1.7.3. Heteroeklemlerde Arınmış Bölge Kapasitansı	19
1.8. Cu-Sn-S (Se) Yapısına Genel Bakış	21
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	25
2.1. Cam Altlık Üzerinde p-CT(S,Se) Yapısının Üretimi	25
2.1.1. Cam Altlıkların Temizlenmesi	25
2.1.2. Sol-jel Solüsyonun Hazırlanması	26
2.1.3. Öncül Katmanın Kaplanması.....	26
2.1.4. RTP Fırını ile Sülfürleme ve Selenleme Yapılması	28
2.2. n-Si Altlık Üzerinde p-CT(S,Se) Yapısının Üretimi ve Aygıt Dönüştürülmesi	29
2.2.1. n-Si Altlıkların Aşındırılması (Etching).....	29
2.2.2. n- Si Altlıklara Öncül Katmanın Kaplanması.....	30
2.2.3. n-Si Altlıklara Omik Kontak Yapılması.....	31
2.3. CT(S,Se) Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	34
2.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD)	34

2.3.2.	Raman Spektroskopisi	35
2.3.3.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) ve Enerji Ayırmalı Spektrometre (EDS) Ölçümleri	36
2.3.4.	CT(S,Se) Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi.....	37
2.3.5.	Elektriksel Özelliklerin Ölçülmesi	39
2.3.5.1.	Cam/p-CT(S,Se) Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	39
2.3.5.2.	Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo Heteroekleminin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	43
3.	BULGULAR	46
3.1.	Cam Altlık Üzerinde Üretilen Filmler.....	46
3.1.1.	EDS Ölçümleri	46
3.1.2.	XRD Ölçümleri.....	48
3.1.3.	Raman Ölçümleri.....	52
3.1.4.	SEM Ölçümleri.....	56
3.1.5.	Optik Ölçümler	61
3.1.6.	Elektriksel Ölçümler	69
3.2.	n-Si Altlık Üzerinde Üretilen Filmler.....	70
3.2.1.	EDS Ölçümleri	70
3.2.2.	XRD Ölçümleri.....	71
3.2.3.	Raman Ölçümleri.....	73
3.2.4.	SEM Ölçümleri.....	74
3.2.5.	Optik Yansıma (Reflectance) Ölçümleri	76
3.2.6.	Elektriksel Ölçümler	77
3.2.6.1.	Akım-Voltaj Ölçümleri.....	78
3.2.6.2.	Kapasitans-Voltaj Ölçümleri	84
4.	TARTIŞMA ve SONUÇLAR	90
4.1.	Cam Altlık Üzerinde Üretilen Filmler.....	90
4.2.	n-Si Altlık Üzerinde Üretilen Filmler.....	98
5.	ÖNERİLER	104
	KAYNAKLAR	106

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.	Yarıiletken malzemelerin enerji-bant diyagramı.....	9
Şekil 2.	Si kristalinin (a) $T=0$ K, (b) $T>0$ K’de atomlar arası bağlarının gösterimi (Cafer, 2000)	10
Şekil 3.	Si kristalindeki donör(a), akseptör (b) katkı tipinin gösterimi (Cafer, 2000)	12
Şekil 4.	Donör (a), akseptör (b) tipli yarıiletkenlerin enerji bant diyagramları.....	13
Şekil 5.	Doğrudan ve dolaylı bant yapılı yarıiletkende geçişler (URL-1).....	14
Şekil 6.	p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin, temastan önce (a) ve temastan sonra (b) enerji bant diyagramları.....	15
Şekil 7.	pn eklemine (homoecklem) sırasıyla (a) pn eklem denge durumunda, (b) pn eklem ileri yönde akım uygulandığında (c) pn eklem ters yönde akım uygulandığında ki yük dağılımları ve enerji bant diyagramları	16
Şekil 8.	pn heteroecklemin temastan önce (a) ve sonra (b) enerji bant diyagramları (Cafer, 2000)	17
Şekil 9.	CTS yarıiletkenine ait kübik (a), monoklinik (b), tetragonal (c) (Baranowski vd., 2016) ve CTSe yarıiletkenine ait kübik (d), monoklinik (e) (Siyar vd., 2018) kristal yapıları	22
Şekil 10.	CTS (a), CTSSe (b) ve CTSe (c) yarıiletken ince filmlerinin yıllara göre yayınlanan makale sayıları	24
Şekil 11.	Sol-jel çözeltisinin ısıtıcılı manyetik karıştırıcıdaki görüntüsü.....	26
Şekil 12.	Dikey Fırın	27
Şekil 13.	Grafite pota	28
Şekil 14.	Sülfürleme ve selenleme işlemlerinde kullanılan RTP fırını	29
Şekil 15.	Si altlıkların aşındırılması (etching).....	30
Şekil 16.	Cam altlık üzerinde öncül katman kaplama işlemi	31
Şekil 17.	Buharlaştırma sistemi.....	33
Şekil 18.	Alüminyum kontak yapılacak Si altlıkların perdelenmesi	33
Şekil 19.	X-Işını Kırınım Cihazı	35
Şekil 20.	Raman Spektroskopisi.....	36
Şekil 21.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Cihazı.....	37
Şekil 22.	Dongwoo Optron UV-VIS-NIR Spektrofotometresi	38
Şekil 23.	Sıcak uç yönteminin şematik gösterimi	40
Şekil 24.	(a) Özdirenç, (b) Hall etkisi (taşıyıcı yoğunluğu) ölçümü için kullanılan elektriksel bağlantı şeması	40
Şekil 25.	Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroecklem yapısının şematik gösterimi	43

Şekil 26.	Akım-voltaj karakteristiklerinin ölçüldüğü düzenek.....	44
Şekil 27.	Kapasitans-voltaj ölçüm düzeneği	45
Şekil 28.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin XRD desenleri	49
Şekil 29.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin XRD desenleri.....	50
Şekil 30.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin XRD desenleri	51
Şekil 31.	550 °C’de üretilen (a) CTS, (b) CTSSe ve (c) CTSe ince filmlerinin XRD desenleri	52
Şekil 32.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin Raman grafikleri.....	53
Şekil 33.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin Raman grafikleri.....	54
Şekil 34.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin Raman grafikleri.....	55
Şekil 35.	550 °C’de üretilen (a) CTS, (b) CTSSe ve (c) CTSe ince filmlerinin Raman grafikleri	56
Şekil 36.	Cam altlık üzerinde üretilen öncül katmanın (a) yüzey, (b) 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları	57
Şekil 37.	(a) ve (b) 525 °C, (c) ve (d) 550 °C, (e) ve (f) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin üstten ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları	59
Şekil 38.	(a) ve (b) 525 °C, (c) ve (d) 550 °C, (e) ve (f) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin üstten ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları	60
Şekil 39.	(a) ve (b) 525 °C, (c) ve (d) 550 °C, (e) ve (f) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin üstten ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları.....	61
Şekil 40.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin optik geçirgenlik grafiği	62
Şekil 41.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin optik geçirgenlik grafiği	63
Şekil 42.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin optik geçirgenlik grafiği	64
Şekil 43.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin 0,7-1,4 eV aralığındaki çizilmiş $(ahv)^2-hv$ grafiği	65
Şekil 44.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin 1-2,4 eV aralığındaki çizilmiş $(ahv)^2-hv$ grafiği	66
Şekil 45.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin $(ahv)^2-hv$ grafiği	67
Şekil 46.	(a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin	

$(\alpha h\nu)^2-h\nu$ grafiği	68
Şekil 47. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait XRD grafiği	72
Şekil 48. (111) yönelimli n-Si altlığın arka (mat) yüzeyine ait XRD deseni	73
Şekil 49. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait Raman grafiği	74
Şekil 50. (a) ve (b) CTS, (c) ve (d) CTSSe, (e) ve (f) CTSe ince filmlerinin yüzey ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları	75
Şekil 51. Al/n-Si/p-CT(S,Se) diyetolarına ait (a) CTS, (b) CTSSe, (c) CTSe optik yansıma grafiği	76
Şekil 52. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait $(F(R)h\nu)^2-h\nu$ grafiği.....	77
Şekil 53. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait $I-V$ grafiği	78
Şekil 54. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait yarı logaritmik $I-V$ grafiği	79
Şekil 55. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait $dV/d\ln I-I$ grafiği.....	80
Şekil 56. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait $H(I)-I$ grafiği	81
Şekil 57. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait çift logaritmik $I-V$ grafiği	83
Şekil 58. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe yapılarına ait logaritmik $C-V$ grafiği.....	84
Şekil 59. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe yapılarına ait $1/C^2-V$ grafiği	85
Şekil 60. n-Si/p-CTS (a), n-Si/p-CTSSe (b) ve n-Si/p-CTSe (c) ince filmlerinin yüzey görüntüsü.....	87

TABLÖLAR DİZİNİ

Tablo 1.	Si ve bazı elementlere ait iş fonksiyonları	32
Tablo 2.	Öncül katmanın EDS tablosu.....	46
Tablo 3.	CTS ince filmlerinin elementel kompozisyonu	47
Tablo 4.	CTSSe ince filmlerinin elementel kompozisyonu	48
Tablo 5.	CTSe ince filmlerinin elementel kompozisyonu.....	48
Tablo 6.	Cam altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin kalınlığı.....	58
Tablo 7.	CTS, CTSSe ve CTSe numunelerine ait E_g değerleri tablosu	68
Tablo 8.	CTS, CTSSe ve CTSe numunelerine ait elektriksel özellikler	70
Tablo 9.	CTS, CTSSe ve CTSe numunelerine ait EDS tablosu	71
Tablo 10.	n-Si altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerin kalınlığı.....	74
Tablo 11.	Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem diyot yapılarına ait E_g değerleri tablosu	77
Tablo 12.	Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo yapılarına ait deneysel n , I_s , ϕ_B ve R_s değerleri.....	81
Tablo 13.	Çift logaritmik I - V grafiklerinin doğrusal bölgelerinden elde edilen eğimler	83
Tablo 14.	$1/C^2$ - V grafiğinden elde edilen diyot parametreleri	88
Tablo 15.	n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklemlerine ait V_{bi} , W ve E_{max} değerleri.....	88

SEMBOLLER ve KISALTMALAR DİZİNİ

A*	Richardson Sabiti
Ag	Gümüş
Al	Alüminyum
Au	Altın
CBD	Kimyasal Banyo Yöntemi
CTS	Cu_2SnS_3
CTSe	Cu_2SnSe_3
CTSSe	$\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$
CZTS	$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$
CIGS	CuInGaSe_2
CIS	Bakır İndiyum Selen
CdTe	Kadmiyum Tellür
Cu	Bakır
EDS	Enerji Ayırmalı Spektrometre
E_C	İletim Bantı Enerji Seviyesi
E_F	Fermi Enerjisi
E_g	Yasak Enerji Aralığı
E_v	Valans Bandı Enerji Seviyesi
eV	Elektron Volt
Ga	Galyum
HF	Hidroflorik Asit
I	Akım
I_s	Doyum Akımı
k	Dalga Sayısı
n	İdealite Faktörü
N_A	Taşıyıcı Konsantrasyonu (Akseptör)
N_D	Taşıyıcı Konsantrasyonu (Donör)
S	Kükürt
Se	Selenyum
Si	Silisyum

Sn	Kalay
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
P	Fosfor
Pt	Platin
PV	Fotovoltaik
q	Elektron Yüğü
RTP	Hızlı Termal Tavlama
R _s	Seri Direnç
Sb	Antimon
UV-VIS-NIR	Ultraviolet/Visible/Near Infrared Spectroscopy
XRD	X-Işını Difraktometresi
V	Volt (Gerilim)
V _{bi}	İç Potansiyel Engeli
V _R	Ters Beslem Potansiyeli
W	Tungsten
W _n	n-Tarafındaki Boşaltılmış Bölge Genişliği
W _p	p-Tarafındaki Boşaltılmış Bölge Genişliği
χ	Elektron Afinitesi
φ	İş Fonksiyonu
φ _B	Engel Yüksekliği
ΔE _V	Valans Bandı Tavan Enerji Seviyesi
ΔE _C	İletim Bandı Taban Enerji Seviyesi

1.GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Enerji, insanlığın yeryüzü üzerinde var oluşunu sürdürmesinin temel gereklerinden biridir. Bu nedenle günümüzde, hızla artmakta olan dünya nüfusunun beraberinde getirdiği aşırı enerji tüketimi, mevcut enerji kaynaklarına olan bağımlılığa ilişkin endişe yaratmaktadır. Bu endişeyi doğrular şekilde petrol, kömür, hidrotermal ve gaz gibi yerel enerji kaynakları hızla tükenmekte ve gün geçtikçe artmakta olan enerji talebini karşılamakta yetersiz kalmaktadır. Bunun yanı sıra fosil yakıtların kullanımının karbondioksit, metan gibi atmosfere zarar veren sera gazlarını aşırı miktarda açığa çıkarıyor oluşu küresel iklim için büyük bir tehdit oluşturmaktadır. Oldukça bilinir ve gündemde olan bir diğer enerji kaynağı ise atom çekirdeğinden elde edilen nükleer enerjidir. Nükleer enerji santrallerinde düşük maliyetli hammadde ile yüksek ölçekli enerji üretilmektedir. Nükleer enerji kaynakları ile üretilen enerji uzun yıllar saklanabiliyor olması ve sera gazı salmayan bir enerji üretim çeşidi sunuyor olması sebebi ile avantajlı gibi gözükse de olası bir reaktör arızası sonucunda insanlara ve doğaya vereceği zarar telafisi olmayan sonuçlar doğurabilmektedir. Tüm bu enerji kaynakları değerlendirildiğinde, temiz enerjilere yönelmek dünyanın yenilenemeyen kaynaklara bağımlılığının azaltılmasının mümkün olan en iyi çözümlerden biri olduğu görülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının çeşitli biçimleri arasında güneş enerjisi, modern toplumun enerji talebini karşılayabilecek en uygun seçeneği temsil etmektedir (Guo vd., 2017; Long vd., 2016). Güneş enerjisi yenilenebilir doğal bir enerji olması sebebi ile diğer tüm enerji kaynaklarının arasından sıyrılmakta ve dikkati çekmektedir. Dünya, bir saatte tükettiğimizden daha fazla güneş enerjisi almaktadır. Dünya yüzeyinin %0,16'sının %10 verimle çalışan güneş hücreleri ile kaplanmasının gezegenimizin mevcut talebinden daha fazla enerji sağlayacağı tahmin edilmektedir (Dhankhar vd., 2014). Bu enerji üretimi, güneş pili adı verilen elektronik bir cihaz kullanılarak güneş ışığının elektriğe dönüştürülmesi ile mümkün olmaktadır. Belirli malzemelerin (yarıiletken) kullanılması ile güneş ışığının doğrudan kullanılabilir hale getirilmesini sağlayan teknoloji fotovoltaik (PV) teknolojidir. PV teknoloji, fotoelektrik etki prensibine göre çalışmaktadır. Fotoelektrik etki ilk kez 1989 yılında Fransız fizikçi A. E. Becquerel tarafından

keşfedilmiştir. Becquerel, aynı elektrolitik çözelti içerisine iki elektrot daldırmıştır. Bu elektrotlardan birinin üzerine foton gönderdiğinde, iki elektrot arasında bir potansiyel meydana geldiğini gözlemlemiştir. Bu fotovoltaiik olay güneş pilleri ile ilgili çalışmaların temelini oluşturmuştur. İlk güneş enerjisi üretimi ise 1954'te Chapin, Fuller ve Pearson Bell laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir (Chapin vd., 1954).

Güneş pilleri, kimyasal malzemelerden meydana gelen, farklı iletkenlik tipine sahip (p-tipi ve n-tipi) iki yarıiletkenin bir araya gelmesi ile oluşmaktadır. Güneş pili uygulamalarında çok farklı malzemeler ile çalışmalar yapılmaktadır. Güneş pili üretiminde seçilen malzemeler cihazın verimini etkileyen en önemli parametredir. Güneş hücresinin yüksek verime sahip olabilmesi için yasak enerji aralığının 1,45 eV civarında olması gerektiği bilinmektedir. Bu enerji aralığı, soğurma katmanı olarak seçilen malzemenin güneş ışınlarını maksimum verim ile soğurabilmesi için gereklidir. Bugüne kadar yoğun çalışılmış CdTe (kadmiyum tellür), CIS(bakır indiyum selen) ve CIGS (bakır indiyum galyum selen) gibi cihazların %20'den fazla verim gösterdiği bilinmektedir. Ancak bu malzemelerin genel itibariyle toksik oluşu, nadir elementlerden oluşması ve maliyetlerinin oldukça yüksek olması sebebiyle araştırmacılar farklı yarıiletken malzemelere yönelmiştir.

Son yıllarda Cu_2SnS_3 ve Cu_2SnSe_3 yarıiletken ince filmleri, p-tipi iletkenlik, yüksek absorpsiyon katsayısı ve 0,4-1,77 eV'lik doğrudan yasak enerji aralıkları ile fotovoltaiik uygulamalar için oldukça dikkat çekmektedir (Kim ve Choi, 2018).

Bu tez çalışmasında, toksik olmayan, doğada bol bulunan, maliyeti nispeten az, $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ (CT(S,Se)) yarıiletkenlerinin iki aşamalı olarak üretilmesini içermektedir. Bu doğrultuda üretilen numunelerden en uygun parametrelere sahip malzemelerin aygıt dönüştürülmesi ve aygıt davranışlarının incelenmesi hedeflenmiştir.

Yapılan literatür araştırmasında, CT(S,Se) yarıiletkenlerine yönelik bu alanda yer alan çalışmaların henüz başlangıç seviyelerinde olması, hatta CT(S,Se) yarıiletkenleri ile üretilen aygıtların yok denecek kadar az olması bu çalışmanın gerekliliğini ve önemini göstermekte olup aynı zamanda bu çalışmanın problem durumunu oluşturmaktadır. Bu doktora tezi ile birlikte, Cu_2SnS_3 (CTS), Cu_2SnSe_3 (CTSe) ve $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ (CTSSe) yarıiletkenlerine ait aygıt özelliklerinin literatüre kazandırılması ve bu alandaki açığın giderilmesine katkı sağlanması amaçlanmıştır.

1.2. Literatür Özeti

Güneş pilleri kimyasal malzemelerden oluşan farklı iletkenlik tipine sahip iki yarıiletkenin bir araya gelmesi ile üretilmektedir. Güneş pillerinde yarıiletken olarak CdTe, CIS ve CIGS tabanlı ince film güneş pilleri 21. yy'a kadar ticari anlamda oldukça yoğun ve yaygın bir şekilde kullanılmıştır. Bununla birlikte, kadmiyum (Cd) için ağır metal kullanımına ilişkin kısıtlamalar, In (indiyum) ve Te (tellür) arzındaki sınırlamalar, pn eklem tabanlı güneş pili üretim kapasitesinde düşüş yaşanmasına sebep olmuştur. Bu düşüş beraberinde toksik olmayan, doğada bol bulunan farklı alternatif arayışlarını getirmiştir. Böylece $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) dörtlü yarıiletken bileşik gelecek vadeden adaylardan biri olarak ortaya çıkmıştır. CZTS soğurma katmanının ilk kez güneş pili uygulamalarında kullanılması 1988 yılında Ito ve Nakazawa tarafından gerçekleştirilmiştir. Üretilen ince filmlerin yasak enerji aralığı 1,45 eV olarak bildirilmiştir (Ito ve Nakazawa, 1988). Ito ve Nakazawa'nın çalışmasının ardından 2000'li yıllara kadar CZTS yarıiletkeni ile ilgili çok fazla çalışma yapılmamıştır. CZTS, p-tipi iletkenliğe ve ayarlanabilir doğrudan yasak enerji aralığına sahip (1,4 ile 1,6 eV arası), yüksek soğurma katsayısı (10^4 cm^{-1}) olan bir malzemedir (Tchognia vd., 2016). Bununla birlikte CZTS dörtlü bileşiği stokiyometri kontrolü oldukça zor bir yarıiletkendir. Güneş hücresinin performansını doğrudan etkileyen; ZnS, SnS ve CuS gibi ikincil fazlar CZTS yapısında oluşabilecek istenmeyen durumlardır (Long vd., 2016). CZTS yapısında oluşabilecek bu ikincil fazların varlığı kaçınılmaz olduğu için, daha az kimyasal elementin olduğu, bileşimin kontrol edilebildiği, üçlü Cu_2SnS_3 (CTS) yarıiletkeni, güneş pili soğurucu katmanı olarak karşımıza çıkmaktadır (Nagoya vd., 2010; Awadallah vd., 2018).

CTS ince filmlerinin fotovoltaiik özellikleri ile ilgili ilk bilimsel çalışma 1987 yılında Kuku ve Fakolujo tarafından yapılmıştır (Kuku ve Fakolujo, 1987). Bu çalışmada, 423 K (149,85 °C) ve 523 K (249,85 °C) sıcaklıklarında soda cam ve quartz cam altlıklar üzerinde vakum buharlaştırma yöntemi ile CTS ince filmler üretilmiştir. Elde edilen CTS ince filmlerin p-tipi iletkenlik gösterdiği belirlenmiştir. Üretilen ince filmlerin yasak enerji aralığını ise 1,06 eV ile 1,77 eV aralığında tespit edilmiştir. Ayrıca bu çalışmada indiyum kontak ile Schottky tipi (metal-yarıiletken) bir güneş pili üretilerek CTS ince filmlerin fotovoltaiik özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir. 300 K'de (26,85 °C) yapılan ölçümlerde idealite faktörü 3,4 olarak bulunmuştur. Bu çalışma, CTS tabanlı aygıtların

literatüre kazandırılması ve geliştirilmesi bakımından büyük önem taşımaktadır.

CT(S,Se) ince filmlerinin hazırlanması için pek çok kaplama yöntemi benimsenmiştir. Bunlar genellikle vakum bazlı veya çözelti bazlı olmak üzere iki temel kategoriye ayrılabilirler. Vakum bazlı kaplamalar genellikle buharlaştırma (Weber vd., 2009; Shi vd., 2012) veya metallerin belirli sırayla istiflenmiş halde, ikili sülfürlerinin (CuS, SnS) püskürtülmesiyle gerçekleştirilmektedir. Ancak vakum bazlı işlemler, sistem karmaşıklığı ve yüksek maliyete sahiptirler (Awadallah vd., 2018). Çözelti bazlı ince film kaplama yolları arasında sol-jel, hidroliz reaksiyonlarına dayalı bir yöntemdir. Islak bir teknik olan sol-jel, vakum gerektirmediği için basit ve ucuzdur (Zhang vd., 2014; Tanaka vd., 2007). Ayrıca düşük sıcaklıklarda ince film sentezine imkan sağlayabilmesi ve geniş yüzey alanı üzerinde sağladığı kaplama kolaylığı sayesinde tercih edilen bir yöntemdir (Sarswat vd., 2011; Park vd., 2013; Shelke vd., 2017a).

CT(S,Se) yarıiletken ince filmleri üretim parametrelerine göre monoklinik, kübik, teragonal, triklinik, orthorombik ve hegzagonal gibi farklı kristal yapılar sergileyebilmektedir (Berg vd., 2012). Farklı kristal yapıları sahip bu ince filmler farklı optik ve elektriksel özellikler taşımaktadırlar. Reddy ve Kumar (2019) tarafından sülfürleme sıcaklığının kristal yapı üzerindeki etkisini incelemek için, Cu-Sn metalik öncül katmanı üzerinde sıçratma (co-sputter) yöntemi ile 200, 300 ve 400 °C sıcaklıklarında CTS ince filmleri üretilmiştir. 400 °C’de üretilen CTS ince filminin tetragonal kristal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. 1,46 eV yasak enerji aralığına sahip bu filmlerin güneş pillerinin soğurucu katmanı olarak uygun olduğunu raporlamışlardır. (Reddy ve Kumar, 2019).

CTS ince filmleri ile ilgili bir diğer önemli çalışma Onoda ve arkadaşları tarafından yapılmıştır (Onoda vd., 2000). İnce filmler, yüksek saflıktaki Cu₂S ve SnS₂ stokiometrik birleşiminin silika tüp içerisine koyularak 10⁻³ torr basınç altında katıhal tepkime yöntemi kullanılarak üretilmiştir. Bu yöntemde silika tüp kademeli olarak 1123 K (849,85 °C) sıcaklığına çıkarılmış ve bu sıcaklıkta iki gün bekletilmiştir. Ardından sıcaklık 873 K’e (599,85 °C) düşürülerek filmler iki hafta tavllanmış ve sonrasında soğuk su ile soğutulmuştur. Ayrıntılı kristal yapı incelemesi yapılan bu çalışmada ince filmlerin monoklinik ve tetragonal kristal yapı sergiledikleri tespit edilmiştir.

Yürütülen bir başka çalışmada, 520 °C sıcaklığında farklı sülfürleme sürelerinde (1, 5, 10 ve 20 dakika) hızlı tavlama tekniği kullanılarak Cu-Sn-S metalik katmanları ile

üretilen CTS ince filmlerinin monoklinik kristal yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir (Pallavolu vd., 2020). 10 dakikadan kısa sülfürleme sıcaklığında ikincil fazların ortaya çıkabildiğinin tespit edildiği bu çalışmada, tek faz monoklinik CTS ince filmi için 10 dakika sülfürleme sıcaklığının yeterli olduğu belirlenmiştir. 520 °C’de sülfürleme ile üretilen filmlerin yasak enerji aralığı 0,92 eV olarak belirlenmiştir.

CTS ince filmleri uygun elektriksel ve optik özellikleri sebebi ile güneş pili soğurucu katmanı olarak umut verici bir adaydır. Chalapati ve arkadaşları (2016), soda-lime cam altlık üzerine Cu, Sn ve S elementlerinin birlikte buharlaştırılmasıyla ürettikleri CTS ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerini incelemiştir. 550 °C’de 10 dakikada hazırlanan filmlerin monoklinik kristal yapıda ve 0,97 eV doğrudan bant aralığına sahip olduğu tespit edilmiştir (Chalapati vd., 2016).

Bodeux ve arkadaşları (2015), RF magnetron saçtırma tekniği ile cam altlık üzerine Cu₂S ve SnS₂ hedefleri kullanarak ürettikleri CTS ince filmlerinde Cu zengini ve Cu fakiri durumların kontrolü üzerinde çalışma yapmışlardır. Bu çalışmanın sonucunda iki yönelimli tetragonal kristal yapıya sahip filmlerin yasak enerji aralığı 1,28 eV olarak belirlenmiştir (Bodeux vd., 2015). Stokiyometri kontrolü ile ilgili benzer bir çalışma ise Fernandes ve arkadaşları (2010a) tarafından yapılmıştır. Bu çalışmada yine magnetron saçtırma tekniği ile metalik Cu-Sn-S öncül katmanları oluşturulmuştur. Buna göre 350 °C’den düşük sıcaklıklarda üretilen CTS filmlerin tetragonal, 400 °C’den yüksek sıcaklıklarda üretilen CTS filmlerin ise kübik yapıda kristalleştiği tespit edilmiştir. Bu faz kaymasının yasak enerji aralığını 1,35 eV’dan 0,98 eV’a çektiği belirlenmiştir. Bunun yanısıra yüksek sülfürizasyon sıcaklıklarında meydana gelen Sn kaybının yapıda Cu zengini bir durum (Cu₃SnS₄) ortaya çıkardığı da rapor edilmiştir (Fernandes vd., 2010a).

Thiruvankadam ve arkadaşları (2018) tarafından kimyasal püskürtme yöntemi ile güneş pili soğurucu katmanı olarak kullanılan CTS ince filmi üretilmiştir. Tetragonal kristal yapıya sahip olan bu filmlerin yasak enerji aralığı 1,70 eV ve soğurma katsayısı ise 10⁵ cm⁻¹ olarak bulunmuştur. p-tipi iletkenliğe sahip CTS filmlerinin Hall katsayısı 404 cm²/V, boşluk konsantrasyonu ise 1,03×10¹⁶ cm⁻³ olarak belirlenmiştir. Bu özellikleri ile filmlerin güneş pili soğurucu katmanı olarak uygun parametrelere sahip olduğu tespit edilmiştir (Thiruvankadam vd., 2018).

Saragih ve arkadaşlarının (2016) yürüttüğü çalışmada, CTSe yarıiletken ince filminin elektriksel özelliklerini kontrol edebilmek için yapıya DC magnetron saçtırma yöntemi ile Mg ilavesi yapılmıştır. Oda sıcaklığında iki farklı hedef (Cu, Sn ve Cu-Mg,

Sn) kullanılarak Mg-x-CTSe ($x= 0,0,1,0,2,0,3$) filmleri üretilmiştir. Daha sonra Se atmosferinde 550 °C’de üretilen filmlerin yasak enerji aralıkları sırasıyla 1,19 eV, 1,18 eV, 1,19, 1,21 eV olarak tespit edilmiştir. Kübik kristal yapıya sahip Mg-x-CTSe filmlerinden $x= 0$ ve 0,1 katkı oranlarının p-tipi iletkenlik, $x= 0,2$ ve 0,3 katkı oranlarının ise n-tipi iletkenlik gösterdiği rapor edilmiştir (Saragih vd., 2016).

Kim ve arkadaşları tarafından 2018 yılında Mo kaplı cam altlık üzerine, yüksek saflıkta Cu, Sn ve Se vakum buharlaştırma tekniği ile CTSe ince filmleri üretilmiştir. Bu çalışmada altlık sıcaklığı kaplama boyunca 300 °C’de sabit tutulmuştur. 2,5 rpm döndürme hızında, 40 dakika buharlaştırma yapılmıştır. Üretilen CTSe filmlerinin XRD ve Raman analizleri sonucunda kristal yapılarının monoklinik olduğu tespit edilmiştir (Kim ve Choi, 2018).

Babu ve arkadaşlarının (2006) yürüttüğü çalışmada üç kaynaklı (Cu, Sn, Se) buharlaştırma tekniği ile 673 K’de (400 °C) soda cam altlık üzerine öncül katmanını, daha sonra 723 K’de (450 °C) 45 dakika Se atmosferinde CTSe ince filmi üretilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal analizinde monoklinik ve ortorombik kristal yapılarına rastlanmamıştır. Kristal yapı altıgen olarak nitelendirilen spharite olarak tanımlanmıştır. Cu_2SnSe_4 ince filmlerine ait iki tane doğrudan yasak enerji aralığı (0,74 eV ve 1,12 eV) tespit edilmiştir. Oda sıcaklığında yapılan ölçümlerde p-tipi iletkenliğe sahip filmlerin taşıyıcı yoğunluğu $1,85 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, taşıyıcı mobilitesi $1,79 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ olarak bulunmuştur (Babu vd., 2006).

CT(S,Se) ince filmlerinin üretimi süreçlerinde karşılaşılan en önemli problemlerden birisi bu süreçler sonucunda meydana gelen, $\text{Cu}_{2-x}\text{S}_x$, Cu_xS_y , SnS ve SnS_2 gibi ikincil (zehirli, yabancı) fazlardır. İkincil fazların varlığı üretilen cihazların performansına zarar verebilmektedir (Pejjai, 2018). İkincil fazların oluşumunda Cu/Sn oranı önemli bir parametredir. 2019 yılında ilk defa Sn/CuSn (element/alaşım) sıralı püskürtme tekniği kullanılarak CTS ince filmleri üretilmiştir (Hossain vd., 2019). Üretilen CTS ince filmlerin XRD ve Raman analizlerinden monoklinik CTS’ye ek ortorombik SnS ikincil fazı tespit edilmiştir. 0,84 ile 0,90 eV aralığında yasak enerji aralığına sahip filmlerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlenmiştir. Öncül katmanlara uygulanan sülfürleme işleminden sonra, yapıda var olan SnS ikincil fazına rağmen %0,71’lik optimum güç dönüşüm verimliliği hesaplanmıştır. Ancak 1,09’den yüksek Cu/Sn atomik oranına sahip öncül katmanları için uçucu SnS fazının ayrışması ile Sn kaybı meydana gelmektedir. Bunun sonucu olarak da ciddi mikroyapısal bozulmalar, düşük kalite ve cihaz performansında düşme gibi sıkıntılara sebep olan soğurucu katmanın ortaya çıktığı rapor

edilmiştir.

Tanaka ve arkadaşları (2020) kimyasal buharlaştırma tekniği ile iki aşamada farklı sıcaklıklarda CTS ince filmleri üretmişlerdir. Üretilen filmlerin monoklinik yapıda kristalleştiği belirlenmiştir. 530 °C’de sülfürlenerek üretilen numunelerin monoklinik CTS’ye ek SnO₂ yabancı fazlar içerdiği tespit edilmiştir. 650 °C’de sülfürlenmiş numunelerde yabancı fazlara rastlanmadığı belirtilmiştir. 575 °C’den 650 °C’ye Cu/Sn oranında artış, S/metal oranında Sn içeriğinin artmasına bağlı olarak azalma gözlenmiştir. Geçirgenlik ve yansıtma verilerinden yasak enerji aralığı değerleri 0,89 eV-0,93 eV olarak tespit edilmiştir. Yasak enerji aralığı değerlerinin literatüre kıyasla düşük olduğu belirlenmiştir. Bunun sebebinin Cu/Sn ve S/metal sitokiyometrisinden kaynaklandığı rapor edilmiştir (Tanaka, 2020).

Soğurucu katman olarak kullanılan malzemenin yasak enerji aralığı güneş hücresinin pn bağlantısının bant hizalamasını etkileyen oldukça önemli bir parametredir. Zheng ve arkadaşlarının yürüttükleri çalışmada Se ve S oranının kontrolü ile birlikte yasak enerji aralığı değeri 1,20 eV’dan 1,52 eV’a yükseltilmiştir. Vakumsuz biriktirme yöntemi ile üretilen CTSSe soğurucu katmanlarının iyi kristalleştiği ve büyük tanelere sahip, yoğun, kompakt olduğu belirlenmiştir. Çalışmada üretilen cam/Mo/CTSSe/CdS/i-ZnO/AZO/Ag güneş pilinin güç dönüşüm verimi %0,89 olarak tespit edilmiştir (Zheng vd., 2017).

Üçlü CT(S,Se) ince filmlerinin üretiminde karşılaşılan önemli sorun ise Cu, Sn, S ve Se kayıpları olduğu görülmektedir. Wang ve arkadaşlarının (2018) yapıdaki Sn kaybını önlemeye yönelik yürüttükleri çalışmada, kaybın sülfürizasyon sırasında meydana geldiği ve bu kaybın güneş pilinin faz saflığında ve morfolojisinde olumsuz etkiler ortaya çıkardığı belirlenmiştir. Sn kaybını engellemek için oksitleme olarak nitelendirdikleri düşük maliyetli bir yöntem kullanmışlardır. Ayrıca bu araştırmada sülfürizasyon sıcaklığının kristal yapı, morfoloji ve oluşan filmlerin atomik oranları üzerindeki etkisi incelenmiştir. Sn kayıplarını önlemek için en uygun sülfürleme sıcaklığının 580 °C (Cu/Sn = 1,8) olduğu tespit edilmiştir. Sülfürleme sıcaklığının 520 °C’den 580 °C’ye çıkması ile birlikte kristal yapı karışık fazdan (monoklinik ve tetragonal) tek fazlı (monoklinik) yapıya doğru kristalleşmiştir. Bu çalışmada son olarak %0,16 güç dönüşüm verimine sahip Mo/CTS/CdS/ZnO/AZO/Ag güneş pili üretilmiştir (Wang vd., 2018).

Kim ve arkadaşları (2017) ise S ve Se’nin aynı anda yapıda bulunduğu

$\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ (CTSSe) ($0 \leq x \leq 0,03$) ince filmlerini metal öncül katman üzerinde üretmişlerdir. Tavlama işlemi sırasında değişen Se miktarının CT(S,Se) ince filmlerinin ve güneş hücrelerinin özelliklerine etkisinin araştırıldığı bu çalışmada üretilen CTSSe filmlerinin monoklinik yapıya sahip olduğu, yoğun paket yüzey morfolojisine sahip olduğu belirlenmiştir. 0 mg (CTS-0), 2 mg (CTS-2) ve 6 mg (CTS-6) katılarak üretilen filmlerin yasak enerji aralığı sırasıyla 0,89 eV, 0,88 eV ve 0,86 eV olarak tespit edilmiştir. Üretilen ince filmlerden en yüksek özdirence ($11,1 \Omega\text{cm}$) ve mobiliteye ($7,59 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) sahip numunenin CTS-0 olduğu rapor edilmiştir. p-tipi iletkenliğe sahip CTS-0 numunesinin en yüksek taşıyıcı yoğunluğuna sahip (10^{17} cm^{-3}) olduğu belirlenmiştir. %2,49 güneş dönüşüm verimliliğine sahip Mo/CTS/CdS/i-ZnO/AZO/Al sıralamasına sahip güneş pilinin püskürtme tekniği ile üretilen ilk güneş pili olduğu rapor edilmiştir (Kim vd., 2017).

Literatürdeki mevcut çalışmalara bakıldığında pn heteroeklem yapılarında yasak enerji aralığının aygıt karakteristiğini yakından ilgilendirdiği açıkça görülmektedir. Bu çalışmada optik ve elektriksel karakteristiği güneş pili soğurma katmanı olarak uygun, toksik olmayan, doğada bol miktarda bulunan elementleri içeren n-Si/p-CT(S,Se) heteroekleminin üretimi gerçekleştirilmiştir. Öncül katman üretiminde maliyetinin Zhang vd. (2014) ve Tanaka vd. (2007)'nin de işaret ettiği üzere vakum gerektirmediği için düşük olması, stokiometri kontrolünün sağlanmasının kolay olması ve düşük sıcaklıkta numune üretimine uygun bir yöntem olması sebepleri ile sol-jel tekniği tercih edilmiştir. Ayrıca sülfürleme ve selenleme işlemlerinde, yapıda meydana gelebilecek ikincil fazların oluşumun engellenmesi için RTP tekniği kullanılmıştır. CT(S,Se) yarıiletkenlerinin kristal yapı ve yasak enerji aralığı gibi temel özellikleri hala tartışılmaktadır (Zhai vd., 2011). Bunun yanı sıra yapılan literatür araştırmalarında CT(S,Se) yapıları ile ilgili sağlam verilerin ortaya koyulduğu çok az çalışma olduğu tespit edilmiştir. Bu çalışma ile ilk defa farklı sıcaklık değerlerinde (525°C , 550°C ve 575°C) CTS, CTSSe ve CTSe ince filmleri aynı çalışma içerisinde üretildi. Üretilen ince filmlere yapısal, optik ve elektriksel olarak incelendi. Ayrıca bu çalışma ile literatürde mevcut olmayan Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapısı üretildi ve karakterize edildi.

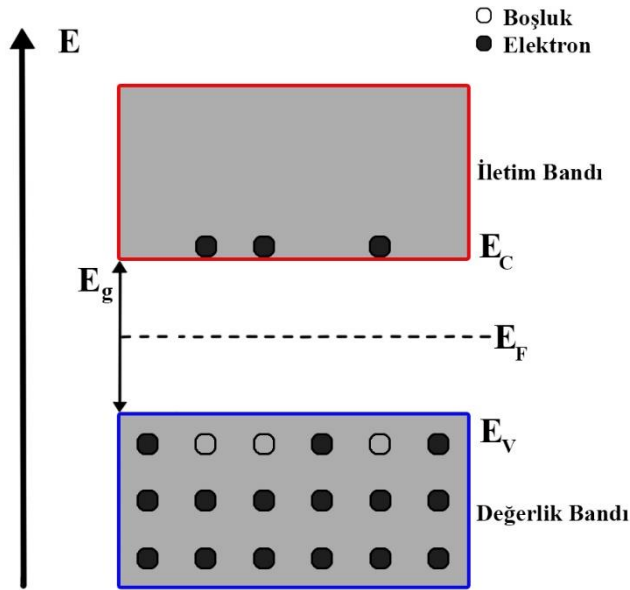
1.3. Yarıiletkenlerin Enerji-Bant Yapısı

Yarıiletkenlerin optik ve elektriksel özelliklerinin açıklanabilmesi için bant

yapısının bilinmesi önem arz etmektedir. Çünkü her kristal adeta parmak izi gibi kendine özgü bant yapısına sahiptir. Yarıiletken elektronığında geçmişten günümüze kullanılan temel elementel yarıiletkenlerden olan silisyum (Si) ve germanyum (Ge) periyodik cetvelin IV. grubunda yer alırlar. Bu elementlerin elektron konfigürasyonlarında son yörüngelerinde değerlik (valans) elektronu olarak adlandırılan dört elektronları vardır. Bu elementler son yörüngelerindeki elektronları sekize tamamlamak için en yakın komşu elementten elektron paylaşımı yaparlar. Elektron paylaşımı yaparak iki elementin atomları arasında kurulan bağa kovalent bağ adı verilir (Erol ve Balkan, 2015).

Her elektron düzeyi bir enerji seviyesini temsil etmektedir. Bir atomun pozitif yüklü çekirdeğinin etrafında dönen elektronlar ancak belirli enerji seviyelerini işgal edebilirler yani elektronların hareketi kuantizedir. Elektronlar belirli yasak enerji aralıkları ile ayrılmış bu kesikli, izinli seviyelerde hareket ederler. Pauli dışarlama ilkesine göre bu izinli seviyelere en fazla ters spinli iki elektron yerleşebilmektedir.

Birbirinden yeterince uzak atomları düşündüğümüzde elektronlar birbirinden izole durumdadır ve izinli enerji seviyelerinde bulunurlar. Örneğin 3 atomu bağ yapma mesafesine yaklaştırdığımızda en dış yörüngedeki elektrondan başlayarak etkileşim meydana gelir ve enerji düzeyleri yarılmaya uğrar. Sonsuz sayıdaki atomu bir araya getirdiğimizde ise enerji seviyeleri artık enerji bandlarına dönüşür. Yarıiletken bir malzemenin enerji-bant diyagramı Şekil 1’de verildiği gibidir.

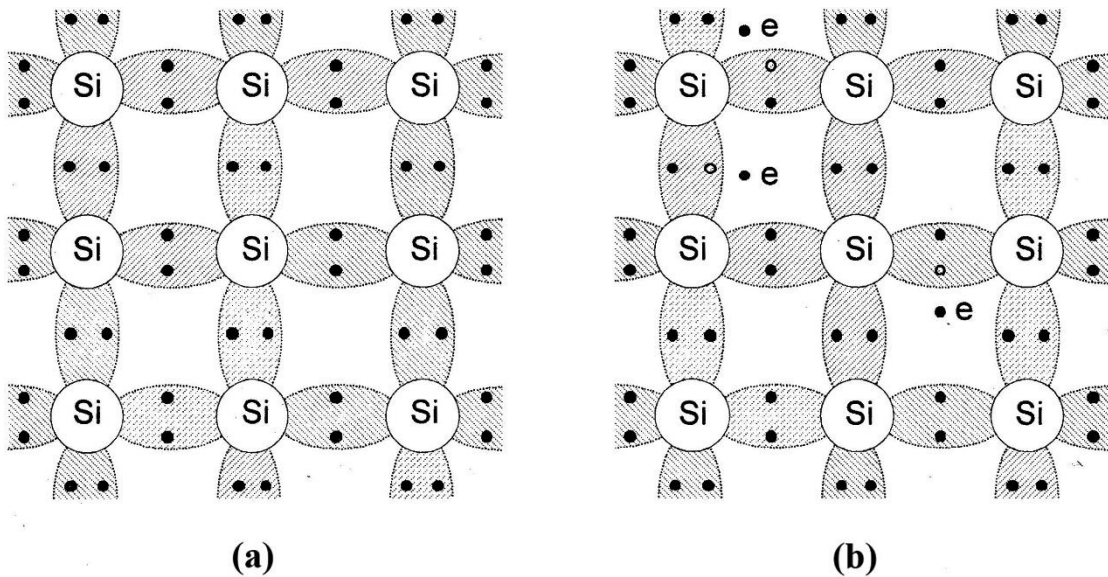


Şekil 1. Yarıiletken malzemelerin enerji-bant diyagramı

Mutlak sıfır sıcaklığında işgal edilmiş en yüksek enerji bandı değerlik (valans) bandı, en düşük işgal edilmemiş enerji bandı ise iletim bandı olarak adlandırılmaktadır. Değerlik bandının tavan enerji düzeyi ile iletim bandının taban enerji düzeyi arasındaki seviye yasak enerji aralığı (E_g) olarak ifade edilmektedir. Yarıiletken malzemelerin yasak enerji aralığı değeri, yarıiletkeni oluşturan atomların türüne ve aralarında yaptıkları bağ türüne göre 0,1 eV ile 5 eV arasında değer alabilmektedir (Cafer, 2000). Valans bandındaki elektronlar, küçük bir enerjiyle dahi iletim bandına geçebilirler. Elektronların yerinde boşluklar meydana gelir ki bunlara elektron-boşluk çifti adı verilmektedir.

1.4. Asal Yarıiletkenler

Asal (saf, temiz, özden, katkısız ve kusursuz) yarıiletkenlerin tanımını yaparken katkısız Si yarıiletkeninin yük taşıyıcılarını örnek olarak alalım. Si atomu 14 elektrona sahiptir ve periyodik cetvelin IV. grubunda yer almaktadır. Elektron dağılımını göz önüne aldığımızda ($_{14}\text{Si}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$), Si atomunun valans kabuğuna 4 elektronun ($3s^2 3p^2$) yerleştiğini anlayabiliriz. Birden fazla Si atomunun biraraya gelmesi ile birlikte Si kristali oluşur ve s kabuğundaki bir elektron p kabuğuna geçer (sp^3). Yarıiletken Si'un yapısı kübik elmas kristalinin yapısına benzemektedir. Yani her Si atomunun dört valans elektronu komşu Si atomlarının valans elektronları ile kovalent bağ ile bağlanırlar.

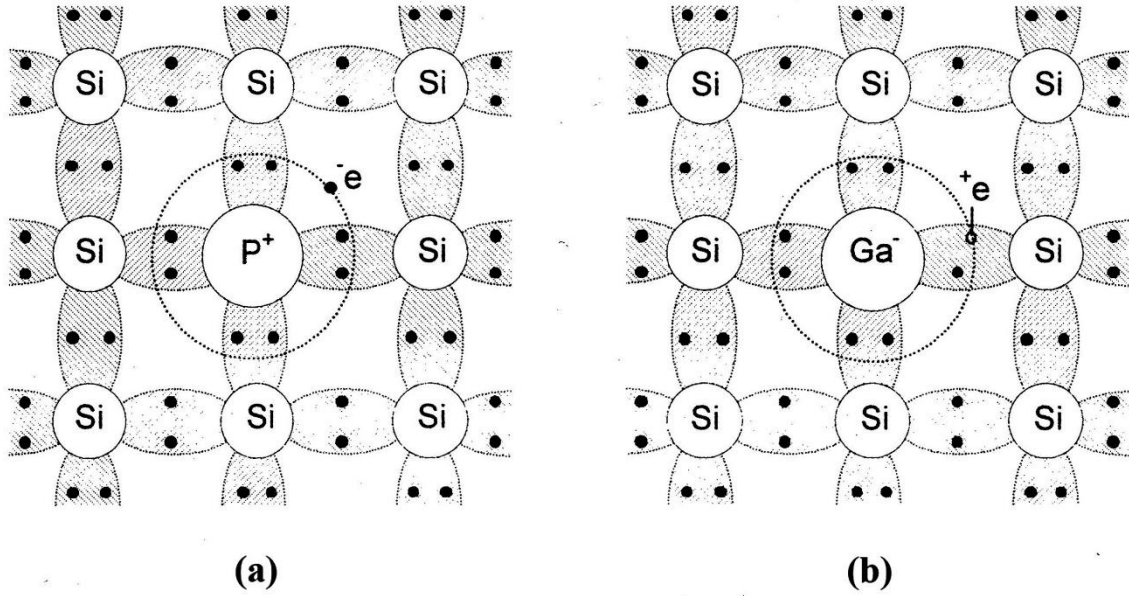


Şekil 2. Si kristalinin (a) $T=0$ K, (b) $T>0$ K'de atomlar arası bağlarının gösterimi (Cafer, 2000)

Sıcaklık 0 K'de iken bağlarda ve elektronlarda herhangi bir değişiklik söz konusu değildir. Ancak ısısal uyarımla ortaya çıkacak enerji, bazı kovalent bağlarda kopma meydana getirebilir ve kopan bağlar sonucunda elektron kristal içerisinde serbest kalabilir (Şekil 2). Bu durumda kopan elektronun yerinde pozitif yüklü bir boşluk meydana gelir. Saf yarıiletkenlerde kristal içerisinde serbest haldeki elektron ve boşluk sayısı birbirine eşittir. Mutlak sıfırda saf yarıiletkenlerde değerlik bandı elektronlar ile tam olarak doldurulmuştur. Yani iletim bandında serbest elektron bulunmamaktadır. Sıcaklığın artmasıyla birlikte değerlik bandından kopan elektronlar iletim bandına geçer ve yerinde boşluklar (delikler) oluştururlar.

1.5. Katkılı Yarıiletkenler

0 K (-273 °C) sıcaklığında tüm yarıiletkenler yalıtkan gibi davranırlar, elektrik ve ısı enerjisini iletmezler. Yani yarıiletkenlere ısı verilmelidir ki elektronlar yasak enerji aralığını aşıp iletim bandına geçsin ve iletkenliği sağlayabilsinler. Ancak bazı kristallerde yasak enerji aralığı çok büyüktür. Bu yarıiletkenlerde, elektronları harekete geçirebilmek için ısı enerjisi kullanılacaksa, çok büyük ısılar gerekebilir. Bazende bu büyük ısılar elektronları iletim bandına geçirecek enerjiye ulaşmadan maddenin yanmasına sebep olabilir. O yüzden, elementlerin kendi elektronlarının yeterli enerjiye ulaşip iletme katkı sağlayamadığı durumlarda, uygulamada yarıiletkenlerden yararlanabilmek adına genellikle katkılandırma yapılır (Akat, 2012). Katkılandırma n-tipi ve p-tipi olmak üzere iki şekilde yapılabilir.

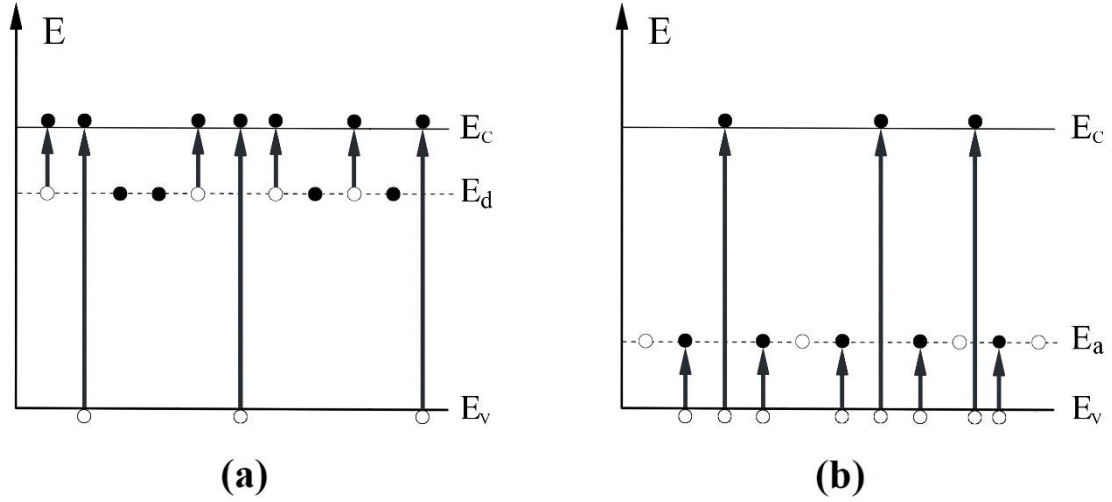


Şekil 3. Si kristalindeki donör(a), akseptör (b) katkı tipinin gösterimi (Cafer, 2000)

Saf Si yarıiletkeninin katkılandırılmasını düşünelim. Si kristalinde örgü noktalarından birine 15 elektronlu fosfor (P) atomu yerleştirildiğinde, son yörüngesinde bulunan beş elektronun ($3s^23p^3$) dördü Si ile kovalent bağ kurar (Şekil 3 (a)). Ancak komşu Si atomlarının pozitif yüklü iyonlarına zayıf bağlı P'un açıkta kalan bir elektronu sıcaklığın artmasıyla yapıda serbest hale gelebilir. P'un kristal içerisindeki bu durumundan ötürü, P atomu pozitif yüklü iyonla dönüşür. Yarıiletkende elektron veren katkı atomuna donör (verici) atom denir. İletkenliğin donör atomları ile sağlandığı yarıiletkene de n-tipi yarıiletken denir. n-tipi yarıiletkenlerde çoğunluk taşıyıcıları elektronlar ve azınlık taşıyıcılar deliklerdir (Cafer, 2000). Ayrıca bu tip katkı durumunda, iletim bandına yakın, izin verilmiş bir enerji düzeyi oluşur.

Akseptör (alıcı) tipli katkılandırmada ise çoğunluk taşıyıcılar pozitif yüklü deliklerdir. Bu sefer Si atomunun periyodik cetvelin III. grubunda bulunan galyum (Ga) elementi ile katkılandırıldığı durumu göz önüne alalım (Şekil 3 (b)). Si atomunun son yörüngesindeki eksik dört elektronu, otuz bir elektronlu Ga atomun son yörüngesinde bulunan 3 elektron ($4s^23p^1$) tamamlayamaz. Sekiz elektrona tamamlanamamış bu kovalent bağda komşu Si atomundan bir elektron geçebilir. Bunun sonucu olarak da negatif yüklü Ga iyonu oluşur ve kristalde Si bağlarıyla hareket edebilen serbest bir delik meydana gelir. Oluşan bu durum p-tipi katkıyı ifade etmektedir. Bu tür katkıda yasak bandın içinde, valans bandına daha yakın konumda izin verilmiş akseptör seviye meydana gelir.

Akseptör (Şekil 4 (a)) ve donör (Şekil 4 (b)) tipli yarıiletkenlerin enerji bant diyagramı Şekil 4’de verildi. E_v , değerlik (valans) bandını, E_c ise iletim bandını temsil etmektedir. Akseptör tipi katkının oluşturduğu enerji bant seviyesi E_a , donör tipli katkının oluşturduğu enerji bant seviyesi E_d olarak ifade edilmektedir.



Şekil 4. Donör (a), akseptör (b) tipli yarıiletkenlerin enerji bant diyagramları

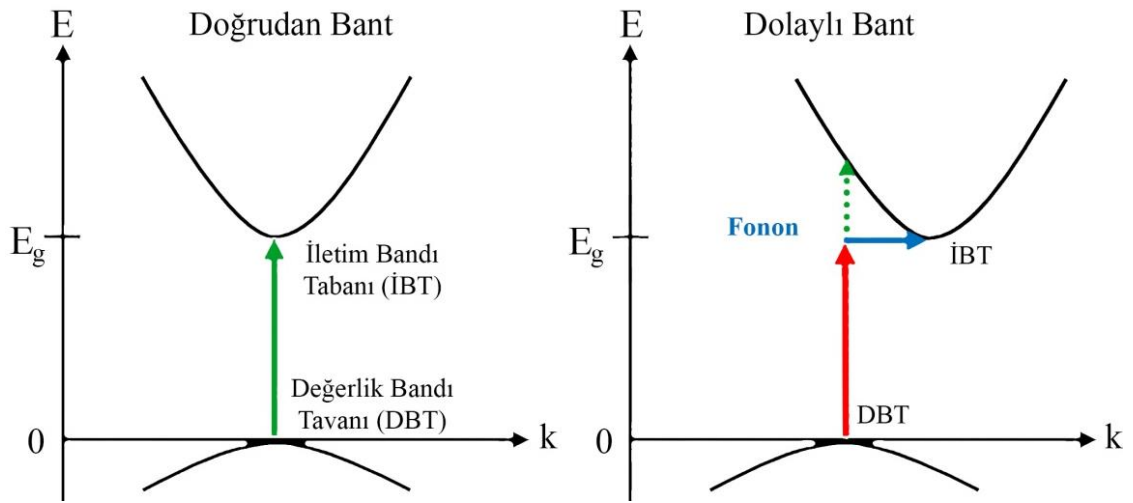
Yarıiletkenlerin bant yapısında yer alan fermi enerjisi (E_F), mutlak sıfır sıcaklığında dolu olan en üst seviyeyi temsil etmektedir. Fermi seviyesi p-tipi yarıiletkenlerde valans bandına yakın, n-tipi yarıiletkenlerde iletim bandına yakındır. Vakum seviyesi ile iletim bandı arasında kalan enerji farkı, elektron afinitesi (χ) olarak adlandırılır. Yarıiletkende bir elektronu Fermi seviyesinden vakum seviyesine çıkarabilmek için gerekli en küçük enerjiye ise iş fonksiyonu denmektedir (ϕ) (Erol ve Balkan, 2015).

1.6. Doğrudan ve Dolaylı Geçişler

Yarıiletkenler elektromanyetik ışıma maruz kaldıklarında, gelen elektromanyetik dalga ile etkileşime girmektedirler. Gelen fotonun enerjisi yarıiletkenin yasak enerji aralığından küçükse yarıiletken malzemede bulunan atomlar ile çok az etkileşime girer ve bu etkileşim esnasında elektron boşluk çifti meydana gelmez. Ancak gelen fotonun enerjisi yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığına eşit ya da daha büyük ise, foton enerjisi elektron tarafından soğurulur. Elektron soğurma esnasında kazandığı enerji ile değerlik bandından, iletim bandına geçiş yapar. Bu olay sonucunda elektron-boşluk çiftinin oluşur. Yarıiletken üzerine sürekli bir spektruma sahip elektromanyetik dalga

gönderildiğinde, soğurmanın başladığı andaki fotonun enerjisi yarıiletken malzemenin enerji bant diyagramı hakkında bize bilgi vermektedir.

Yarıiletken bir malzemede değerlik bandından koparılan bir elektronun iletim bandına geçişi dolaylı ve doğrudan olmak üzere iki farklı şekilde gerçekleşebilmektedir. Değerlik bandının tavan seviyesi ile iletim bandının taban seviyesinin aynı dalga sayısı (k) değerinde olduğu geçişler doğrudan geçişler, farklı k değerindeki geçişler ise dolaylı geçişler olarak tanımlanır (Şekil 5).



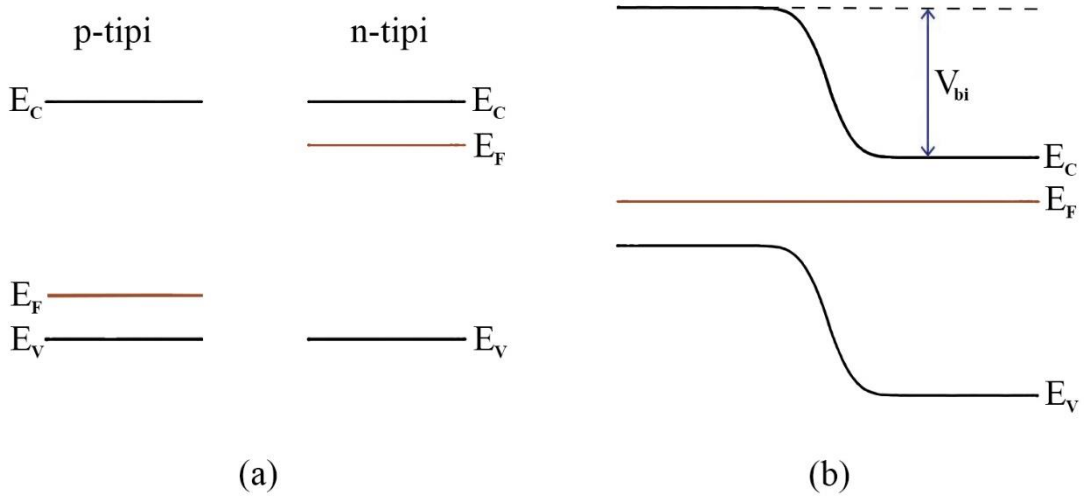
Şekil 5. Doğrudan ve dolaylı bant yapılı yarıiletkende geçişler (URL-1)

1.7. pn Eklemler

pn eklemler yarıiletken cihazların temel yapıtaşlarıdır. En temel hali ile pn ekleminin fiziksel bölümleri, p-tipi bölge, n-tipi bölge ve ikisi arasında kalan birleşim bölgesinden meydana gelmektedir. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin temastan önceki enerji-bant diyagramları Şekil 6 (a)'da verildiği gibidir.

Enerji bant yapıları birbirinden farklı iki malzeme fiziksel temas halinde olduğunda bant yapısı bağlantıdan uzak bölgelerde nispeten değişmeden kalır. Bağlantı bölgesinde ise, p-tipi taraftaki fazla boşluklar bağlantı bölgesi boyunca yayılır ve n-tipi tarafında bulunan fazla elektronlarla yeniden birleşirler. Benzer şekilde, n-tipi tarafındaki fazla elektronlar bağlantı bölgesi boyunca yayılarak, p-tipi taraftaki fazla boşluklar ile yeniden birleşirler ve geride iyon yükleri bırakırlar. Bu iyon yükleri yarıiletken içerisinde boşluk ve elektronların hareketinden meydana gelen difüzyona karşı gelen bir elektrik alan

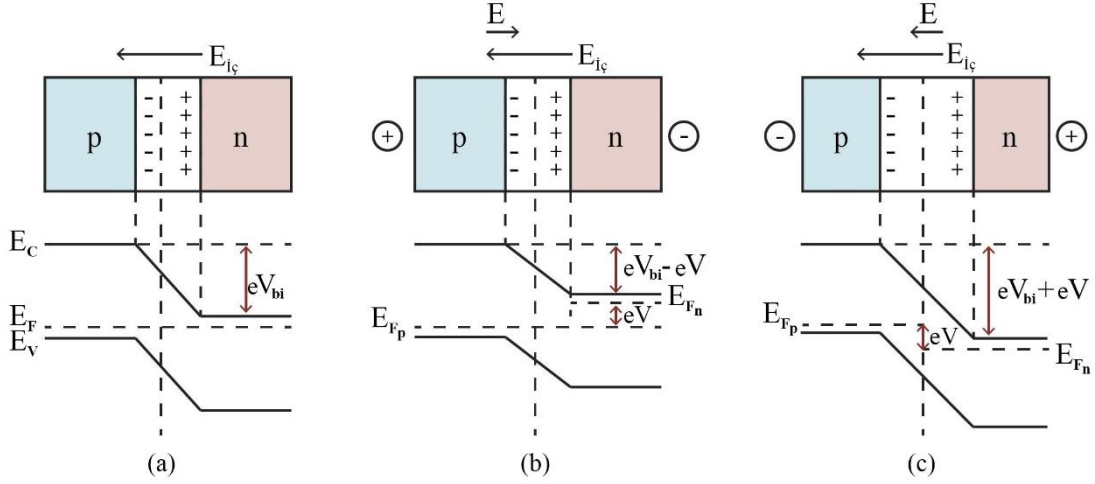
meydana getirirler. Sonuçta, iki yarıiletkenin fiziksel temas bölgesinde hareketli yük konsantrasyonunun büyük ölçüde azaldığı bir tükenme (deplasyon, uzay yükü, boşaltılmış) bölgesi meydana gelir. Tükenme bölgesindeki elektrik alanı, bağlantı boyunca yerleşik bir elektrostatik potansiyelin (V_{bi} , built-in potansiyeli) varolmasına sebep olur ve fermi enerjileri hizalandığında dengeye ulaşır. Fermi enerji seviyeleri düzgün kalırken, iletim ve valans bantlarında bükülme meydana gelir. Denge durumunda ortaya çıkan enerji bant diyagramı Şekil 6 (b)'de verildiği gibidir.



Şekil 6. p-tipi ve n-tipi yarıiletkenlerin, temastan önce (a) ve temastan sonra (b) enerji bant diyagramları

1.7.1. pn Ekleme İleri ve Geri Beslem Durumları

pn ekleme dışarıdan herhangi bir akım uygulanmadığı durumda (Şekil 7 (a)) bile difüzyon akımları ve sürüklenme mevcut olmasına rağmen net akım sıfırdır. Dışardan uygulanan bir akımla difüzyon akımı ve sürüklenme dengesi bozulur ve eklemden akım geçmeye başlar. pn ekleminde ileri ve geri beslem olarak iki farklı şekilde akım geçirilebilmektedir.



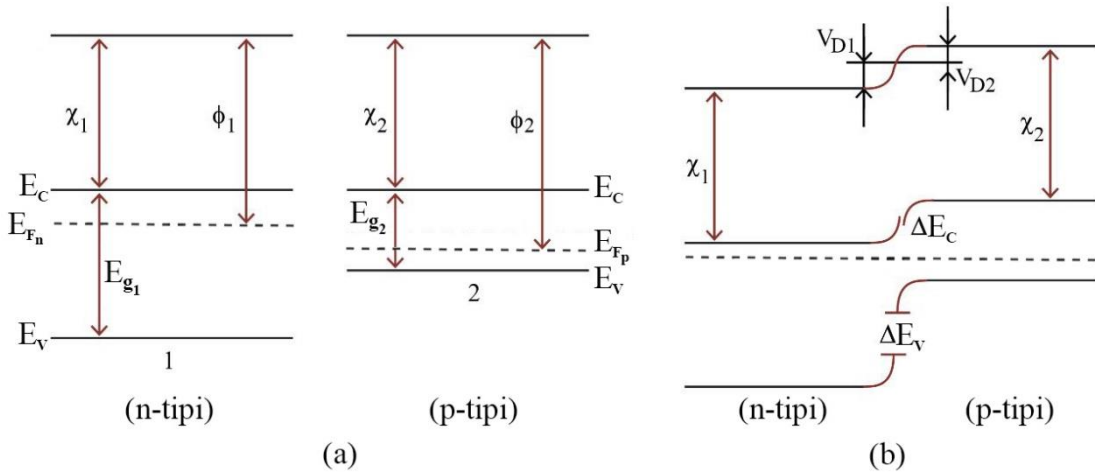
Şekil 7. pn eklemde (homoeklem) sırasıyla (a) pn eklem denge durumunda, (b) pn eklem ileri yönde akım uygulandığında (c) pn eklem ters yönde akım uygulandığında ki yük dağılımları ve enerji band diyagramları

İleri besleme durumunda (Şekil 7 (b)) p tarafına güç kaynağının pozitif ucu bağlanır. Bu halde oluşan elektrik alan pn eklemde iç elektrik alanına ters yönlü olacağından toplam elektrik alan şiddetinde (eV kadar) düşüş meydana gelecektir ($eV_{bi} - eV$). Dolayısıyla eklemde genişliği küçülecek ve çoğunluk yük taşıyıcılarının bir kısmı engeli kolaylıkla aşabilecektir. Elektrik alan iç elektrik alandan büyük olduğu durumda eklemde büyük bir akım geçecektir. İleri besleme uygulandığında, azınlık yük taşıyıcıları artmaktadır. Bu durum injeksiyon olarak ifade edilir ve n-tipi bölgeden p-tipi bölgeye elektronların, p-tipi bölgeden n-tipi bölgeye boşlukların geçişi ile açıklanmaktadır.

pn eklemde ters besleme durumunda (Şekil 7 (c)) ise güç kaynağının eksi ucu p tarafına gelecek şekilde gerilim uygulanmaktadır. İleri besleme uygulandığı durumun aksine ters besleme durumunda oluşan elektrik alan ile eklemde var olan iç elektrik alan aynı yönlü olacağından toplam elektrik alan (eV kadar) artacaktır ($eV_{bi} + eV$) ve potansiyel engeli büyüyecektir. Potansiyel engelinde artması durumunda engel genişliği artacağından azınlık taşıyıcılarının engeli aşması zorlaşacaktır. Ters besleme durumunda eklemde geçen akımın yönü n-tipi yarıiletken p-tipi yarıiletkeni tarafına doğrudur. Ters gerilimin artması durumunda ters akım ilk önce artmakta, belli bir değerden sonra sabitleşmektedir. Akımın sabitleştiği bu akım değerine doyma akımı (I_s) denilmektedir (Cafer, 2010).

1.7.2. Heteroeklemler

Aynı yasak enerji aralığına sahip yarıiletken malzemelerin biraraya gelmesi ile oluşan eklemler homoecklem, farklı türdeki yarıiletken malzemelerin biraraya gelmesi ile oluşan eklemler ise heteroeklem olarak adlandırılır. Eklemin her iki tarafındaki katkıının aynı olduğu heteroeklemler izotip, farklı katkı tiplerine sahip eklemler ise anizotiptir (Neamen, 2012).



Şekil 8. pn heteroeklemin temastan önce (a) ve sonra (b) enerji bant diyagramları (Cafer, 2000)

Şekil 8, iki farklı kimyasal yapıya sahip pn (heteroeklem) eklemin temas etmeden önce (a) ve sonraki (b) bant diyagramlarını göstermektedir. Şekil 8’de yer alan E_{g1} ve E_{g2} , n-tipi ve p-tipi malzemenin yasak enerji aralığını ifade etmektedir. χ_1 ve χ_2 elektron afinitesi (alınanlığı) olup elektronu iletim bandından vakum seviyesine çıkarmak için gerekli olan enerji olarak ifade edilmektedir. ϕ_1 ve ϕ_2 ise termodinamik iş fonksiyonudur. Şekilde görüldüğü gibi ikinci yarıiletkenin termodinamik iş fonksiyonu birinci yarıiletkeninkinden büyüktür. Bu durumda yarıiletkenler temas ettirildiğinde elektronlar birinci yarıiletkenden ikinciye doğru geçebilirler. Sonuçta eklemin temas bölgesinde bir difüzyon potansiyeli (V_D) meydana gelmektedir (denklem 1).

$$V_D = V_{D1} + V_{D2} = \left(\frac{1}{e}\right)(\phi_2 - \phi_1) \quad (1)$$

Temas durumunda Fermi seviyeleri aynı hizaya gelir. Yasak bant aralıklarının farklı olması nedeniyle, valans bandının tavanında (ΔE_V) ve iletim bandının tabanında (ΔE_C) kesinti meydana gelmektedir. Bu kesintileri ifade eden eşitlikler denklem 2 ve denklem 3 aşağıdaki gibidir.

$$\Delta E_C = \chi_2 - \chi_1 \quad (2)$$

$$\Delta E_V = E_{g1} - E_{g2} - \Delta E_C \quad (3)$$

Homoeklemde elektron ve boşlukların karşılaştığı engel yükseklikleri aynıdır. Ancak heteroeklemde bunun aksine elektron ve boşluklar tarafından görülen engel yükseklikleri farklıdır. Dolayısıyla pn heteroeklemlerde Schottky diyota benzer şekilde tek tip taşıyıcı katkısı baskındır. Bunun yanı sıra bir heteroeklemin iletkenlik ve valans bant kenarı metal-yarıiletken (Schottky diyot) kontağına benzerdir (Neamen, 2012). Metal-yarıiletkenlerde olduğu gibi bir heteroeklemin akım-voltaj karakteristiği, engel üzerinden taşıyıcıların termiyonik emisyonu ile türetilir. Böylece,

$$J = A^* T^2 \exp\left(\frac{E_w}{kT}\right) \quad (4)$$

denklemini yazılabilir. Denklem 4’de yer alan E_w etkin engel yüksekliği, T Kelvin cinsinden sıcaklık, k Boltzman sabiti ve A^* Richardson sabitidir. Denklem 4 yorumlandığında, pn homoeklemi ve Schottky diyotta olduğu gibi bir heteroeklemde, engel yüksekliği eklem üzerine uygulanan potansiyel ile artabilir ya da azalabilir durumdadır. Bununla beraber heteroeklem akım-voltaj karakteristiklerine, tünelleme ve difüzyon etkilerini eklemekte fayda vardır. Heteroeklemler için I-V bağıntılarının türetilmesi karmaşık olmasına rağmen genel şekli ile Schottky diyotunkine benzerdir ve genellikle taşıyıcının bir tipi ile baskındır.

Bir pn eklemının en temel kullanımı diyot olarak bilinen doğrultucu devre elemanıdır. Diyot, bir yöndeki akıma karşı direnirken, diğer yöndeki akıma izin vermek için akım-voltaj (I - V) karakteristiklerini kullanır. p-tipi tarafa uygulanan pozitif voltaj ile çoğunluk taşıyıcılar için potansiyel bariyer azaltılır ve difüzyon akımı üssel olarak artar. Böylece ideal diyot denklemi meydana gelir (denklem 5);

$$I = I_s \left[\exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] \quad (5)$$

Denklem 5’de T Kelvin cinsinden sıcaklık, k Boltzman sabiti, n ideallik çarpanı ve I_s doyum akımıdır. Doyum akımı aşağıdaki ifade ile verilir:

$$I_s = AA^*T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_B}{kT}\right) \quad (6)$$

Denklem 6’da A , diyot yüzeyinin kesit alanı, A^* , Richardson sabiti ve ϕ_B engel yüksekliğidir. İdeal bir diyot için, p-tipi tarafa uygulanan negatif voltaj, potansiyel engelini artırmasına neden olur. Bu durumda difüzyon akımı ihmal edilebilir hale gelir.

1.7.3. Heteroeklemlerde Arınmış Bölge Kapasitansı

Heteroeklemlerde arınmış bölgeler zıt yüke sahip oldukları için kapasitör olarak görev yapabilmektedirler.

Voltajın bir fonksiyonu olarak aygıt kapasitansı ölçümleri, kullanılan en yaygın karakterizasyon tekniklerinden biridir. Ters beslem altındaki diyot için tükenme bölgesinin genişliği uygulanan voltajın bir fonksiyonu olduğundan, kapasitif değişiklikleri ölçerek pn eklem diyotunu karakterize etmek mümkündür. Aslında kapasitans-voltaj (C - V) ölçümlerinin asıl amacı, kapasitans değişikliğini ölçerek tükenme bölgesi kenarındaki etkin taşıyıcı yoğunluklarını belirlemektir.

Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak kapasitans hesaplamaları, Mott-Schottky (M - S) ($1/C^2$ - V) grafiği kullanılarak elde edilir (Shelke vd., 2017a). Kapasitans ölçümlerinden, boşaltılmış bölge genişliği (W), donör seviyesindeki yük taşıyıcılarının konsantrasyonu (N_D) ve V_{bi} gibi önemli bilgiler sağlanmaktadır. Built-in potansiyeli (V_{bi}), Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapısının yük aktarım sürecini açıklamada önemli bir faktördür. V_{bi} , $1/C^2$ - V grafiğinin düz bölgesine çizilen eğrinin voltaj eksenini kestiği nokta ile belirlenmektedir.

Kapasitans genel haliyle,

$$C = \left| \frac{dQ}{dV} \right| \quad (7)$$

ifadesi ile tanımlanır. Bir pn eklemde eklem kapasitansını belirleyebilmek için boşaltılmış bölgedeki yük miktarları bilinmelidir.

$$|Q| = qAW_nN_D = qAW_pN_A \quad (8)$$

p ve n tarafındaki boşaltılmış bölgelerdeki yük denklem 8’de olduğu gibi ifade edilmektedir. W_n ve W_p ise,

$$W_n = \frac{N_A}{N_A+N_D} W \quad (9)$$

ve

$$W_p = \frac{N_D}{N_A+N_D} W \quad (10)$$

şeklinde ifade edilmektedir. $1/C^2$ - V grafiğinden ayrıca boşaltılmış bölge genişliği, W hesaplanabilmektedir. Toplam boşaltılmış bölge genişliği,

$$W = \left[\frac{2\varepsilon_n\varepsilon_p(N_D+N_A)^2V_{bi}}{qN_D+N_A(\varepsilon_nN_D+\varepsilon_pN_A)} \right]^{1/2} \quad (11)$$

ile verilmektedir. Burada ε dielektrik sabiti, N taşıyıcı yoğunluğu ifadeleridir. Ekleme uygulanan potansiyel ve boşaltılmış bölge genişliğinde meydana gelen değişim eklem kapasitansını (C) vermektedir. pn heteroeklemi için,

$$C = \left(\frac{qN_DN_A\varepsilon_n\varepsilon_p}{2(\varepsilon_nN_D+\varepsilon_pN_A)(V_{bi}+V_R)} \right)^{1/2} (F/cm^2) \quad (12)$$

ifadesine ulaşılmaktadır. V_R ters beslem potansiyelinin büyüklüğüdür.

Taşıyıcı veya katkı konsantrasyonu yarıiletken aygıtlar için oldukça önemlidir. Aslında taşıyıcı konsantrasyonu öz direnç ile alakalı olmasına rağmen, öz direnç ölçümlerinden elde edilemez. Taşıyıcı konsantrasyonunun belirlenmesinde yaygın olarak kullanılan method kapasitans-voltaj ölçümleridir. C - V ölçümlerinden elde edilen sonuçlar

ile $1/C^2$ - V grafiği çizilmektedir.

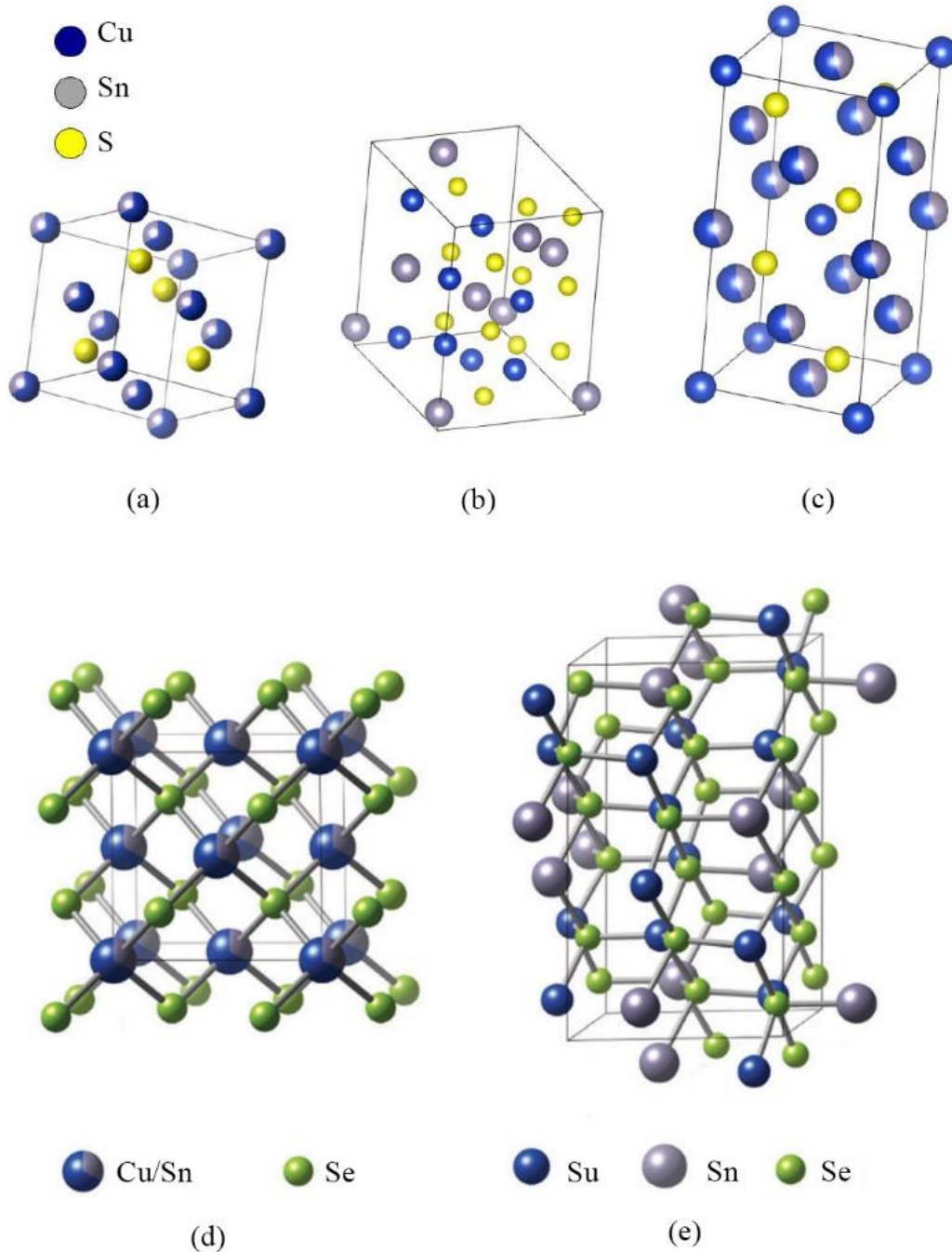
Katkılama profil teorisi, bir tarafın diğer tarafa oranla daha yüksek oranda katkılı olduğu asimetrik pn bağlantılar için geçerlidir. Mesela p-tarafı daha fazla katkılı ise p^+n , n-tarafı daha fazla katkılı ise n^+p şeklinde gösterilir. Bu tarz durumlarda, fazla katkılı taraf, az katkılı tarafa oranla 100 veya daha fazla katkılı ise hesaplamalar yaparken bazı ihmaller yapılabilir (Schroder, 1990).

1.8. Cu-Sn-S (Se) Yapısına Genel Bakış

Cu-Sn-S(Se)'in kaydedilmiş farklı pek çok fazı mevcuttur. Fiechter ve arkadaşları bu üçlü yapının bulunabileceği fazları araştırmış ve 18 farklı fazı bulup literatüre kazandırmışlardır (Fiechter vd., 2003). Farklı fazları gruplandırabilmek için Cu'nın aldığı değerlik elektronları kullanılmaktadır. Cu'nın +1 değerlik alması durumunda Cu_4SnS_4 ve Cu_2SnS_3 fazları oluşurken +2 değerlik alması durumunda ise Cu_4SnS_6 fazı meydana gelmektedir. +1/+2 değerlik alması durumunda ise Cu_3SnS_4 fazı oluşmaktadır. Tüm bu fazların içinde güneş pili soğurucu katmanı olarak en iyi parametreleri veren Cu'nın +1 değerlik alması durumunda oluşan Cu_2SnS_3 fazının olduğu tespit edilmiştir (Zawadzki vd., 2013). Cu-Sn-S sistemindeki bileşikler için önerilen ana uygulamalar fotovoltaiik soğurucular ve termoelektrik malzemelerdir. Cu-Sn-S(Se) (CT(S,Se)) yarıiletkenleri p-tipi iletkenliğe ve 0,8-1,5 eV civarında yasak enerji aralığına sahiptirler (Kuku vd., 1987; Tiwari vd., 2013; Umehara vd., 2013).

1.2 başlığında da ayrıntılı şekilde verildiği gibi CT(S,Se) yarıiletken ince filmleri üretim yöntemine, üretim sıcaklığına göre farklı kristal yapılarda oluşabilmektedir. CTS ve CTSe yarıiletkenlerine ait bazı kristal yapılar Şekil 9'da verildi.

Kristal yapı farklılaştıkça iletkenlik tipi, taşıyıcı yoğunluğu, yasak enerji aralığı, Hall katsayısı gibi parametreleri de değişebilmektedir. Güneş pili soğurucu katmanı olarak yaygın bir şekilde kullanılan CT(S,Se) yapısı için bu parametreler oldukça önemlidir.



Şekil 9. CTS yarıiletkenine ait kübik (a), monoklinik (b), tetragonal (c) (Baranowski vd., 2016) ve CTSe yarıiletkenine ait kübik (d), monoklinik (e) (Siyar vd., 2018) kristal yapıları

Bunların yanında, düşük sıcaklıklarda üretilen filmlerde küçük tane boyutu ve ciddi yüzey pürüzlülüğü tespit edilmiştir. Yüksek üretim sıcaklıklarında (400-600 °C) ise yoğun ve büyük tanelerin varlığı belirlenmiştir. Tane boyutlarının yapısı film kalınlığını belirleme üzerinde önemli bir parametredir. Büyük taneye sahip filmlerin kalınlığının (>

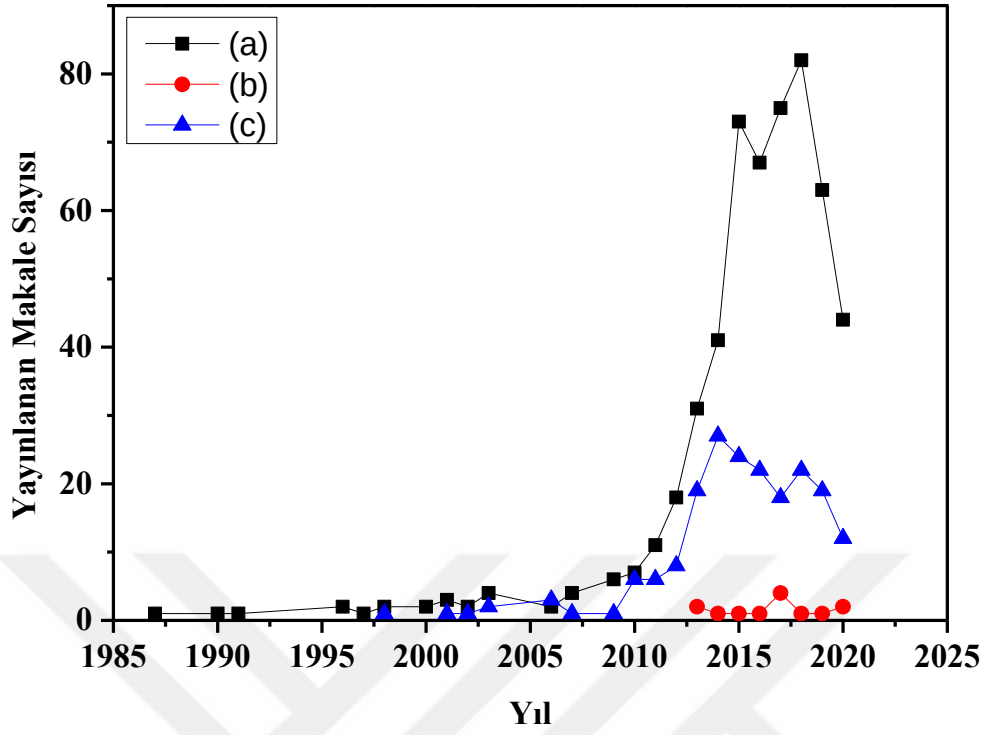
500 nm) fotovoltaiik aygıt yapısının verimliliği üzerindeki olumlu etkisi daha önceki çalışmalarda bildirilmiştir (Fernandes vd., 2010a).

Zhai ve arkadaşlarının 2011 yılında yapmış oldukları teorik bir çalışmada, bu kristal çeşitliliğin, katyon katmanı üzerinde meydana gelen açısal farklılıklarından meydana geldiğini ileri sürmüşlerdir (Zhai vd., 2011).

Cu/Sn yapısındaki bozukluk ile kübik bir CTS yapısının, bunun yanısıra kısmi düzenli bir durumda tetragonal ve düzenli durumda da monoklinik yapıların oluşmasının muhtemel olduğu belirlenmiştir (Zhai vd., 2011). Metalik hegzagonal CTS yapısı Wu ve arkadaşları tarafından rapor edildiyse de hegzagonal yapı bir daha rapor edilmemiştir (Wu vd., 2007). Triklirik CTS ile yapılan bazı yayınlarda, X-ışını kırınımı desenlerinin monoklinik faz ile benzer olduğunu ancak bunların ayrımlarının nasıl olacağı konusunda bilgi verilmemiştir (Avellaneda vd., 2010; Li vd., 2016a).

Yapılan literatür araştırmalarında, CTS ince filminin elektriksel iletkenliği 0,004-80 S/cm gibi çok geniş bir skalada değerler aldığı belirlendi (Fernandes vd., 2010b; Su vd., 2012; Mathews vd., 2013; Tiwari, vd., 2014a). Bu geniş skala, Cu₄SnS₄ ve Cu₂S gibi safsızlıkların yapıdaki varlığı, çeşitli işlem aşamalarında yapıya karışan dış safsızlıklar ve farklı sentez koşullarından kaynaklanan içsel kusurlardan kaynaklanabileceği düşünülebilir. CT(S,Se) yapıları çoğunlukla p-tipi iletkenlikte ve 10¹⁷-10²⁰ cm⁻³ taşıyıcı yoğunluğuna sahip olduğu belirlenmiştir.

CTS, CTSSe ve CTSe ince filmlerinin yıllara göre yayınlanmış makale sayıları sırasıyla Şekil 10 (a), (b) ve (c)'de verildi. Şekil 10 incelendiğinde, en çok makalenin CTS ince filmi ile yayınlandığını görülmektedir. 1987 yılında CTS yarıiletkeni ile ilgili yapılan ilk yayının ardından 2010 yılına kadar çok az çalışma yapılmıştır. Bunun yanısıra CTSe ve CTSSe yarıiletkenleri ile ilgili çalışmaların henüz çok yeni olduğu, yayınlanmış makale sayılarının az olduğu dikkat çekmektedir.



Şekil 10. CTS (a), CTSSe (b) ve CTSe (c) yarıiletken ince filmlerinin yıllara göre yayınlanan makale sayıları

2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

Bu doktora tez çalışmasında iki farklı altlık malzemesi tercih edildi. İlk olarak cam altlık kullanıldı. İki aşamalı olarak üretilen $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ (CT(S,Se)) yapılarının öncül (precursor) katmanı (Cu_2Sn) sol-jel yöntemi kullanılarak elde edildi. İkinci aşama olan sülfürleme ve selenleme ise hızlı termal tavlama (RTP, Rapid Thermal Processing) yöntemi kullanılarak yapıldı. En uygun üretim sıcaklığını belirleyebilmek için cam altlık üzerinde, 525 °C, 550 °C ve 575 °C olmak üzere üç farklı sıcaklık değerinde sülfürleme ve selenleme yapıldı. Cam altlık üzerine üretilen numunelerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenerek en uygun üretim parametreleri belirlendi. Elektriksel ölçüm sonuçlarından, CT(S,Se) yapılarının p-tipi iletkenliğe sahip olduğu tespit edildiği için heteroeklem yapısı için gerekli olan n-tipi malzeme olarak (111) yönelimine sahip n-tipi silisyum (n-Si) tercih edildi. İlk olarak n-Si altlıklar aşındırıldı (etching) ve öncül katman üretimi için sol-jel yöntemi kullanıldı. Daha sonra heteroeklem yapısını oluşturabilmek için arka (parlak) yüzeye termal buharlaştırma yöntemiyle alüminyum (Al) kontak yapıldı. 550 °C’de hızlı termal tavlama yöntemi kullanılarak sülfürleme ve selenleme işlemleri gerçekleştirildi. n-Si altlıklar üzerinde hazırlanan CT(S,Se) ince filmlerinin yapısal ve optik özellikleri incelendi. Elektriksel ölçümler için CT(S,Se) ince filmlerinin üzerine mekanik temas yöntemi ile Mo kontak yapıldı.

CTSSe ince filmlerinin üretilmesi aşamasında kullanılan kimyasal malzemeler, aletler ve cihazlar ayrıntılı bir şekilde bu bölümde açıklandı. Ayrıca üretilen ince filmlerin ve aygıtların yapısal, optik ve elektriksel özelliklerinin incelenmesinde kullanılan cihazlar özellikleri ile tanıtıldı.

2.1. Cam Altlık Üzerinde p-CT(S,Se) Yapısının Üretimi

2.1.1. Cam Altlıkların Temizlenmesi

Bu tez çalışmasının ilk adımında altlık malzemesi olarak cam (mikroskop lamı) tercih edildi. Cam altlık üzerinde Cu_2Sn öncül katmanları oluşturulmadan önce temizleme işlemi gerçekleştirildi. Yaklaşık $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilen cam altlıklar saf su ve alkol ile yıkanarak üzerindeki kirliliklerden arındırıldı.

2.1.2. Sol-jel Solüsyonun Hazırlanması

Sol-jel solüsyonu hazırlanması için 0,0715 g bakır asetat (copper (II) acetate, $\text{Cu}_2(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$, %98, Aldrich) ve 0,0518 g kalay klorür (tin II chloride dihydrate, $\text{Cl}_2\text{Sn}\times 2\text{H}_2\text{O}$, %98, Alfa Aesar) tuzları 10 ml'lik 2-methoxyethanol ($\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, %99, Alfa-Aesar) içerisinde karıştırıldı.

Metal tuzlarının stabil hale gelebilmesi ve sol-jel solüsyonunun altlıklara yapışmasına yardımcı olmak için çözeltiye 1 ml triethanolamine ($(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$, %98, Merck) ilave edildi. Hazırlanan bu Cu_2Sn sol-jel çözeltisinin homojen karışabilmesi ve jel yapısının oluşabilmesi için içerisine manyetik balık atılarak, bir saat 80°C , 270 rpm döndürme hızında ısıtıcılı manyetik karıştırıcıda bekletildi (Şekil 11). Hazırlanan koyu mavi (lacivert) sol-jel solüsyonu oda sıcaklığına kadar soğutuldu.



Şekil 11. Sol-jel çözeltisinin ısıtıcılı manyetik karıştırıcıdaki görüntüsü

2.1.3. Öncül Katmanın Kaplanması

Cam altlıkların sol-jel kaplama işlemi Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fizik Bölümü, Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Sol-jel çözeltisi bir

beherin içine koyularak dikey fırının alt kısmına yerleştirildi (Şekil 12).



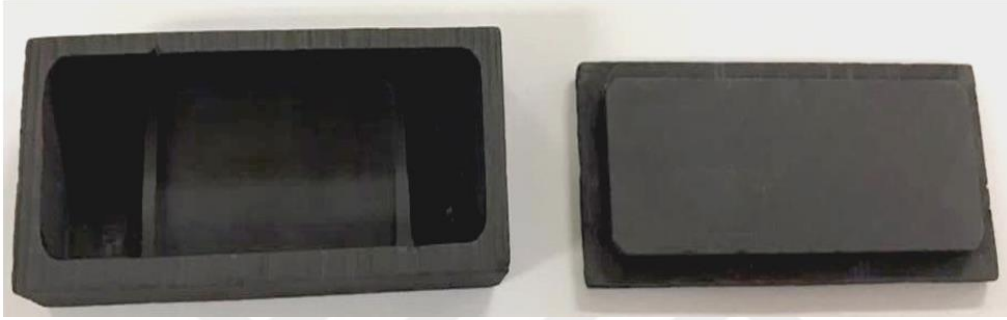
Şekil 12. Dikey Fırın

Bu tez çalışmasında öncül katman kaplanması için tercih edilen sol-jel yöntemi, döndürmeli kaplama, daldırmalı kaplama, püskürtmeli kaplama gibi farklı yöntemlerle uygulanabilmektedir. Cam altlık üzerinde oluşturulan öncül katman kaplanması daldırmalı kaplama yöntemi ile gerçekleştirildi.

Üç kademeli dikey fırının üç kademesinin de sıcaklığı 250 °C'ye ayarlandı. Öncül katman ile kaplanacak olan cam altlık, motor yardımı ile aşağı-yukarı hareket edebilen düzeneğe bağlı ipin (CrNi tel) uç kısmına yerleştirildi. Ucundaki cam malzeme solüsyona daldırılarak motor yardımı ile dikey fırının içinden yukarı doğru çekildi. Düzeneğin yukarı kısmına çıkan altlık tekrar aşağı indi ve solüsyona batırıldı. Bu işlem on beş kez tekrarlandı. Bu esnada altlık hem solüsyona batırıldı hem de ısıtılarak uygulanarak Cu_2Sn yapısının oluşması sağlandı. Hazırlanan Cu_2Sn yapısının EDS ölçümleri yapılarak uygun stokiyometri (Cu, %65,70; Sn, %34,30) elde edildi. Öncül katman üretiminden sonra sülfürleme ve selenleme işlemleri gerçekleştirildi.

2.1.4. RTP Fırını ile Sülfürleme ve Selenleme Yapılması

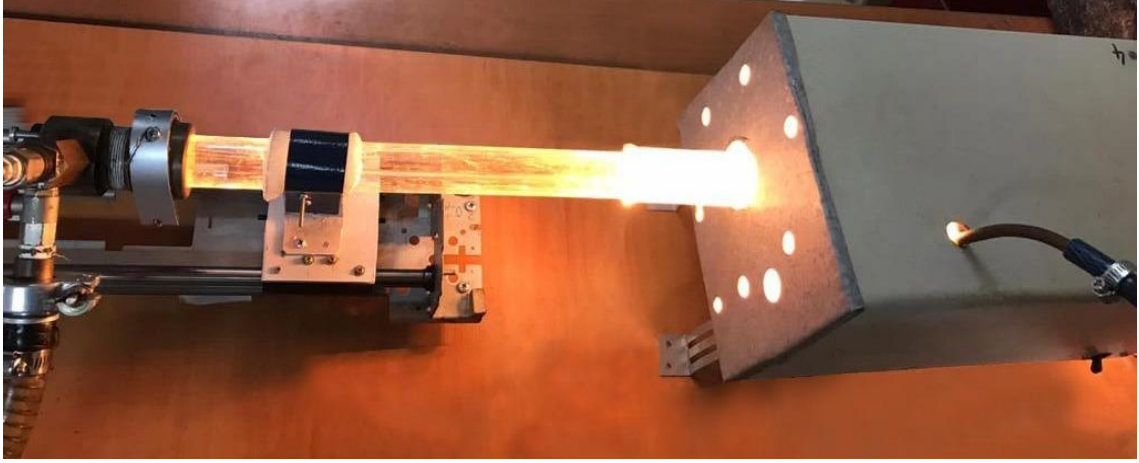
Cam altık üzerine sol-jel yöntemi ile kaplanan Cu_2Sn öncül katmanlarının hazırlanmasının ardından numuneler sülfürleme ve selenleme işlemine tabi tutuldu. Bu işlemi sırasında kapaklı grafit pota kullanıldı (Şekil 13). Grafit potanın kapaklı kullanılmasıdaki amaç, kükürtün ve selenin yüksek buhar basıncına sahip olması ve kaplama aşamasında uçup gitmelerini engellenmeye çalışılmasıdır.



Şekil 13. Grafit pota

CTS, CTSSe ve CTSe yapılarının oluşabilmesi için öncül katman kapaklı grafit potanın orta kısmına yerleştirildi.

Öncül katmanın kenarlarında yer alan bölmelere ise CTS yapısı için 50 mg sülfür (S) tozu (%99,5, Fisher Scientific), CTSSe yapısı için 40 mg S ve 6 mg selen (Se) tozları, CTSe yapısı için 20 mg Se tozu (%99, Alfa Aesar) koyuldu. Potanın ağzı kapatıldı ve quartz tüp içerisine yerleştirildi. Sülfürleme işlemi sırasında numunelerde oluşabilecek kirlenmenin önüne geçebilmek için quartz tüp içerisi vakuma alındı ve içerisine 3 atm basınçlık Argon (Ar) (%95 Ar-%5 Hidrojen (H)) gazı dolduruldu. Sülfürleme ve selenleme işlemlerinin sonuna kadar quartz tüp Ar gazı ile beslendi. Quartz tüp RTP fırının içerisine itildi (Şekil 14). Hedef sıcaklığa saniyede 5 °C ile çıkıldı. Hedef sıcaklığa ulaşıldıktan sonra 5 dakika beklendi ve fırın kapatıldı. Oda sıcaklığına kadar beklendikten sonra filmler quartz tüpten çıkarıldı. Sülfürleme ve selenleme işlemleri 525, 550 ve 575 °C olmak üzere üç farklı sıcaklıkta gerçekleştirildi.



Şekil 14. Sülfürleme ve selenleme işlemlerinde kullanılan RTP fırını

Cam altlık üzerinde üretilen CTS, CTS_{Se} ve CTSe filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel ölçümleri yapılarak aygıt üretimi için en uygun parametreler belirlendi.

2.2. n-Si Altlık Üzerinde p-CT(S,Se) Yapısının Üretimi ve Aygıta Dönüştürülmesi

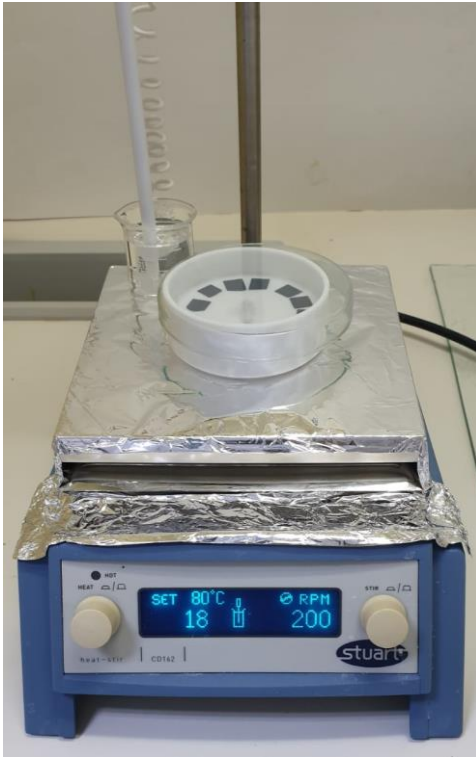
Cam altlıkların üzerine üretilen Cu₂Sn(S,Se)₃ ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik analizlerinin tamamlanmasının ardından aygıt üretim sıcaklığı olarak 550 °C belirlendi. Elektriksel ölçüm sonuçlarından, cam altlık üzerine üretilen tüm numunelerin taşıyıcı tipinin p-tipi olduğu belirlendi. Altlık malzemesi olarak (111) yönelimli n-tipi Si (nanografi, 1-10 Ω cm; N_c=1,5×10¹⁶ elektron/cm³; Coating-Crystal technology, Inc.) tercih edildi. n-Si altlıklar yaklaşık 1×1 cm² boyutlarında kesildi.

2.2.1. n-Si Altlıkların Aşındırılması (Etching)

Yapılan ön çalışmalarda sol-jel solüsyonunun Si'un hem ön (parlak) hem de arka (mat) yüzeylerine tutunmadığı tespit edildi. Sol-jel solüsyonunun yüzeye tutunmasını sağlayabilmek ve yüzeylerde olabilecek kirliliklerin ve oksit tabakasının uzaklaştırılması için aşındırma işlemi yapıldı. Aşındırma işleminden sonra sol-jel solüsyonunun sadece arka yüzeye tutunduğu belirlendi. Bu nedenle öncül katmanlar Si'un arka yüzeyinde hazırlandı.

Aşındırma işlemi için kullanılan hidroflorik asit (HF, %40, Sigma-Aldrich), cam yüzeylerde tahribata sebep olduğu için, teflon kap tercih edildi. Teflon kaba 20 ml HF

asit ve 60 ml ultra saf su koyuldu. Homojen karışması için kap içerisine manyetik balık atıldı ve teflon kap Stuart marka CD162 model ısıtıcılı manyetik karıştırıcının üzerine yerleştirildi. Isıtıcılı manyetik karıştırıcının sıcaklığını kontrol edebilmek için üzerine içi su dolu bir beher ve beherin içerisine de sıcaklığı ölçebilecek thermocouple (sıcaklık ölçer) yerleştirildi (Şekil 15). Sıcaklık 80 °C, manyetik dönme hızı da 200 rpm olarak ayarlandı. Isıtıcın sıcaklığı 80 °C'ye geldikten sonra n-Si altlıklar 30 dakika aşındırma işlemine tabi tutuldu. HF asitin zararlı buharından korunabilmek için aşındırma işlemi çeker ocak içerisinde gerçekleştirildi.



Şekil 15. Si altlıkların aşındırılması (etching)

Aşındırma işleminin ardından n-Si altlıklar saf su içerisinde atıldı. Son olarak alkol ile temizlenen n-Si altlıklar öncül katmanın kaplanması için hazır hale getirildi.

2.2.2. n- Si Altlıklara Öncül Katmanın Kaplanması

n-Si altlıklara öncül katman (Cu_2Sn) sol-jel yöntemi ile kaplandı. Sol-jel solüsyonun hazırlanması 2.1.2 başlığında olduğu gibidir. Hazırlanan sol-jel solüsyonu n-Si altlıklara farklı kaplama yöntemleri (döndürme ile kaplama (spin-coating), daldırma

ile kaplama (dip-coating)) kullanılarak kaplanmaya çalışıldı. Ancak yeterli tutunma sağlanamadığı için, damlatma yöntemi (drop-coating) ile kaplama tercih edildi. Birkaç kat yapılan damlatma işleminde, ikinci damlatmadan sonra ilk yapılan katmanın kenarlara doğru açıldığı, orta kısımda kaplama kalmadığı tespit edildi. Bu nedenle damlatmanın tek seferde yapılmasına karar verildi. Yapılan farklı miktardaki damlatmalardan sonra uygun damlatma miktarı 70 µl olarak belirlendi. Ayrıca yapılan aşındırma işlemlerine rağmen, n-Si altlıkların ön yüzeyinde sol-jel solüsyonu yeterli miktarda yapışmadığı için, altlıkların arka yüzeyine kaplama gerçekleştirildi. n-Si altlıkların sol-jel kaplanması Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fizik Bölümü, Malzeme Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Sol-jel kaplama işlemi için kare fırın (Nevola marka) 300 °C'ye ayarlandı. Mikropipet ile 70 µl sol-jel solüsyonu çekildi ve numune yüzeyine damlatıldı (Şekil 16). Hemen ardından fırına koyulan numune 3 dakika fırında bekletildi ve dışarı alındı.



Şekil 16. Cam altlık üzerinde öncül katman kaplama işlemi

2.2.3. n-Si Altlıklara Omik Kontak Yapılması

Metal-yarıiletken kontaklar, doğrultucu ve omik olmak üzere ikiye ayrılırlar. Metal ve yarıiletkenin iş fonksiyonları kontağın omik kontak veya doğrultucu kontak olmasını

belirler. Metalin iş fonksiyonu ϕ_m , yarıiletkenin iş fonksiyonu ϕ_s ise, metal/n-tipi yarıiletken kontaklarda $\phi_m > \phi_s$ olması durumunda doğrultucu kontak ve $\phi_m < \phi_s$ olması durumunda ise omik kontak oluşur.

n-Si atlığı yapılacak omik kontak için, malzeme seçimi oldukça önemlidir. Tablo 1, silisyum (Si), altın (Au), molibden (Mo), gümüş (Ag), tungsten (W), alüminyum (Al), platin (Pt) ve antimony (Sb) elementlerine ait iş fonksiyonlarını içermektedir. Omik kontak oluşabilmesi için seçilen elementin iş fonksiyonunun Si'nin iş fonksiyonundan küçük olması gerekmektedir. Omik kontak malzemesi olarak alüminyum (Al) tercih edildi.

Tablo 1. Si ve bazı elementlere ait iş fonksiyonları

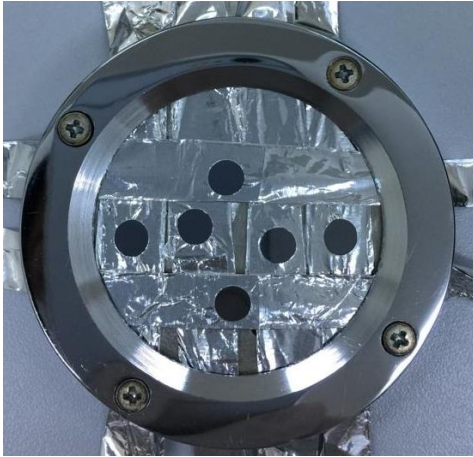
Element	Si	Au	Mo	Ag	W	Al	Pt	Sb
İş fonksiyonu	4,60-	5,10-	4,2-	4,26-	4,32-	4,06-	5,12-	4,55-
(eV)	4,85	5,47	4,6	4,73	5,22	4,26	5,93	4,70

Cu₂Sn kaplı n-Si altlıkların ön yüzlerinde (parlak yüzeylerinde) omik kontak oluşturabilmek için buharlaştırma sisteminde (Şekil 17) Al ile kaplandı.



Şekil 17. Buharlaştırma sistemi

Bu işleme başlamadan önce tungsten potanın temizliği için sistem boş iken ısıtıldı. Daha sonra 0,05 gr Al tartılarak potaya koyuldu. n-Si numuneler perdelendi ve altı adet numune tutucuya yerleştirildi (Şekil 18).



Şekil 18. Alüminyum kontak yapılacak Si altlıkların perdelenmesi

Vakuma alınan sisteme yaklaşık 7,5 W güç verildi. Akım 47 A iken Al'un Si altlıklara kaplanması için 5 dakika beklendi.

Omik kontakları yapılan numuneler tavlama sıcaklığı olarak belirlenen 550 °C'de RTP işlemine tabi tutuldu. RTP işlemi sırasında izlenen adımlar 2.1.4 başlığında anlatıldığı gibidir.

2.3. CT(S,Se) Filmlerin Yapısal, Optik ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Cam ve n-Si altlıklar üzerinde üretilen numunelerin X-ışını kırınımı (XRD) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ölçümleri Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi bünyesinde bulunan cihazlarla yapıldı. Optik ve elektriksel ölçümler Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi, Fizik Bölümü, Malzeme Laboratuvarı'nda yapıldı. Raman Spektroskopisi ölçümleri ise Niğde Ömer Halis Demir Üniversitesi, Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirildi.

2.3.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

X-ışını kırınımı ölçümleri Rigaku marka, SmartLab model XRD cihazında (Şekil 19) yapıldı. Hedef olarak $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) ışınımı kullanıldı. Numunelerin ölçümü Paralel Beam (PB) geometrisinde, 2 theta ölçümü kullanılarak, $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ aralığında $0,02^\circ$ 'lik adımlarla, 3 der/dk hızla gerçekleştirildi.



Şekil 19. X-Işını Kırınım Cihazı

Bir X-ışını tüpünde, katotta ısıtılarak oluşturulan elektronlar, belli bir potansiyel uygulanarak anoda (hedefe) gönderilir. Bu çarpışma sonucunda elektronların bir kısmı X-ışınlarına dönüşür. Oluşan ışınların dalga boyu kristalde düzlemler arası mesafe mertebesinde olduğu için kristal yapı tayininde X-ışınları kullanılmaktadır.

2.3.2. Raman Spektroskopisi

Üretilen numunelerin Raman ölçümleri Renishaw inVia marka spektroskopi cihazında (Şekil 20) 633 nm dalgaboyuna sahip lazer kullanılarak yapıldı. Madde üzerine düşürülen foton, soğurulabilir, saçılabilir ya da madde ile bir etkileşime girmeden yoluna devam edebilir. Fotonun maddede soğurulabilmesi için gelen fotonun enerjisinin, molekülün tabanı ile uyarılmış enerji seviyesi arasındaki farka eşit olması gerekmektedir. Ancak fotonun molekülden saçılabilmesi için foton enerjisinin, molekülün iki seviye arasındaki farka eşit olmasına gerek yoktur. Raman ölçümleri, görünür bölge veya lazer kaynağı gibi monokromatik bir ışık kaynağından oluşan ışınların numuneden saçılan kısmının ölçümüne dayanır. Saçılan ışığın büyük bir kısmının enerjisi madde ile etkileşen ışığın enerjisine eşit olur ve bu tür elastik saçılmalara Rayleigh saçılması denir. Rayleigh

saçılmasının yanı sıra saçılan ışığın çok az bir kısmı elastik olmayan saçılmaya uğrar bu olay ise Raman saçılması adını alır. Raman saçılması olayında Rayleigh saçılmasına kıyasla daha az şiddetli pik elde edilir. Fakat Rayleigh saçılmasının aksine Raman saçılması ile numuneye ait titreşim geçişleri hakkında bilgi edinebiliriz (Beşergil, 2015).



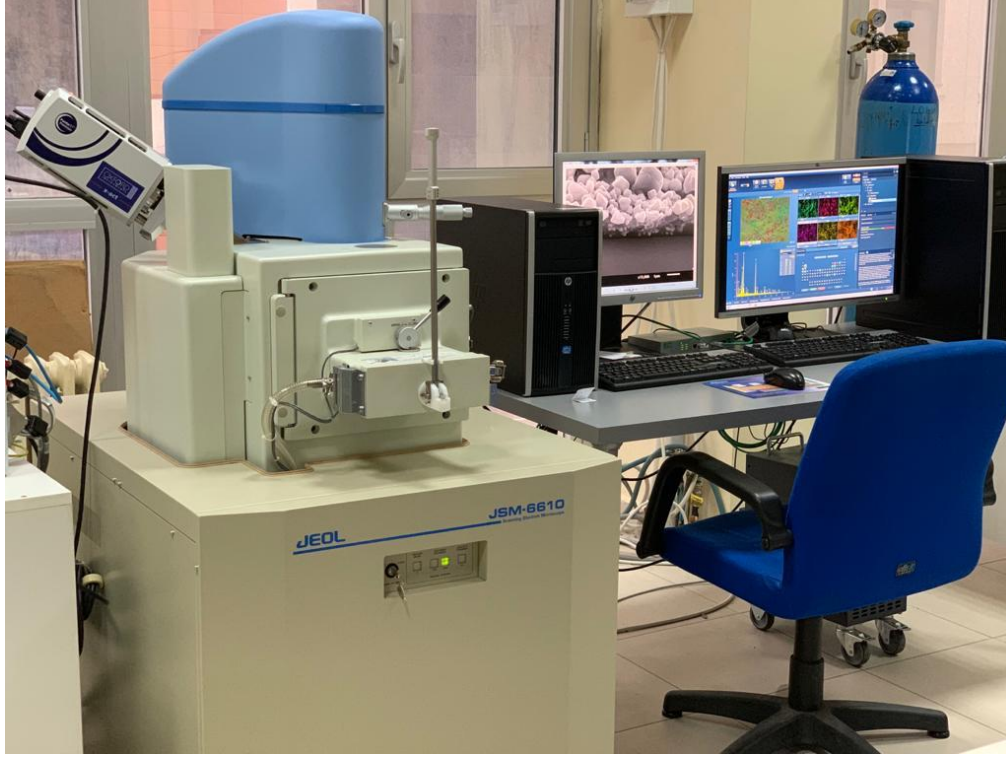
Şekil 20. Raman Spektroskopisi

Cam altlık ve n-Si altlık üzerinde üretilen numunelere $250-450\text{ cm}^{-1}$ aralığında yapılan Raman ölçümlerinin amacı XRD ile hangi faza ait olduğu belirlenemeyen bazı pikleri çözümleyebilmektir.

2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Ayırmalı Spektrometre (EDS) Ölçümleri

Jeol marka JSM6610 model SEM Cihazı (Şekil 21) ile numunelerin yüzey görüntüleri elde edildi. SEM Cihazı; elektron kaynağı, elektronların elektromanyetik merceklerle hareket ettiği sütun ve elektron dedektörünü içeren optik bir kolon, vakumlanmış numune odası ve görüntüleme sistemlerinden oluşmaktadır. Yüksek çözünürlükte, çeşitli büyütme oranlarında görüntü elde edebilmek için, numune yüzeyi iletken

olmalı veya iletken hale getirilmelidir. SEM ve EDS ölçümlerinden önce numuneler karbon bant üzerine koyuldu. Karbon bant ile numune arasına gümüş pasta sürülerek iletkenlik sağlandı. SEM Cihazı ile ince film numunelerinde, filmin altlığı olan adhezyonu, tane boyutları, çatlaklar, safsızlıklar tespit edilebilir.



Şekil 21. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Cihazı

EDS ölçümleri ise SEM cihazına monte Oxford Instruments Inca X-ACT marka 51-ADD0013 EDX dedektörü ile yapıldı. EDS ölçüm sistemi ile numunelerin içinde var olan elementlerin atomik olarak yüzdeleri belirlendi. Atomik yüzde değerlerinden atomik oranlar hesaplandı.

2.3.4. CT(S,Se) Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Yarıiletken malzemelerin bant yapılarını tayin etmek için optik ölçüm oldukça önemlidir. Cam altlık üzerinde üretilen numunelerin optik geçirgenlik ölçümleri (transmittance) ve n-Si üzerinde hazırlanan örneklerin optik yansımaya ölçümleri (reflectance), oda sıcaklığında, 520-1800 nm dalgaboyu aralığında, Dongwoo Optron Spektrometresinde (Şekil 22) 450 W Xe lambası kullanılarak gerçekleştirildi. Foton ile

uyarılan yarıiletken malzemelerde, değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında elektronik geçişler meydana gelmektedir. Bu geçişler sayesinde yarıiletken malzemelere ait yasak enerji aralığı elde edilmektedir.



Şekil 22. Dongwoo Optron UV-VIS-NIR Spektrofotometresi

Numunelere ait geçirgenlik ölçüm verileri ve Denklem 13 kullanılarak soğurma katsayısı hesaplandı. Burada, T geçirgenlik, α soğurma katsayısı ve d ince filmin kalınlığını temsil etmektedir.

$$\alpha = -\ln(1/T)/d \quad (13)$$

Daha sonra Tauc eşitliğinden yola çıkarak (Denklem 14) (Shelke vd., 2017b; Dong vd., 2015) $(\alpha h\nu)^2$ 'nin foton enerjisine $(h\nu)$ 'ye göre grafiği çizildi. Tauc eşitliğinde yer alan E_g yasak enerji aralığı, A bir sabit ve $h\nu$ fotonun enerjisini temsil etmektedir. CT(S,Se) yarıiletken ince filmleri doğrudan geçişli bant yapısına sahip oldukları için n , 1/2 değerini almaktadır (Saragih vd., 2016; Dong vd., 2018). $(\alpha h\nu)^2$ değeri $h\nu$ değerinin bir fonksiyonu olup yasak enerji aralığı yakınında lineer bir davranış sergiler.

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n \quad (14)$$

$(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiğinin doğrusal kısmına ekstrapolasyon yapıldı ve bu ekstrapolasyonun $h\nu$ eksenini (enerji eksenini) kestiği noktanın bulunması ile yasak enerji aralığı değerleri belirlendi.

Yasak enerji aralığı belirlemenin bir diğer yolu da optik yansımaya (reflektance) ölçümleridir. n-Si/p-CT(S,Se) numunelerinin optik yansımaya dağılık ölçümleri Dongwoo Optron UV-VIS-NIR Spektrofotometresinde (Şekil 22) 520-1800 nm dalgaboyu aralığında gerçekleştirildi. Elde edilen yansımaya verileri Kubelka-Mulk denklemi (denklem 15) kullanılarak değerlendirildi ve yasak enerji aralıkları belirlendi.

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (15)$$

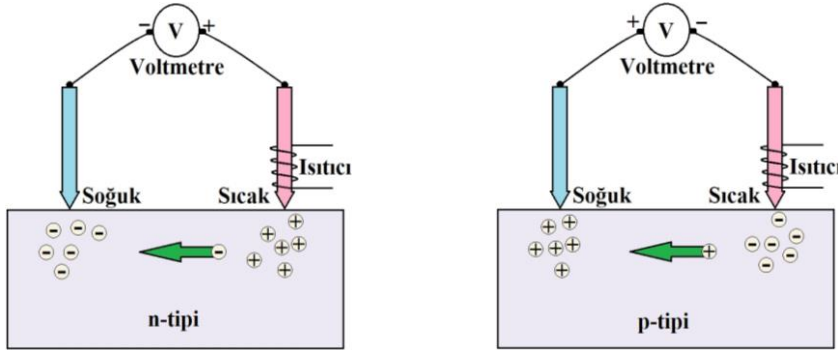
Burada sırasıyla k ve s , soğurma ve saçılma katsayıları, R yansıtma oranıdır. Denklem 15 kullanılarak $(F(R)(h\nu))^2 - h\nu$ grafiği çizildi. Grafiğin doğrusal kısmına yapılan ekstrapolasyonda, enerji eksenini kesim noktasından yasak enerji aralıkları tespit edildi.

2.3.5. Elektriksel Özelliklerin Ölçülmesi

2.3.5.1. Cam/p-CT(S,Se) Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

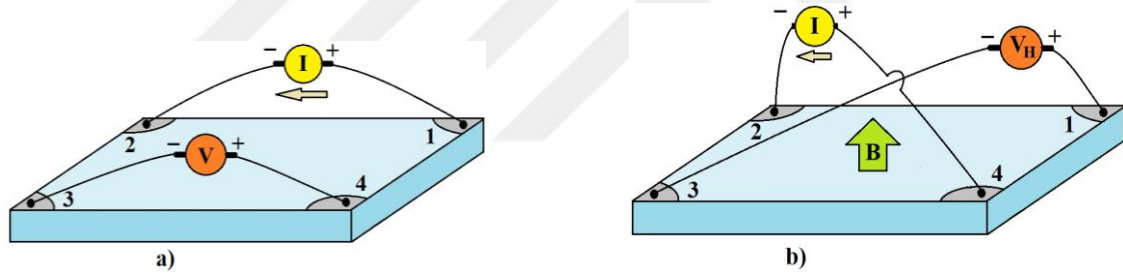
Cam/p-CT(S,Se) yarıiletken ince filmlerin elektriksel özelliklerinin ölçümü için gümüş pasta ile omik kontakları yapıldı. İlk etapta üretilen cam/p-CT(S,Se) yapısının iletkenlik tipini belirleyebilmek için sıcak uç yöntemi (Şekil 23) kullanıldı. Eğer yarıiletken n-tipi ise içinde çoğunluk taşıyıcıları elektronlardır ve sıcak bölgede bulunan elektronlar soğuk bölgeye doğru hareket edeceklerdir. Böylece sıcak taraf kısmen pozitif, soğuk taraf ise negatif yüklü olacak ve termal elektromotor kuvveti oluşacaktır. Eğer bir voltmetrenin pozitif ucu sıcak bölgeye bağlanırsa voltmetrede pozitif bir voltaj değeri gözlenecektir. Bağlantı ters yapılırsa voltaj değeri negatif olur. Yarıiletkenin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu durumda ise çoğunluk yük taşıyıcıları artı yüklü boşluklardır ve boşluklar sıcak bölgeden soğuk bölgeye hareket edecekler, geride negatif yüklü bir bölge bırakacaklar. Boşlukların hareket ettiği soğuk tarafta ise artı yük fazlalığı oluşacaktır. Böylece bir voltmetrenin artı ucu soğuk tarafa bağlanırsa voltmetre pozitif aksi durumda negatif bir voltaj değeri gösterecektir. Bununla birlikte yük taşıyıcısı elektron ve

boşlukların sayılarının yaklaşık eşit olması durumunda (asal yarıiletken) mobilitesi (hareketliliği) fazla olan yük taşıyıcısı iletkenlik tipini belirleyecektir.



Şekil 23. Sıcak uç yönteminin şematik gösterimi

Örneklerin öz direnç değerleri ve taşıyıcı yoğunlukları Van der Pauw yöntemi ile belirlendi. Bu yöntemin şematik çizimi Şekil 24’de verildi.



Şekil 24. (a) Öz direnç, (b) Hall etkisi (taşıyıcı yoğunluğu) ölçümü için kullanılan elektriksel bağlantı şeması

Bu ölçümler için, örneklerin dört noktasına gümüş pasta ile omik kontaklar yapıldı (genelde örneklerin köşeleri tercih edilir). Yapılan işlemler aşağıda verilmiştir:

- 1 ve 4 numaralı kontaklar arasında akım uygulanarak (I_{14}), 2 ve 3 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{23}) ölçüldü.
- 4 ve 3 numaralı kontaklar arasında akım uygulanarak (I_{43}), 1 ve 2 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{12}) ölçüldü.
- 3 ve 2 numaralı kontaklar arasında akım uygulanarak (I_{32}), 4 ve 1 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{41}) ölçüldü.

- 2 ve 1 numaralı kontaklar arasına akım uygulanarak (I_{21}), 3 ve 4 numaralı kontaklar arasındaki gerilim (V_{34}) ölçüldü.

Daha sonra bu işlemler ters yönde akım uygulanarak tekrar edildi. Alınan ölçümler sonucunda sekiz tane direnç değeri elde edilir:

$$R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}, R_{12,43} = \frac{V_{43}}{I_{12}} \quad (16) \text{ ve } (17)$$

$$R_{14,23} = \frac{V_{23}}{I_{14}}, R_{41,32} = \frac{V_{32}}{I_{41}} \quad (18) \text{ ve } (19)$$

$$R_{43,12} = \frac{V_{12}}{I_{43}}, R_{21,34} = \frac{V_{21}}{I_{34}} \quad (20) \text{ ve } (21)$$

$$R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}}, R_{23,14} = \frac{V_{14}}{I_{23}} \quad (22) \text{ ve } (23)$$

Düz ve ters besleme durumları için hesaplanan direnç değerleri birbirine eşit olmalıdır. Aradaki fark en çok %5 olmalıdır. Elde edilen sekiz direnç değerlerinden (denklem 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23) faydalanılarak aşağıdaki gibi R_A (denklem 24) ve R_B (denklem 25) değerleri belirlenir.

$$R_A = \frac{(R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21})}{4} \quad (24)$$

$$R_B = \frac{(R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,23})}{4} \quad (25)$$

Van der Pauw teoremine göre direncin bu iki değeri ile numunenin öz direnci arasındaki bağıntı ile öz direnç değerleri (denklem 26) belirlendi.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left[\frac{R_A + R_B}{2} \right] f \left(\frac{R_A}{R_B} \right) \quad (\Omega \text{ cm}) \quad (26)$$

Burada $f(R_A, R_B)$ düzeltme fonksiyonudur (denklem 27).

$$f\left(\frac{R_A}{R_B}\right) = 1 - \left[\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B}\right]^2 \left(\frac{\ln 2}{2}\right) - \left[\frac{R_A - R_B}{R_A + R_B}\right]^4 \left[\left(\frac{\ln 2}{2}\right)^2 - \frac{(\ln 2)^3}{12}\right] \quad (27)$$

Numunelerin taşıyıcı yoğunluklarının belirlenebilmesi için Hall ölçümleri yapıldı. Bir yarıiletkende elektrik akımına dik olacak şekilde manyetik alan uygulandığında hem elektrik alan hem de manyetik alana dik olacak şekilde bir Hall alanı oluşmaktadır. Bu Hall alanı nedeniyle yarıiletkende,

$$V_H = R_H \frac{IB}{b} \quad (28)$$

ile verilen bir Hall voltajı oluşur. Burada R_H Hall sabiti, B manyetik alan, I uygulanan akım ve b örneğin manyetik alan yönündeki boyutudur. n-tipi yarıiletkende ($n \gg p$) $R_H = -1/ne$, p-tipi yarıiletkende ($p \gg n$); $R_H = +1/pe$ ile verilmektedir. Taşıyıcı tipi belli olan malzeme için Hall voltajı ölçülerek taşıyıcı konsantrasyonu hesaplanabilir.

$$n = 8 \times 10^{-8} \frac{IB}{qV_H d} \quad (29)$$

Burada n taşıyıcı yoğunluğu (cm^{-3}), V_H Hall voltajı (V), I akım (A), B manyetik alan (Gauss), d (cm) yarıiletken ince filmin kalınlığıdır.

Hall voltajındaki hatayı küçültmek için Hall voltajının ölçüldüğü kontaklar arasındaki parazit gerilimleri ortadan kaldırmak gerekir. Bu parazit gerilimler farklı nedenlerden meydana gelebilir. Hall voltajının ölçüldüğü kontaklar eş potansiyelli noktalarda değilse parazit gerilimler oluşabilir. Numunenin homojenliği bozuk ise yine parazit gerilimler oluşabilir. Numuneden akım geçirilen kontaklar arasında taşıyıcıların hareketi ile ilgili parazit gerilimleri oluşabilir. Parazit gerilimlerin çoğunluğu elektrik akımının ve manyetik alanın yönüne bağlıdır ve bu nedenle akımın ve manyetik alanın yönü değiştirilerek parazit gerilimlerin Hall gerilimine etkisi ortadan kaldırılabilir.

Bu çalışmada, Hall gerilimini doğru ölçebilmek için akımın ve manyetik alanın yönü dikkate alınarak toplam sekiz ölçüm alındı. Bunlar, V_{13P} , V_{13N} , V_{24P} , V_{24N} , V_{31P} , V_{31N} , V_{42P} ve V_{42N} voltajlarıdır.

$$V_D = V_{42P} - V_{42N}, V_C = V_{24P} - V_{24N} \quad (30)$$

$$V_E = V_{13P} - V_{13N}, V_F = V_{31P} - V_{31N} \quad (31)$$

Hall voltajı,

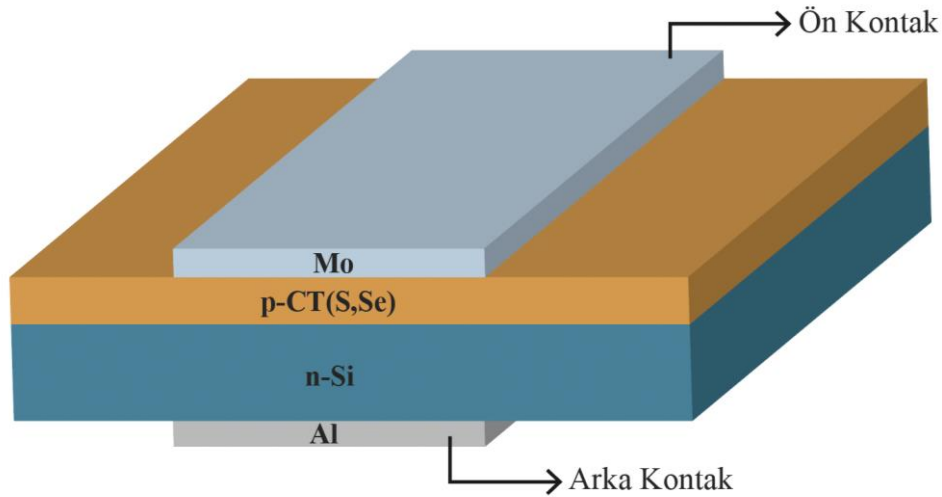
$$V_H = V_C + V_D + V_E + V_F \quad (32)$$

ile hesaplanır.

Cam/p-CT(S,Se) numunelerinin Hall voltajı yukarıda belirtildiği gibi hesaplandı. Numune üzerinde oluşan akım ve voltaj değerleri dijital multimetreler yardımıyla bilgisayara aktarıldı ve Labview yazılımı kullanılarak hazırlanan program yardımıyla değerlendirildi.

2.3.5.2. Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo Heteroekleminin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapısının oluşabilmesi için CT(S,Se) kaplı yüzeye Mo kaplı cam temas edilerek kontak yapıldı. Oluşturulan aygıt yapısının şematik gösterimi Şekil 25’de verildi.



Şekil 25. Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapısının şematik gösterimi

Daha sonra oda sıcaklığında, karanlık ortamda akım-voltaj ölçümleri gerçekleştirildi. Akım-voltaj ölçümleri Şekil 26’da verilen ölçüm düzeneği ile yapıldı.



Şekil 26. Akım-voltaj karakteristiklerinin ölçüldüğü düzenek

Oda sıcaklığında, 0,1 adımla -4 V ile $+4$ V aralığında elde edilen akım-voltaj verileri kullanılarak I - V ve $\ln I$ - V grafikleri çizildi. $\ln I$ - V grafiğinin doğrusal kısmının $\ln I$ eksenini kestiği nokta yardımıyla doyumluk akımı bulunabilmektedir. Ayrıca $\ln I$ - V grafiğinin ileri beslem bölgesindeki doğrusal kısmın eğimi q/nkT 'ye eşittir.

$\ln I$ - V grafiğinden elde edilen verilerden ve denklem 33 kullanılarak diyotun engel yüksekliği hesaplanabilmektedir. Bu tez çalışmasında, Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo yapısı için n-Si malzemesinin Richardson sabiti $120 \text{ A/cm}^2 \text{ K}^2$ kullanıldı (Mahato ve Puigdollers, 2018).

$$\phi_B = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{AA^*T^2}{I_s} \right) \quad (33)$$

Özetle $\ln I$ - V grafiğinden, n , I_s ve ϕ_B diyot parametreleri hesaplanabilmektedir.

Cheung ve Cheung tarafından geliştirilen metotla (denklem 34) R_s (diyotun seri direnci) ve n değerleri hesaplanabilmektedir.

$$\frac{dV}{d(\ln I)} = IR_s + \frac{nkT}{q} \quad (34)$$

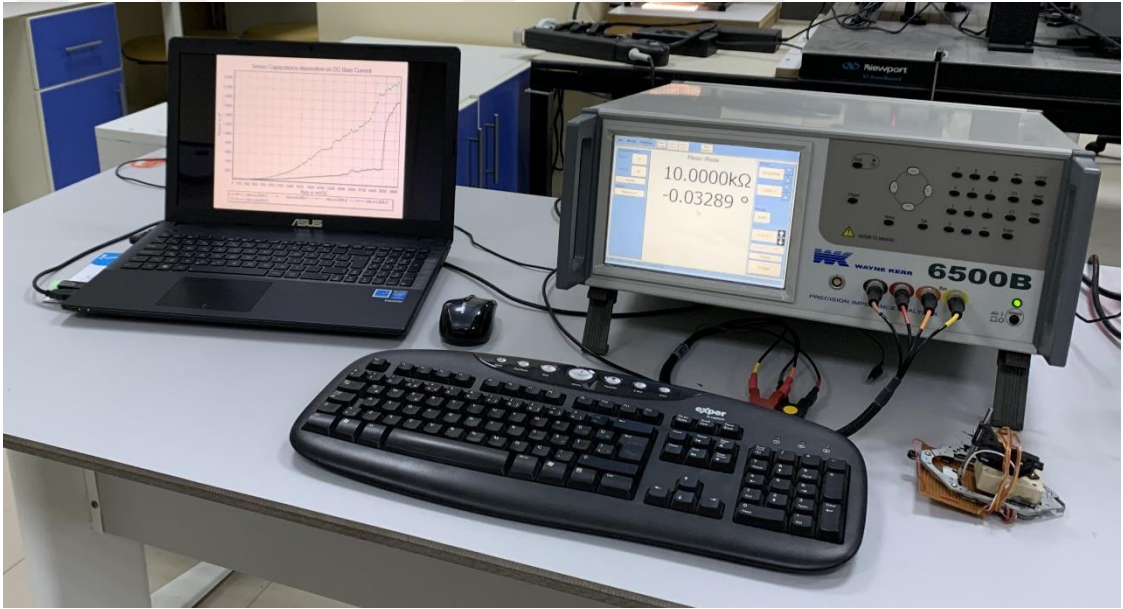
Seri direnç, diyot akışını sınırlayan, akım-voltaj karakteristiğini bozan önemli bir elektriksel parametredir (Atasoy vd., 2019). Bu metotta denklem 34'den yola çıkılarak çizilen $dV/d(\ln I)$ - I grafiğinin eğiminden R_s bulunmaktadır. Eğimin ekstrapolasyonundan ise n değeri elde edilmektedir.

Denklem 33 ve Cheung ve Cheung metodu düzenlendiğinde,

$$H(I) = V - \frac{nkT}{q} \ln \left(\frac{I}{AA^*T^2} \right) = IR_s + n\phi_B \quad (35)$$

ifadesine ulaşılmaktadır. Çizilen $H(I)$ - I grafiğinin düz bölgesinin eğiminden R_s , eğimin ekstrapolasyonundan ise ϕ_B bulunmaktadır.

Numunelerin kapasitans ölçümleri Şekil 27’de görülen düzeneğe ile ölçüldü. Ölçümler oda sıcaklığında, tepeden tepeye değeri 0,05 V olan 200 kHz’lik alternatif gerilim ile -4 V ile +4 V aralığından yapıldı.



Şekil 27. Kapasitans-voltaj ölçüm düzeneği

Kapasitans-voltaj ölçümleri ile birlikte n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklemlerine ait V_{bi} , W , N_A ve E_{max} parametreleri hesaplanmıştır.

3. BULGULAR

Bu çalışmanın bulgular kısmı iki bölüme ayrılmıştır. İlk bölümde, cam altlık üzerinde 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin EDS, XRD, Raman, SEM, optik ve elektriksel ölçüm sonuçlarına yer verildi. İkinci bölümde ise n-Si altlık üzerinde üretilen ince filmlerin EDS, XRD, Raman, SEM ve reflektans ölçümlerine ait sonuçlar verildi. Daha sonra Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapısı üretildikten sonra yapılan elektriksel ölçüm (akım-voltaj ve kapasitans-voltaj ölçümleri) sonuçlarına yer verildi.

3.1. Cam Altlık Üzerinde Üretilen Filmler

Çalışmanın bu bölümünde cam altlık üzerine 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında iki aşamalı olarak üretilen CT(S,Se) yarıiletken ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel ölçüm sonuçları verildi.

3.1.1. EDS Ölçümleri

Cam altlık üzerinde üretilen öncül katmanın (Cu₂Sn) elementel kompozisyonunun %66,6 Cu ve %33,3 Sn olması beklenmektedir. Tablo 2’de cam altlık üzerinde üretilen Cu₂Sn öncül katmanının EDS ölçümlerinin ortalamaları verildi. Tablo incelendiğinde, Cu konsantrasyonunun %65,70, Sn konsantrasyonunun %34,30 olduğu tespit edildi. Cu/Sn oranı 1,91, Sn/(Cu+Sn) oranı 0,34 olarak belirlendi.

Tablo 2. Öncül katmanın EDS tablosu

	Atomik Yüzde (%)		Atomik Oran	
	Cu	Sn	Cu/Sn	Sn/(Cu+Sn)
Ortalama	65,70	34,30	1,91	0,34

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında cam altlık üzerine üretilen CTS ince filmlerinin elementel kompozisyonunları Tablo 3’te verildi. Atomik Cu yüzdesi 525 °C’de üretilen ince filmde 31,50, 550 °C’de üretilen ince filmde 30,78 ve 575 °C’de üretilen ince filmde ise 32,75 olarak ölçüldü. Yapılardaki Sn atomik oranı 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de

üretileen ince filmlerde sırasıyla 17,90, 17,52 ve 18,50 olarak belirlendi. S atomik yüzdesi ise 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretileen ince filmlerde sırasıyla 51,05, 51,70 ve 48,75 olarak tespit edildi. CTS numunelerine ait Cu/Sn atomik oranları incelendiğinde, 525 °C’de 1,73, 550 °C’de 1,76 ve 575 °C’de 1,77 olduğu belirlendi. 525 °C’de sülfürlenen numunelerin S/(Cu+Sn) atomik oranı 1,04 iken 550 °C’de 1,07 ve 575 °C’de 0,95 olduğu görüldü. S/Sn atomik oranı ise 525 °C’de üretileen filmde 2,85, 550 °C’de üretileen filmde 2,95 ve 575 °C’de üretileen filmde 2,63 olarak hesaplandı.

Tablo 3. CTS ince filmlerinin elementel kompozisyonu

	Atomik Yüzde (%)			Atomik Oran		
	Cu	Sn	S	Cu/Sn	S/(Cu+Sn)	S/Sn
CTS 525	31,05	17,90	51,05	1,73	1,04	2,85
CTS 550	30,78	17,52	51,70	1,76	1,07	2,95
CTS 575	32,75	18,50	48,75	1,77	0,95	2,63

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında cam altlık üzerine üretileen CTSSe ince filmlerinin elementel kompozisyonunları Tablo 4’te verildi. Yapılardaki Cu’ın atomik yüzdesine bakıldığında, 525 °C’de 29,70, 550 °C’de 27,40 ve 575 °C’de 25,65 olduğu belirlendi. Sn atomik yüzdesi 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretileen ince filmlerde sırasıyla 15,90, 15,50 ve 15,15 olarak tespit edildi. Farklı sıcaklıklarda üretileen CTSSe ince filmlerinin yapısındaki S atomik oranı en düşük 575 °C’de, en yüksek ise 525 °C’de olduğu görüldü. Tam tersi olarak yapılardaki Se atomik oranı en düşük 525 °C’de, en yüksek ise 575 °C’de olduğu tespit edildi. CTSSe numunelerine ait Cu/Sn atomik oranları incelendiğinde, 525 °C’de 1,87, 550 °C’de 1,77 ve 575 °C’de 1,69 olduğu belirlendi. (S+Se)/(Cu+Sn) atomik oranının 525 °C’de üretileen filmde 1,19, 550 °C’de üretileen filmde 1,33 ve 575 °C’de üretileen filmde 1,45 olarak hesaplandı. (S+Se)/Sn atomik oranının 525 °C’de üretileen CTSSe numunesinde 3,42, 550 °C’de üretileen numunede 3,68 ve 575 °C’de üretileen numunede 3,91 olduğu belirlendi. Bununla birlikte S/(S+Se) atomik oranı 525 °C’de üretileen filmde 0,81, 550 °C’de üretileen filmde 0,53 ve 575 °C’de üretileen filmde 0,30 olarak hesaplandı.

Tablo 4. CTSSe ince filmlerinin elementel kompozisyonu

	Atomik Yüzde (%)				Atomik Oran			
	Cu	Sn	S	Se	Cu/Sn	(S+Se)/ (Cu+Sn)	(S+Se)/Sn	S/(S+Se)
CTSSe 525	29,70	15,90	44,00	10,40	1,87	1,19	3,42	0,81
CTSSe 550	27,40	15,50	30,23	26,87	1,77	1,33	3,68	0,53
CTSSe 575	25,65	15,15	17,75	41,45	1,69	1,45	3,91	0,30

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında cam altlık üzerine üretilen CTSe ince filmlerinin elementel kompozisyonunları Tablo 5’te verildi. Atomik Cu yüzdesi 525 °C’de üretilen ince filmde 30,27, 550 °C’de üretilen ince filmde 30,71 ve 575 °C’de üretilen ince filmde ise 30,87 olarak ölçüldü. Yapılardaki Sn atomik oranı 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretilen ince filmlerde sırasıyla 16,13, 16,20 ve 17,10 olarak belirlendi. Se atomik yüzdesi ise 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretilen ince filmlerde sırasıyla 53,60, 53,09 ve 52,03 olarak tespit edildi. CTSe numunelerine ait Cu/Sn atomik oranları incelendiğinde, 525 °C’de 1,88, 550 °C’de 1,90 ve 575 °C’de 1,81 olduğu belirlendi. 525 °C’de sülfürlenmiş numunelerin Se/(Cu+Sn) atomik oranı 1,15 iken 550 °C’de 1,13 ve 575 °C’de 1,09 olduğu görüldü. Se/Sn atomik oranı ise 525 °C’de üretilen filmde 3,32, 550 °C’de üretilen filmde 3,28 ve 575 °C’de üretilen filmde 3,04 olarak hesaplandı.

Tablo 5. CTSe ince filmlerinin elementel kompozisyonu

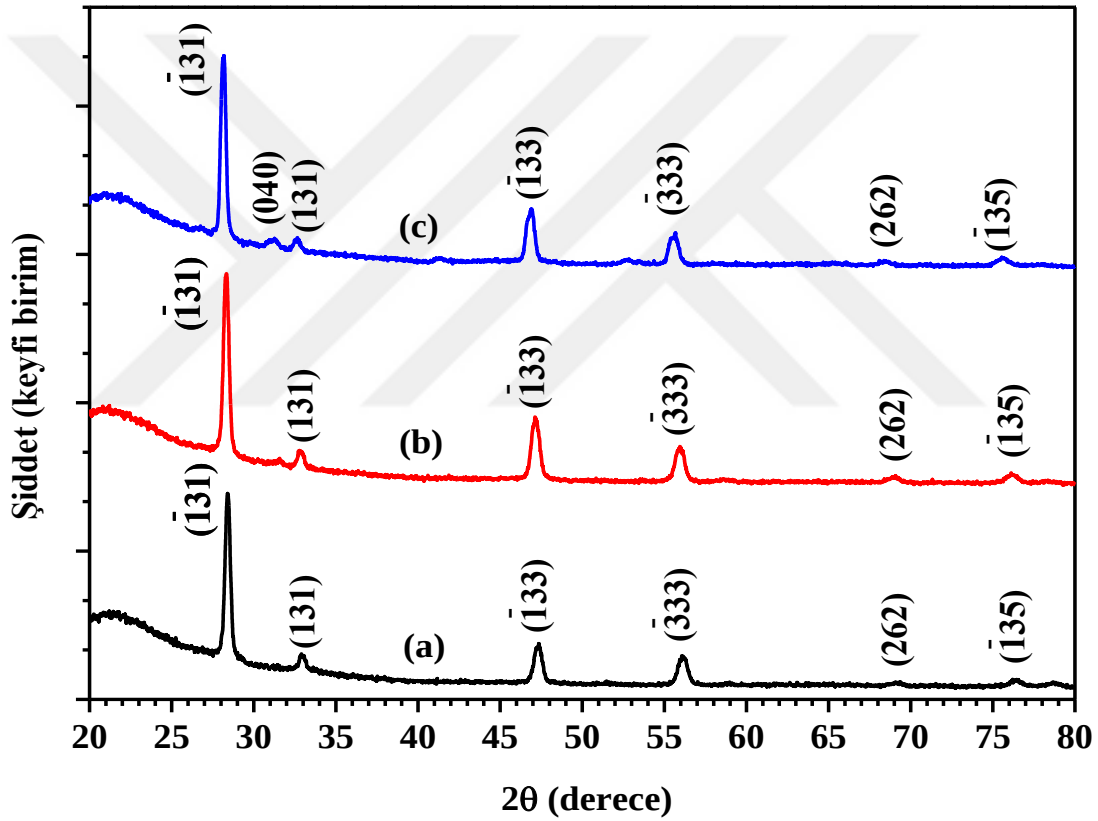
	Atomik Yüzde (%)			Atomik Oran		
	Cu	Sn	Se	Cu/Sn	Se/(Cu+Sn)	Se/Sn
CTS 525	30,27	16,13	53,60	1,88	1,15	3,32
CTS 550	30,71	16,20	53,09	1,90	1,13	3,28
CTS 575	30,87	17,10	52,03	1,81	1,09	3,04

3.1.2. XRD Ölçümleri

Cam altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin 3° geliş açılarıyla Paralel Beam (PB) geometrisinde çekilmiş X-ışını kırınımı desenleri Şekil 28, Şekil 29, Şekil 30 ve Şekil 31’de verildi. PB geometrisinin avantajı, X-ışınlarına verilebilecek sabit bir geliş

açısı (incident angle) değeri ile numunenin istenilen derinliğinden veri alınabilmesidir.

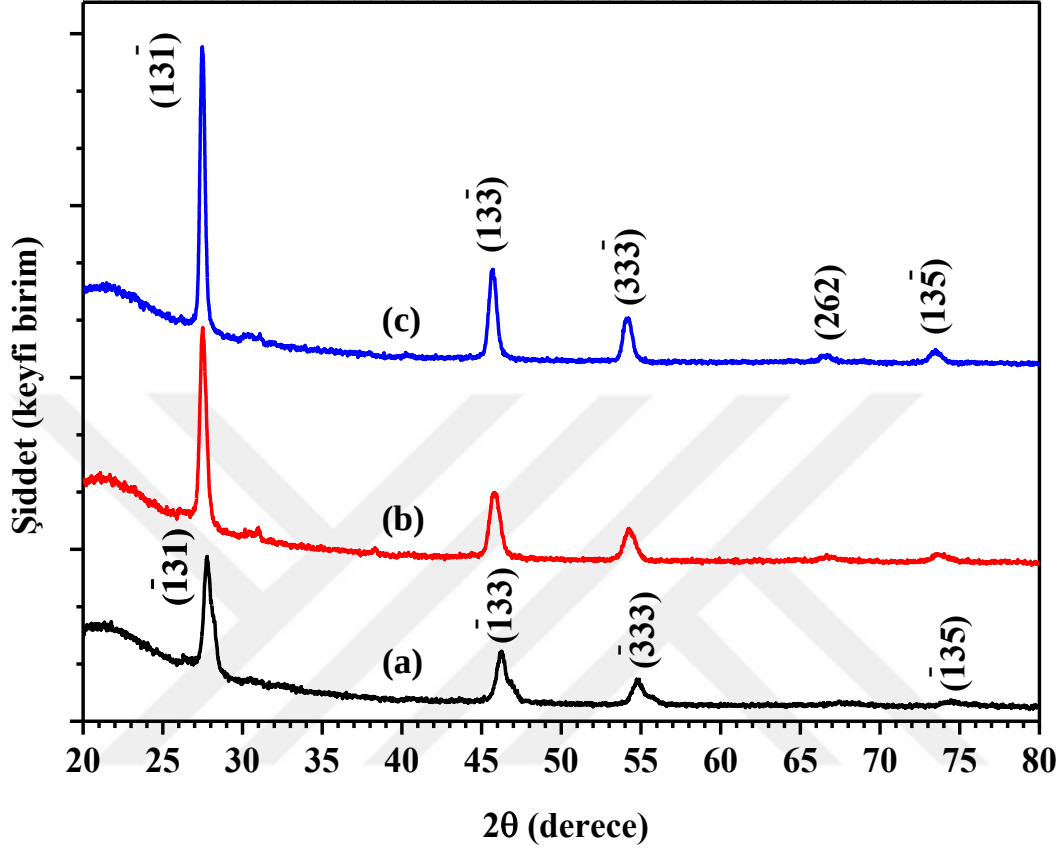
525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında sülfürlenerek üretilmiş CTS ince filmlerine ait XRD grafiği Şekil 28’de verildi. 525 °C’de üretilen CTS ince filminin XRD deseninde 28,36°, 47,27° ve 56,16°’de üç ana pik tespit edildi. Bunların yanı sıra 32,78°, 69,08° ve 76,10° düşük şiddette üç pikin varlığı belirlendi. Ayrıca 550 °C’de üretilen numunenin XRD deseninde yaklaşık 30,96°’de düşük şiddetle pik gözlemlendi. Bu pikin 575 °C’de üretilen CTS numunesinin XRD deseninde daha belirginleşip, sola doğru kaydığı tespit edildi.



Şekil 28. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin XRD desenleri

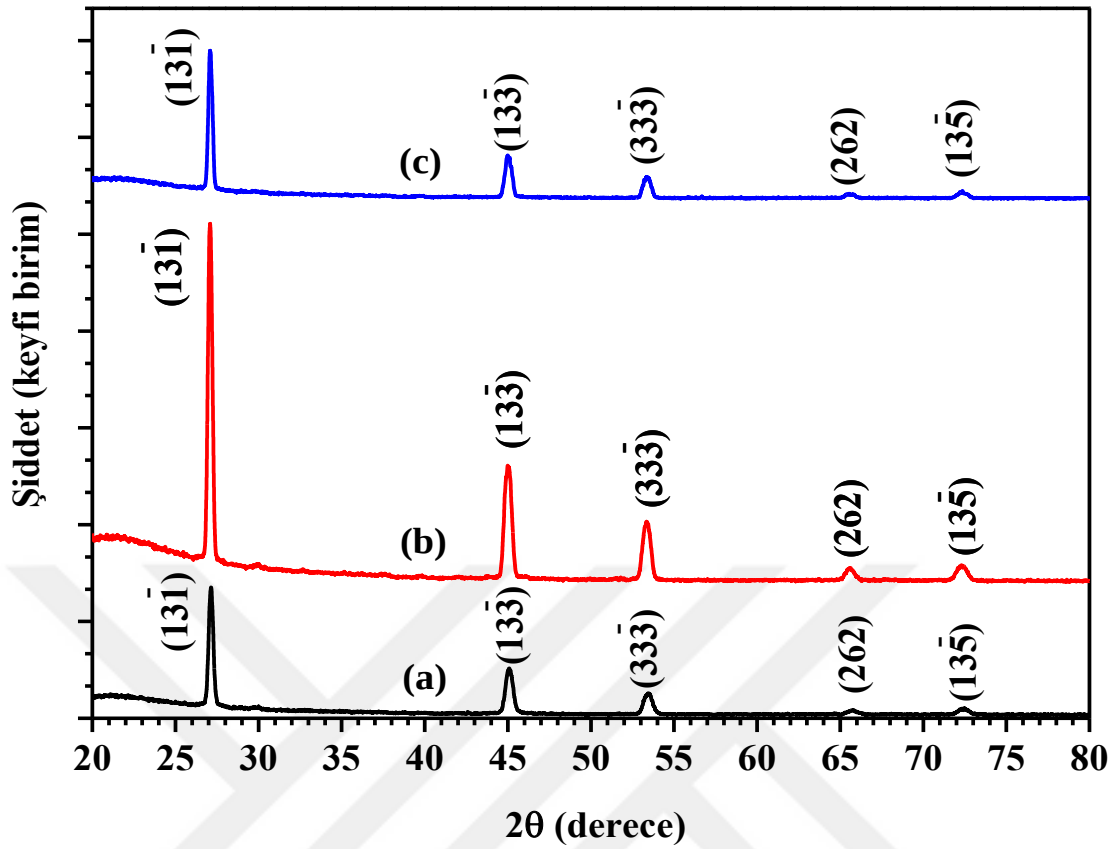
525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında S ve Se katkılandırılarak cam altlık üzerinde üretilen CTSSe ince filmlerinin XRD kırınım desenleri Şekil 29’da verildi. Şekil 29 incelendiğinde, 525 °C’de üretilen ince filmin XRD deseninde 27,77°, 46,15° ve 57,74°’de üç ana pik tespit edildi. 550 ve 575 °C’de üretilen CTSSe ince filmlerinin XRD desenlerinde 30,84°, 66,40° ve 73,35°’de düşük şiddetli pikler olduğu görüldü. 525

°C’de üretilen CTSSe ince filminin XRD pikleri CTS PDF kartı ile, 575 °C’de üretilen CTSSe ince filminin XRD pikleri CTSe PDF kartı ile indislendi.



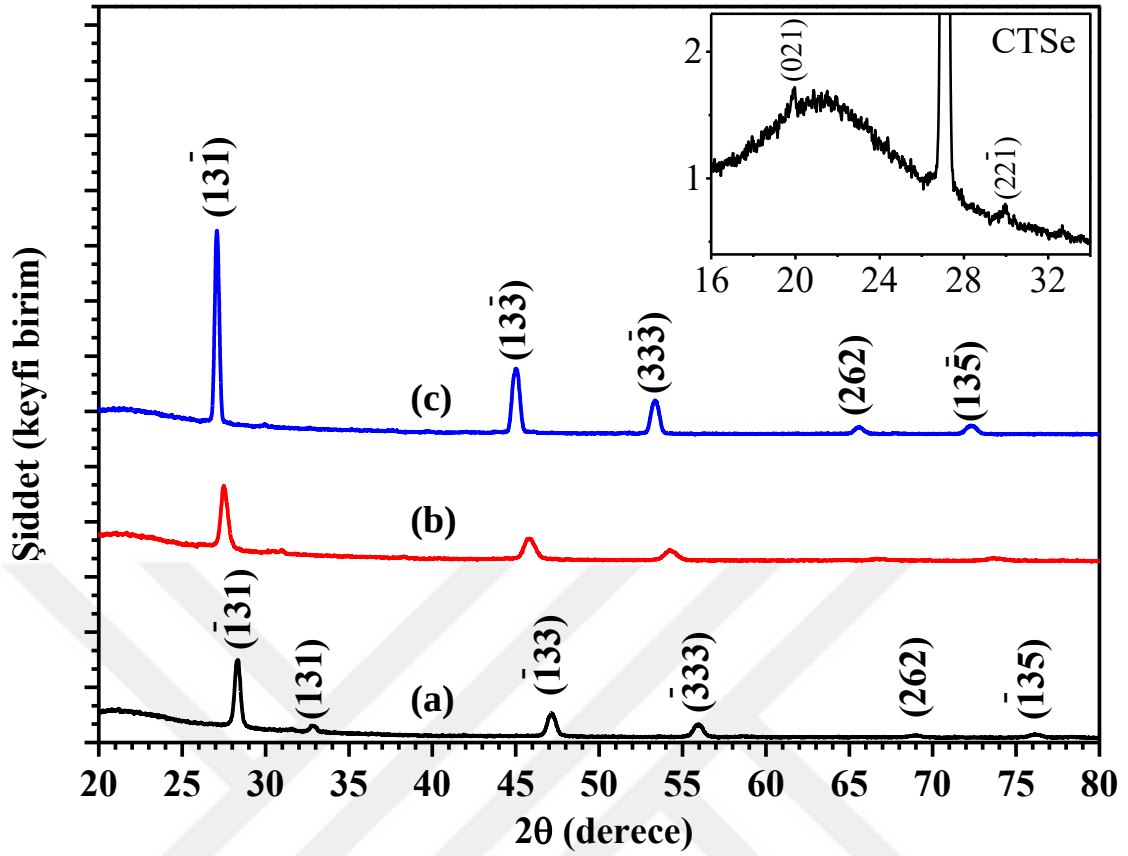
Şekil 29. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin XRD desenleri

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında Se katkılılandırılarak cam altık üzerinde üretilen CTSe ince filmlerinin XRD kırınım desenleri Şekil 30’da verildi. Şekil 30 incelendiğinde $27,10^\circ$, $45,14^\circ$ ve $53,46^\circ$ ’de üç şiddetli pik tespit edildi. Bunların yanı sıra $65,76^\circ$ ve $72,32^\circ$ ’de düşük şiddetli üç pik belirlendi.



Şekil 30. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin XRD desenleri

CT(S,Se) numunelerinin CTS ve CTSe kristal yapılarına benzerliğini ortaya koymak için, 550 °C sıcaklıkta tavllanmış üç farklı kompozisyonun (CTS, CTSSe ve CTSe) XRD desenleri birlikte çizildi (Şekil 31). CTSe ince filminin XRD deseninde 19,08° ve 29,96°'de iki pik tespit edildi.

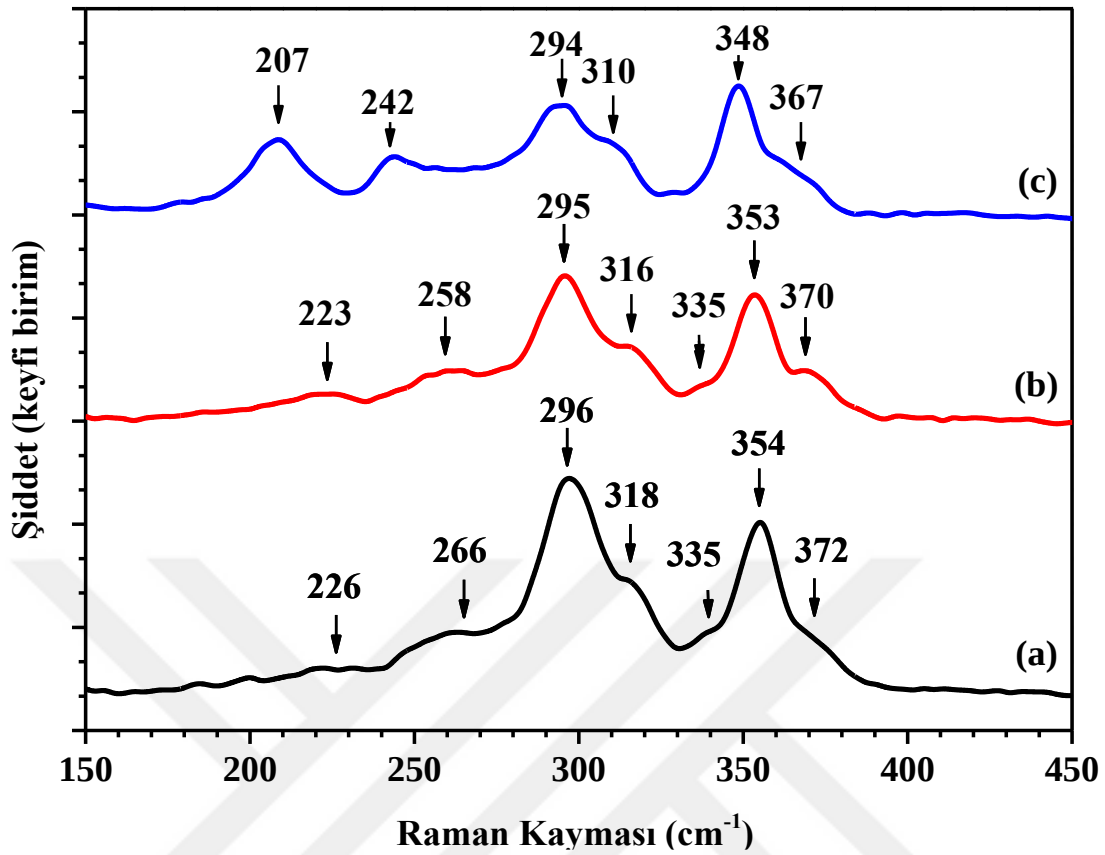


Şekil 31. 550 °C’de üretilen (a) CTS, (b) CTSSe ve (c) CTSe ince filmlerinin XRD desenleri

3.1.3. Raman Ölçümleri

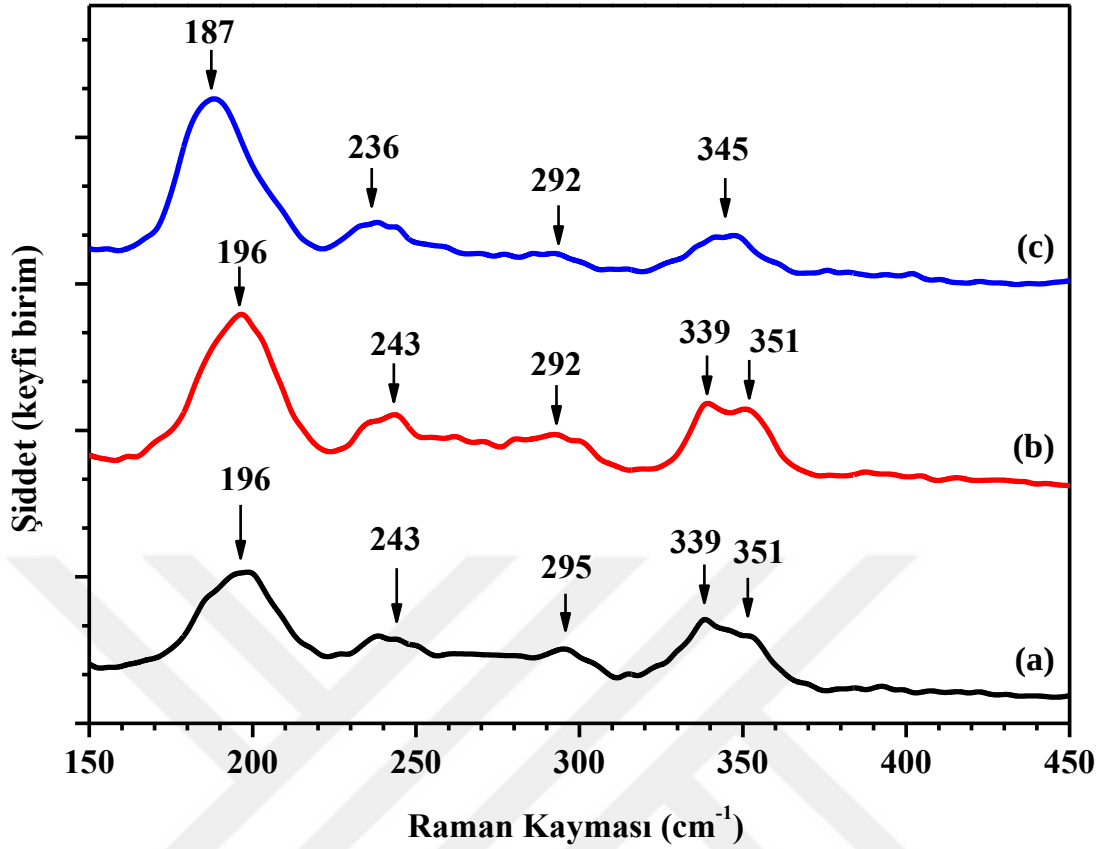
Hızlı tavlama tekniği kullanılarak cam altlık üzerinde 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında üretilmiş CTS ince filmlerine ait Raman spektrumları Şekil 32’de verildi.

525 °C’de üretilen CTS ince filmlerine ait Raman spektrumlarında 296 cm^{-1} ve 354 cm^{-1} ’de iki ana pik olduğu tespit edildi. Bunların yanı sıra 226 cm^{-1} , 266 cm^{-1} , 318 cm^{-1} , 335 cm^{-1} ve 372 cm^{-1} ’de zayıf şiddetle Raman pik pozisyonları görüldü. Sülfürleme sıcaklığının artmasıyla ana pik şiddetlerinin azaldığı, Raman spektrumlarında sola doğru kaydığı belirlendi. Ayrıca 575 °C’de üretilen CTS ince filminin Raman spektrumlarında 207 cm^{-1} ve 242 cm^{-1} ’de iki yeni Raman piki oluştuğu tespit edildi.



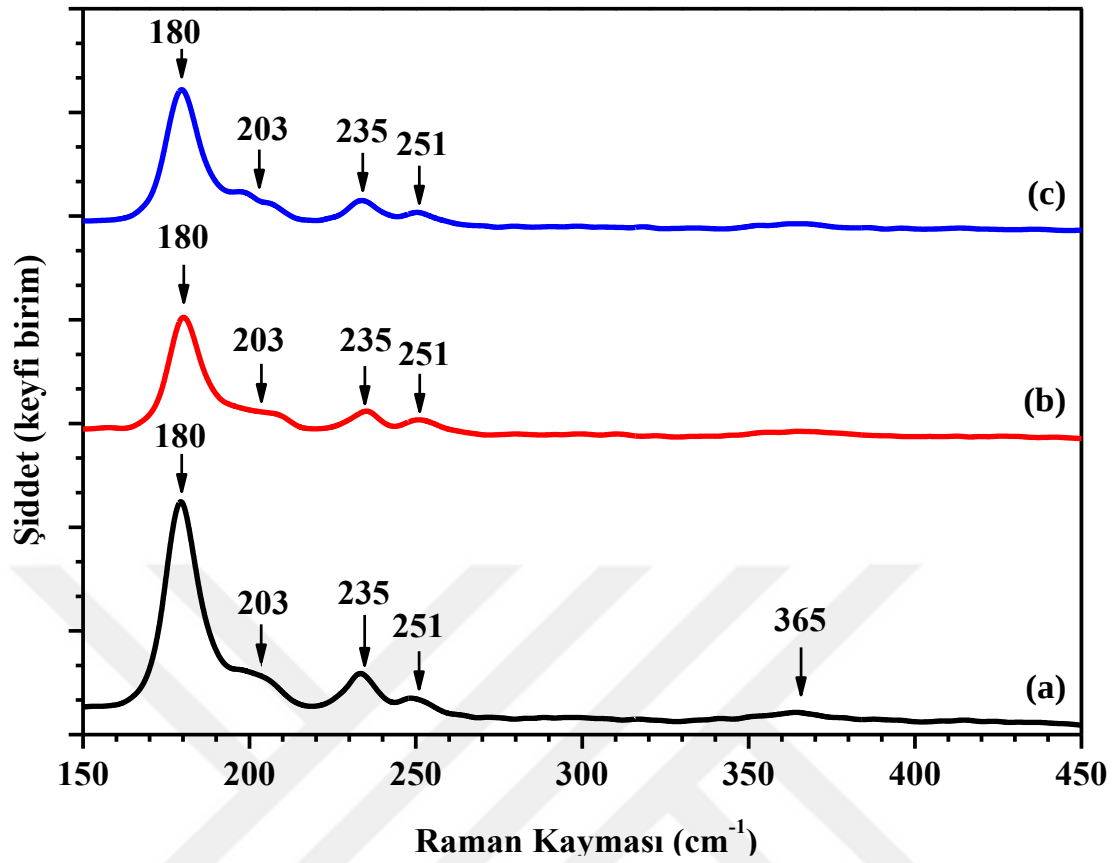
Şekil 32. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin Raman grafikleri

Hızlı tavlama tekniği kullanılarak cam altlık üzerinde 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında üretilmiş CTSSe ince filmlerine ait Raman spektrumları Şekil 33'te verildi. 525 °C'de üretilen CTSSe ince filminin Raman spektrumunda 196 cm^{-1} , 339 cm^{-1} ve 351 cm^{-1} 'de baskın üç pikin yanında 243 cm^{-1} ve 295 cm^{-1} 'de şiddetleri düşük iki pik tespit edildi. Üretim sıcaklığının 550 °C'ye çıkmasıyla 295 cm^{-1} 'de var olan pikin 292 cm^{-1} 'e doğru kaydığı görüldü. 575 °C'de üretilen CTSSe ince filminin Raman spektrumunda ise ana pik pozisyonunun 187 cm^{-1} 'de olduğu tespit edildi. Sıcaklığın artmasıyla 196 cm^{-1} 'de var olan Raman pikinin sola doğru kaydığı, şiddetinin ve keskinliğinin arttığı görüldü. Aynı zamanda 339 cm^{-1} ve 351 cm^{-1} 'de ki iki Raman pikinin birleştiği ve 345 cm^{-1} 'de konumlandığı belirlendi.



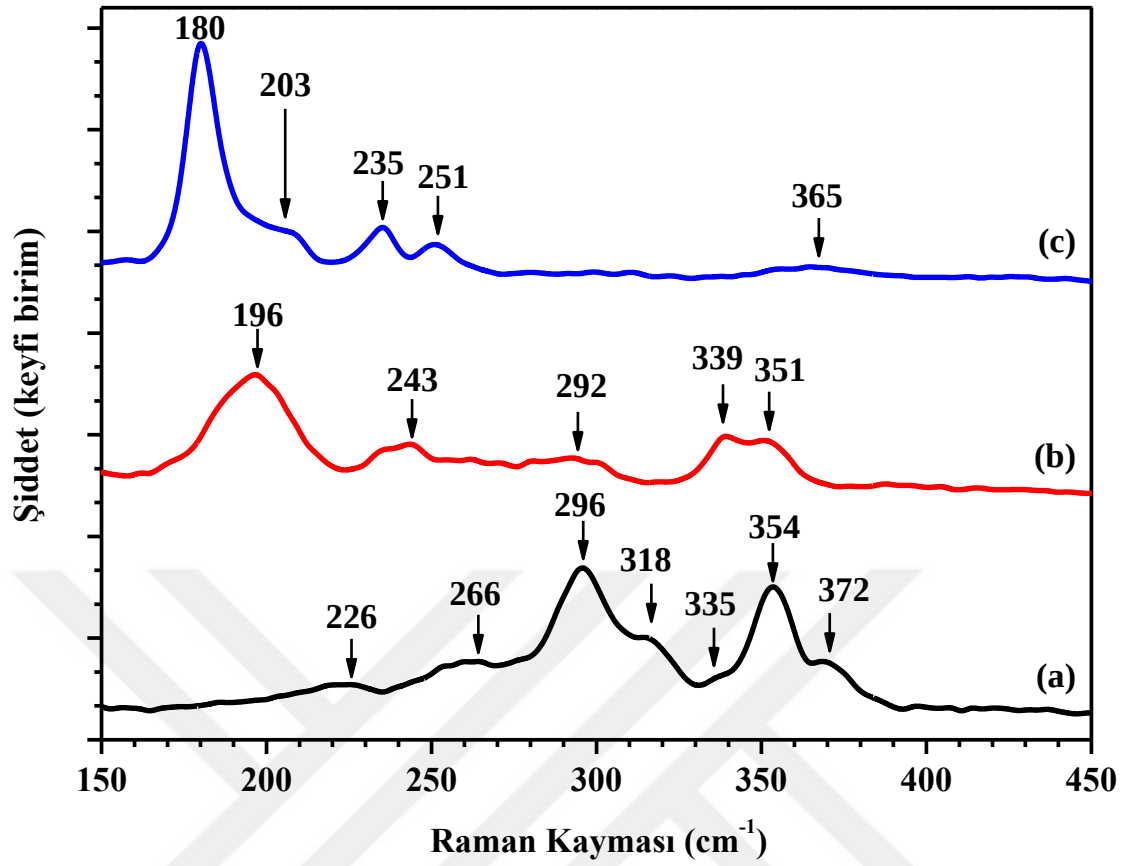
Şekil 33. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin Raman grafikleri

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında cam altlık üzerinde selenlenerek üretilmiş CTSe ince filmlerine ait Raman spektrumları Şekil 34’de verildi. 525 °C’de üretilen CTSe ince filminin Raman spektrumunda 180 cm^{-1} ’de ki baskın pikin yanında düşük şiddette 203 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 251 cm^{-1} ve 365 cm^{-1} ’de pikler olduğu tespit edildi. Selenleme sıcaklığının artmasıyla pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik olmadığı ancak pik şiddetlerinde azalma olduğu görüldü. 365 cm^{-1} ’de ki pikin selenleme sıcaklığının artmasıyla kaybolduğu belirlendi.



Şekil 34. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin Raman grafikleri

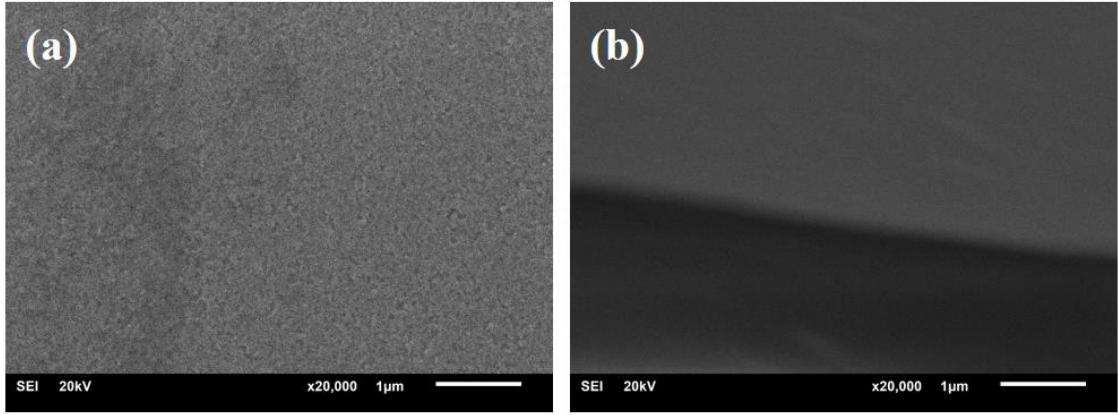
Şekil 35’de cam altlık üzerinde 550 °C’de tavllanmış üç farklı kompozisyonun (CTS, CTSSe ve CTSe) Raman grafikleri verildi.



Şekil 35. 550 °C’de üretilen (a) CTS, (b) CTSSe ve (c) CTSe ince filmlerinin Raman grafikleri

3.1.4. SEM Ölçümleri

Sol-jel yöntemi kullanılarak cam altlık üzerinde üretilen öncül katmanın yüzey ve 60° açı verilerek alınmış kesit SEM fotoğrafları Şekil 36’da verildi. Kesit SEM görüntülerinden öncül katmanın kalınlığının yaklaşık 244 nm olduğu belirlendi.



Şekil 36. Cam altlık üzerinde üretilen öncül katmanın (a) yüzey, (b) 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları

Cam altlık üzerinde iki aşamalı olarak 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında üretilmiş CTS ince filmlerine ait üstten ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları Şekil 37’de verildi. Filmlerin yüzeylerinin yoğun, pürüzlü ve kompakt bir yapıya sahip olduğu belirlendi. Ayrıca belirgin bir şekli olmayan tanelerden oluştuğu tespit edildi. 525 °C’de sülfürlenerek hazırlanan ince filmin ortalama kalınlık değeri 205 nm olarak belirlendi. 550 °C sıcaklığında üretilen CTS ince filminin kalınlığı ortalama 266 nm iken 575 °C sıcaklığında üretilen filmin kalınlığı ortalama 305 nm olarak hesaplandı. 525 ve 550 °C sıcaklığında sülfürlenmiş CTS ince filmlerin SEM görüntülerinin birbirine benzer tane boyutu ve homojenlikte olduğu görüldü. Bunun yanında 575 °C sıcaklığında hazırlanan ince film numunesinin yüzey morfolojisine bakıldığında, yapının iç içe geçtiği, tane sınırlarının kaybolduğu görüldü.

Sülfürleme-selenleme işlemine tabi tutularak üretilmiş CTSSe ince filmlerine ait SEM görüntüleri (Şekil 38) incelendiğinde numunelerin sıcaklığın artması ile birlikte yüzey morfolojisinin daha kapalı ve sürekli film bölgesine dönüştüğü görüldü. 525 °C’de üretilen ince filmin kalınlığı ortalama 195 nm olarak belirlenirken, üretim sıcaklığının artması ile birlikte filmlerinde kalınlığının arttığı belirlendi. 550 °C ve 575 °C’de üretilen film kalınlıkları sırasıyla ortalama 218 nm ve 228 nm olarak belirlendi. 525 °C ve 550 °C sıcaklıklarında üretilen numunelerin SEM görüntülerinden yüzeylerin homojen olmadığı tespit edildi. Bunların yanı sıra 525 °C’de üretilen CTSSe numunesinin SEM görüntülerindeki parlak yapılar (özellikle iğne şeklindeki yapılar) tespit edildi.

Farklı sıcaklıklarda selenlenmiş CTSe ince filmlerinin SEM görüntülerinden (Şekil 39) 525 °C’de selenlenerek hazırlanan filmin alt kısmında sürekli bir kaplama bölgesi

olduğu görüldü. Sürekli film bölgesinin üzerinde birbirinden ayırık kümelenmiş durumda homojen olmayan büyük tanelerin varlığı tespit edildi. Kesit fotoğraflarından tespit edilen alt katman kalınlığı yaklaşık 200 nm civarında iken, yüzeyde yükselen iri taneler ile ortalama film kalınlığı 553 nm olarak hesaplandı.

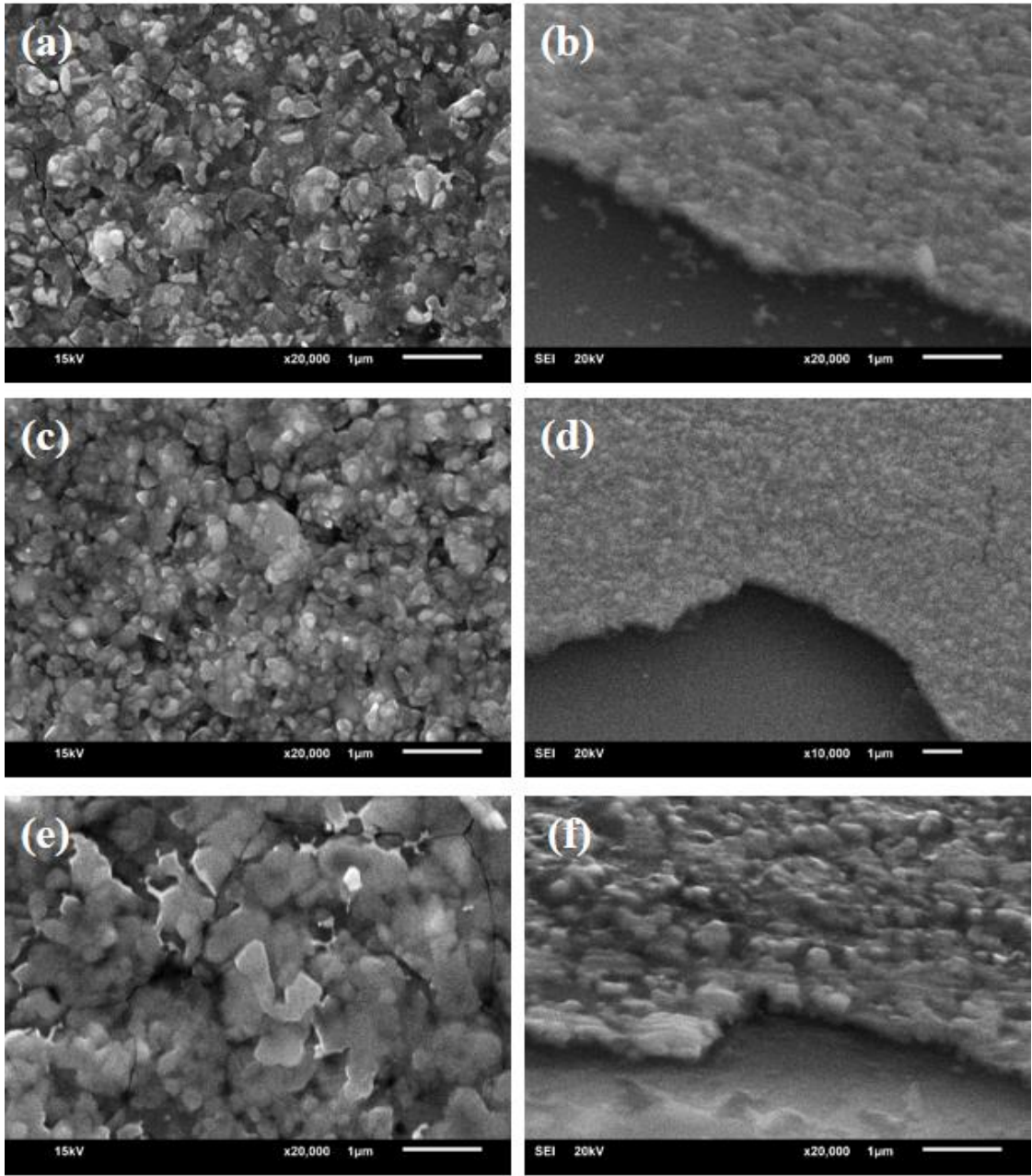
Selenleme sıcaklığının 550 °C'ye çıkması ile tanelerin biraz daha irileşerek birbirlerine doğru genişlediği tespit edildi. Tanelerin arasındaki boşlukların kapandığı görülen film yüzeyinde, toplam film kalınlığı 385 nm olarak hesaplandı.

575 °C'de üretilen CTSe ince film yüzeyi incelendiğinde homojen olmayan tanecik kümelerinin tekrar birbirinden uzaklaşmaya başladığı görüldü. Film kalınlığı ortalama 590 nm olarak tespit edildi.

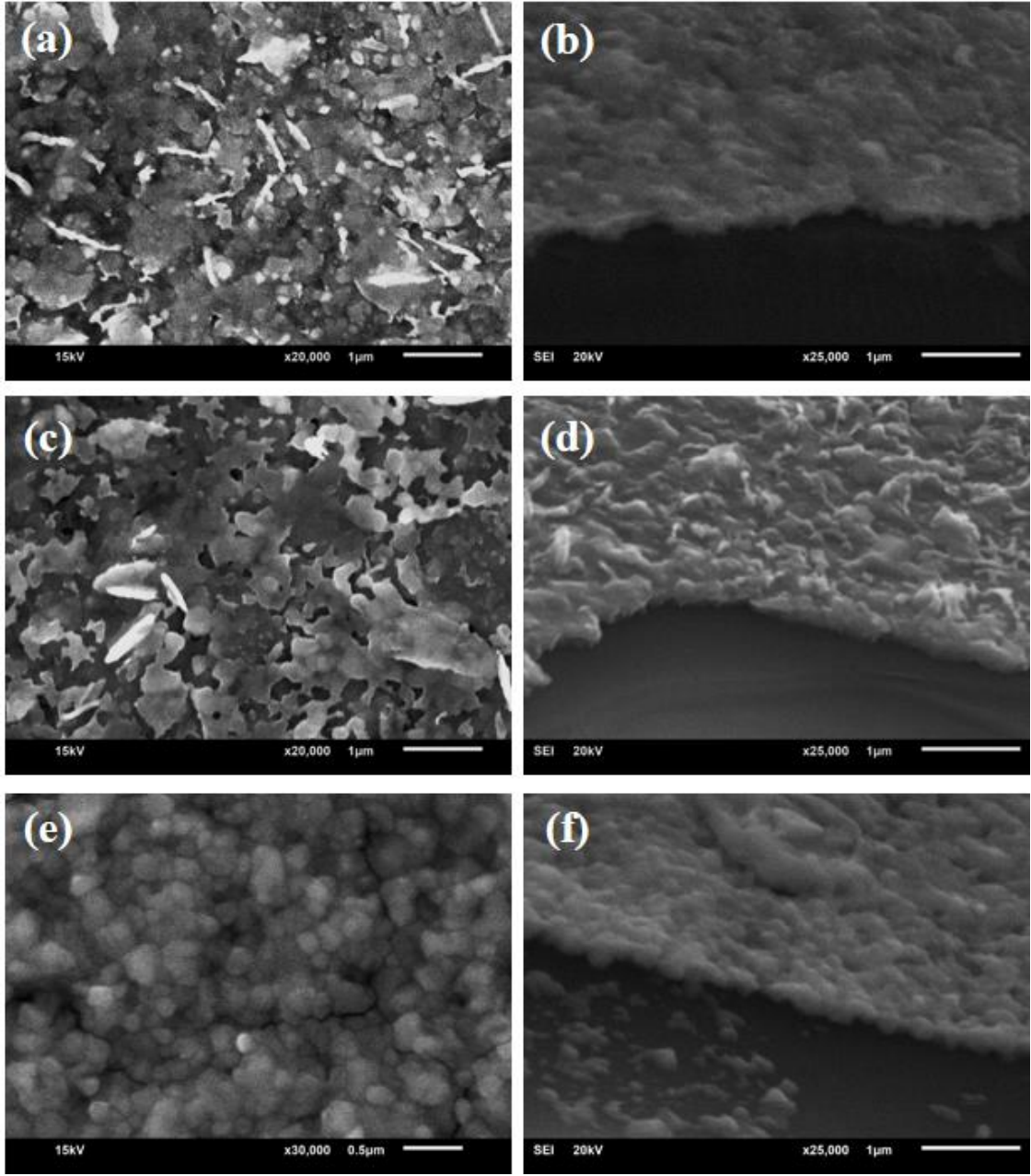
Tablo 6, farklı sıcaklıklarda cam altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin kalınlıklarının ortalamasını göstermektedir.

Tablo 6. Cam altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin kalınlığı

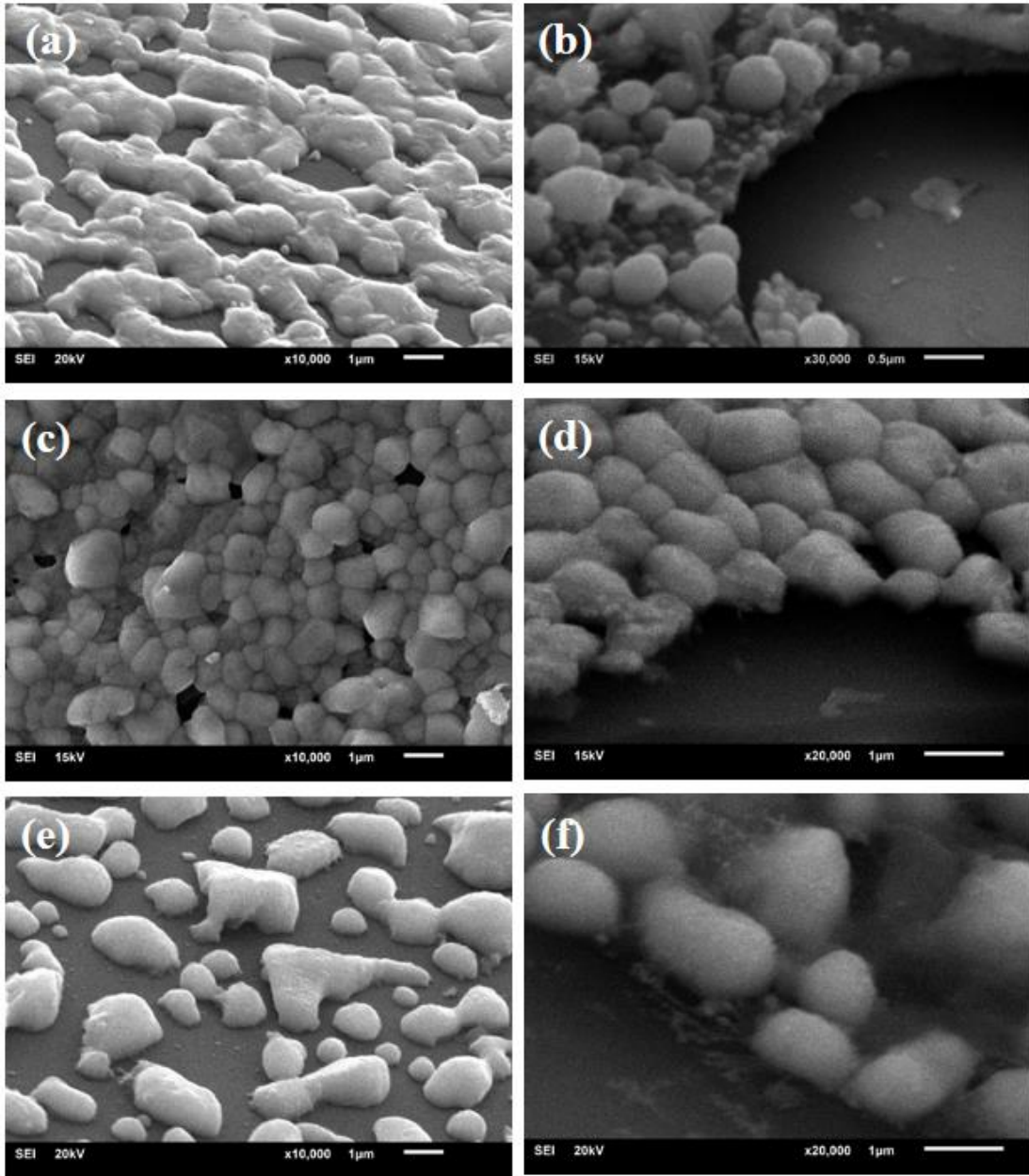
	525 °C	550 °C	575 °C
CTS	205 nm	266 nm	305 nm
CTSSe	195 nm	218 nm	228 nm
CTSe	553 nm	385 nm	590 nm



Şekil 37. (a) ve (b) 525 °C, (c) ve (d) 550 °C, (e) ve (f) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin üstten ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları



Şekil 38. (a) ve (b) 525 °C, (c) ve (d) 550 °C, (e) ve (f) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin üstten ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları



Şekil 39. (a) ve (b) 525 °C, (c) ve (d) 550 °C, (e) ve (f) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin üstten ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları

3.1.5. Optik Ölçümler

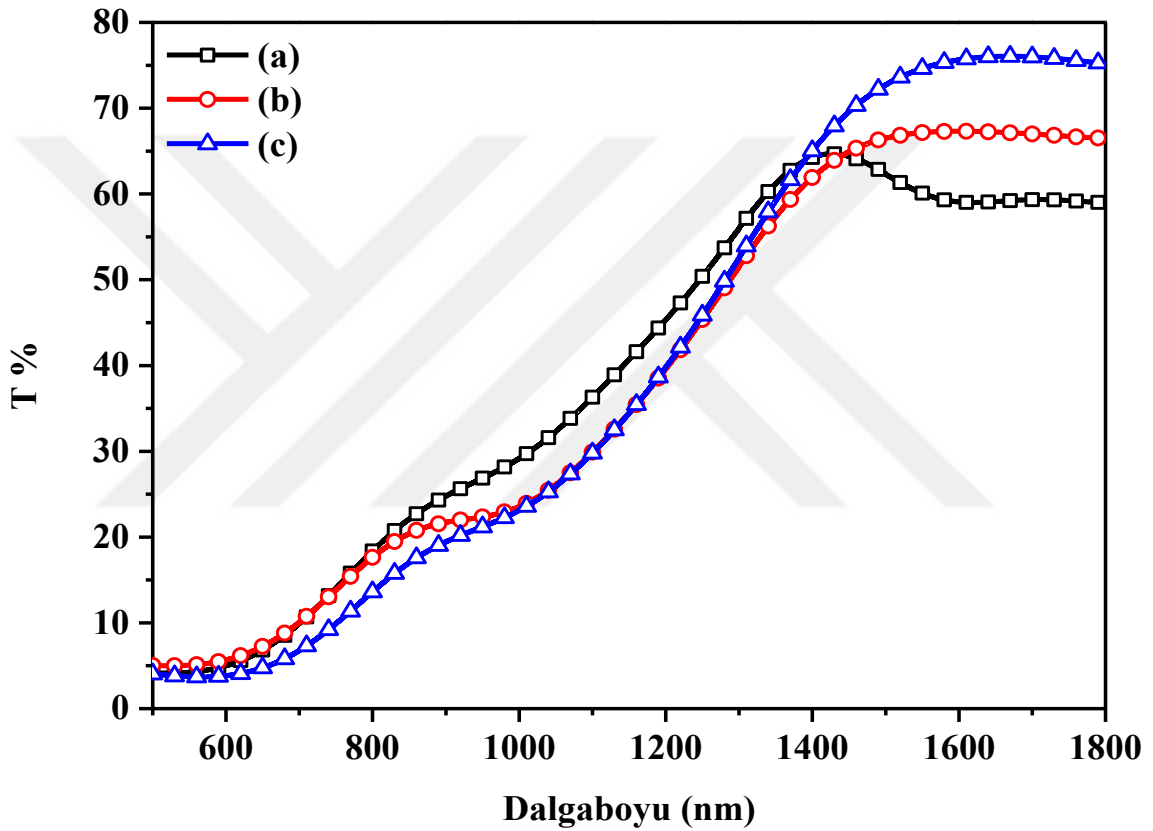
Sol-jel tekniği ile üretilmiş Cu_2Sn öncül katmanlarının 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında hızlı termal tavlama fırını ile sülfürlenmesi ile oluşmuş CTS, CTSSe ve CTSe ince filmlerine ait 500-1800 nm dalgaboyu aralığındaki optik geçirgenlik grafikleri sırasıyla Şekil 40, Şekil 41 ve Şekil 42’de verildi.

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarda sülfürlenmiş CTS yarıiletken ince filmlerin optik

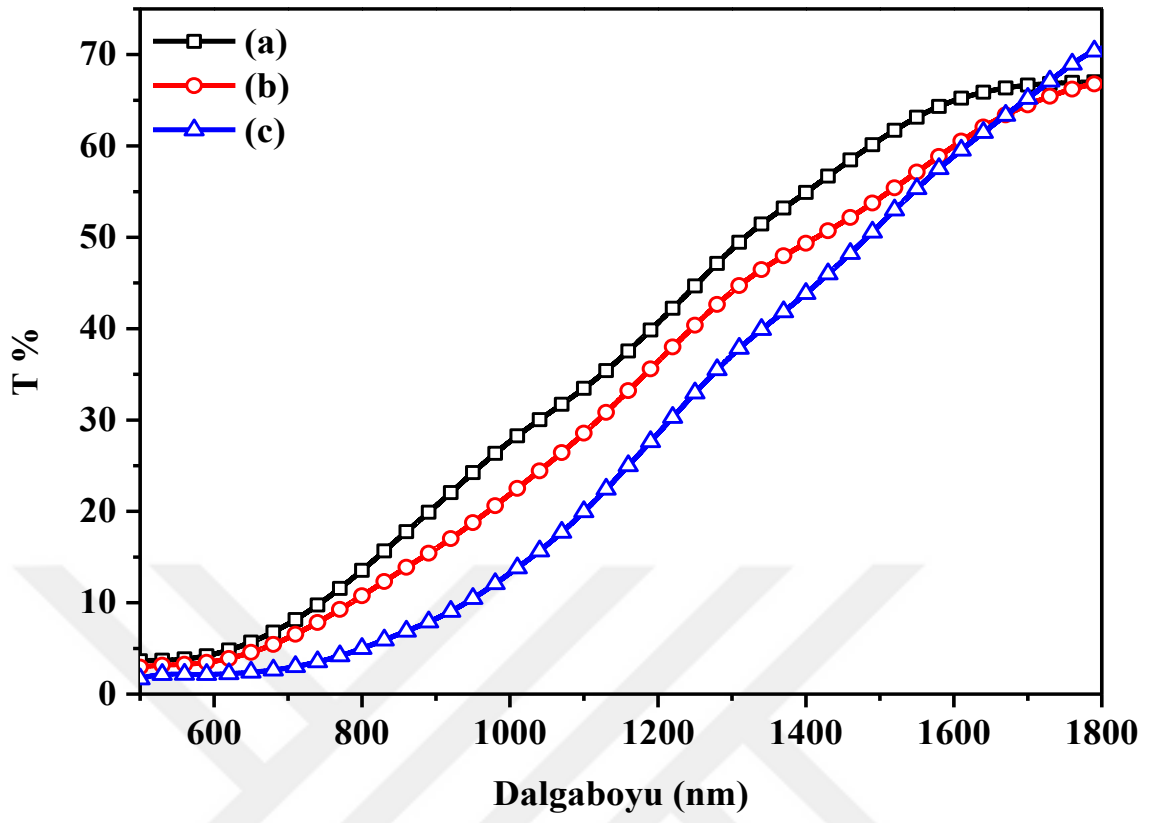
geçirgenlik grafiklerinden görüldüğü üzere geçirgenlik değerlerinin yaklaşık %60 ile %80 aralığında olduğu belirlendi. ayrıca iki soğurma bölgesine sahip olduğu tespit edildi.

CTSe ince filmlerine ait optik geçirgenlik değerinin yaklaşık aynı ve %65 civarında olduğu görüldü.

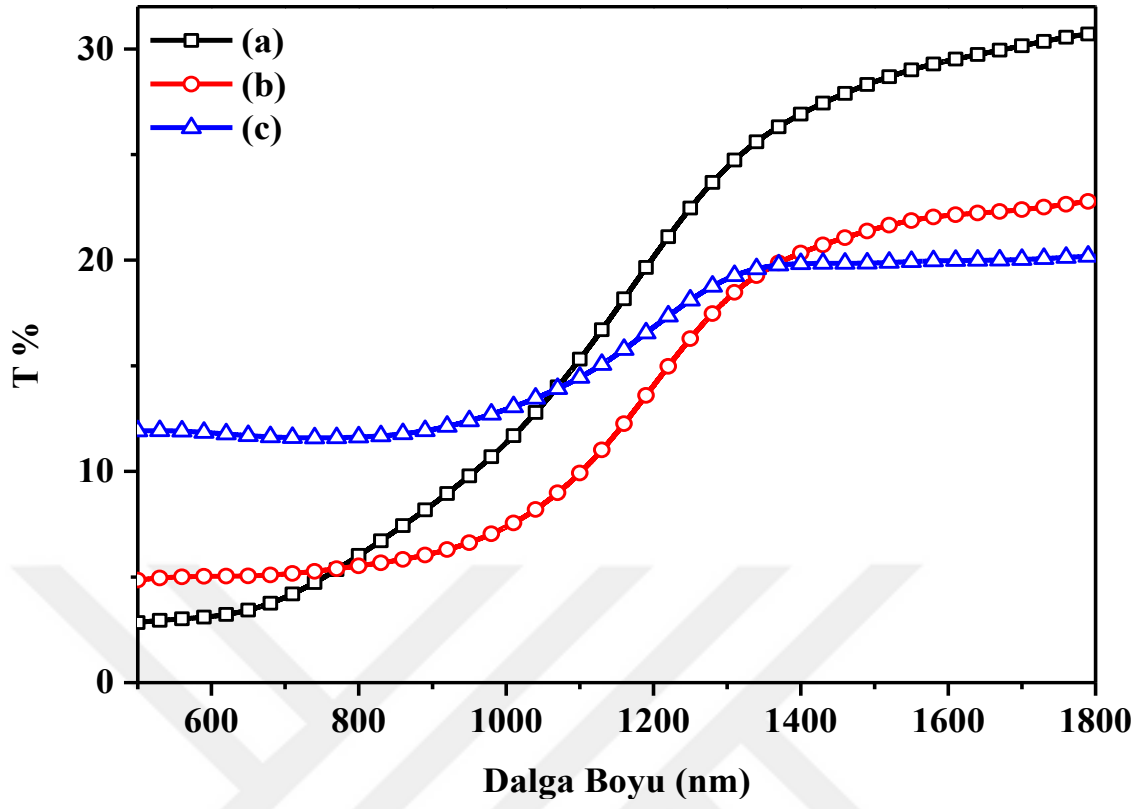
CTSe numunelerine ait optik geçirgenlik grafiğine göre 525 °C’de üretilen CTSe örneğinin optik geçirgenliği %30 civarında iken 550 °C ve 575 °C’de üretilen örneklerin optik geçirgenliği %20 civarında olduğu tespit edildi.



Şekil 40. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin optik geçirgenlik grafiği

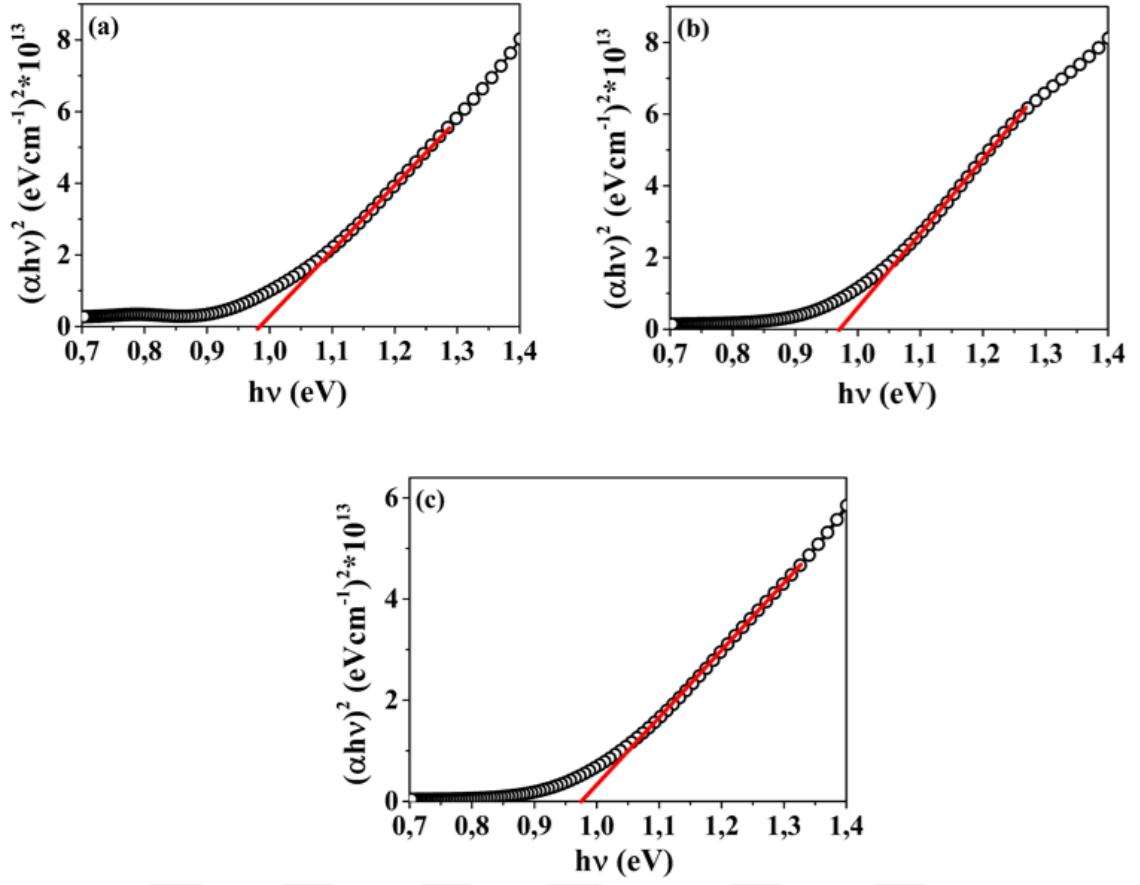


Şekil 41. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin optik geçirgenlik grafiği

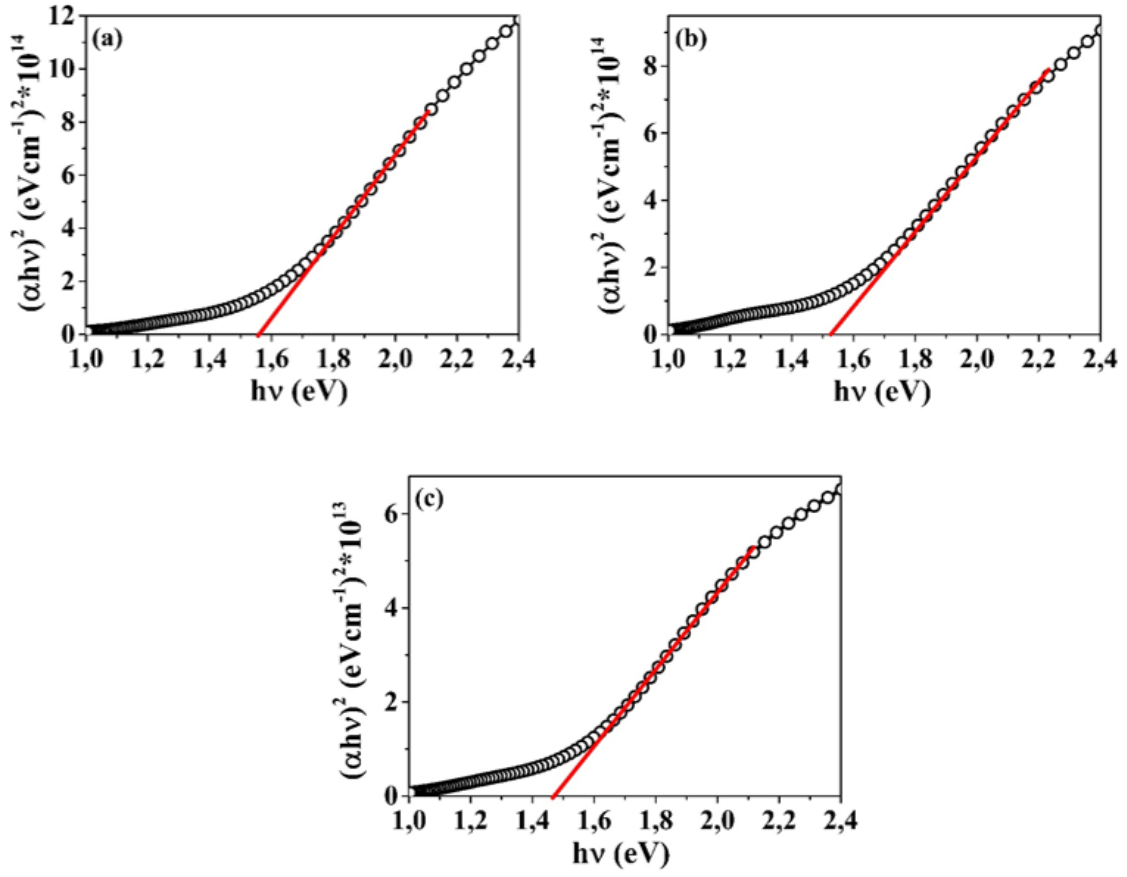


Şekil 42. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin optik geçirgenlik grafiği

CTS ince filmlerine ait, yasak enerji aralığının belirlenebilmesi için çizilmiş farklı skalalardaki $(ahv)^2-hv$ eğrileri Şekil 43 ve Şekil 44’de görülmektedir.

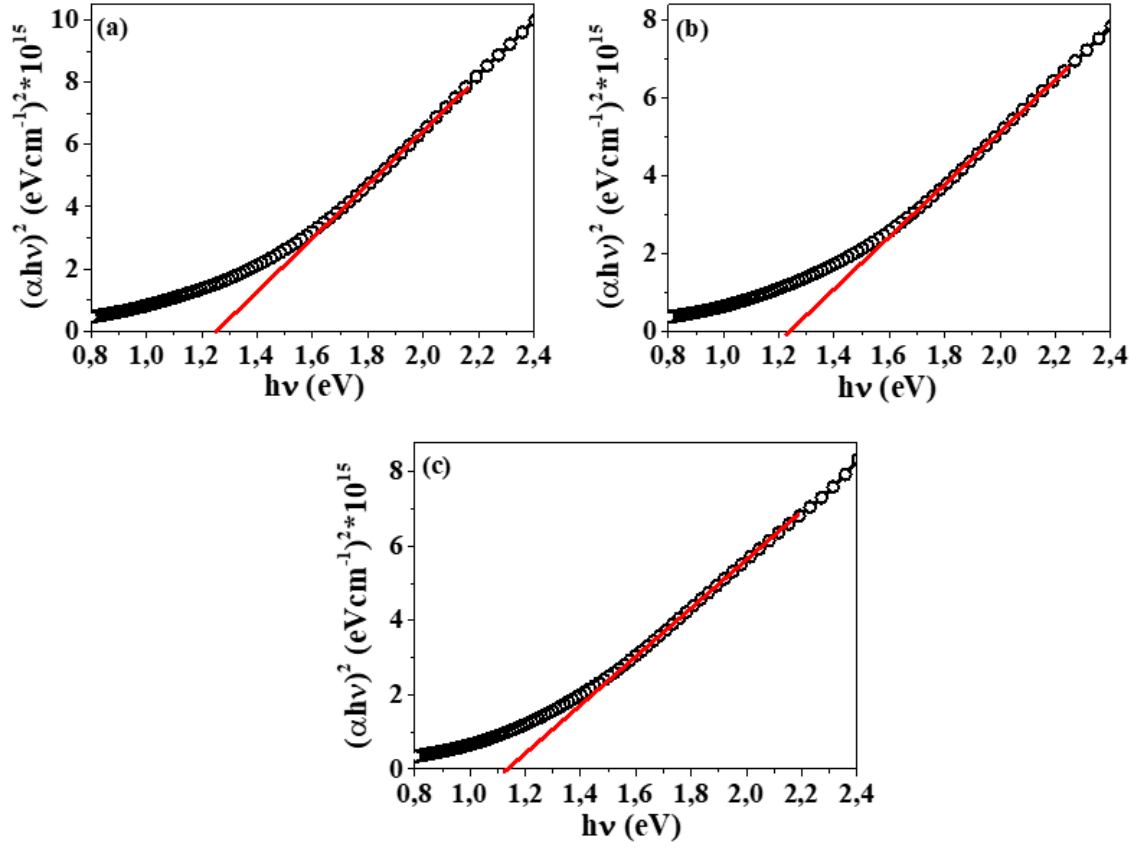


Şekil 43. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin 0,7-1,4 eV aralığındaki çizilmiş $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği

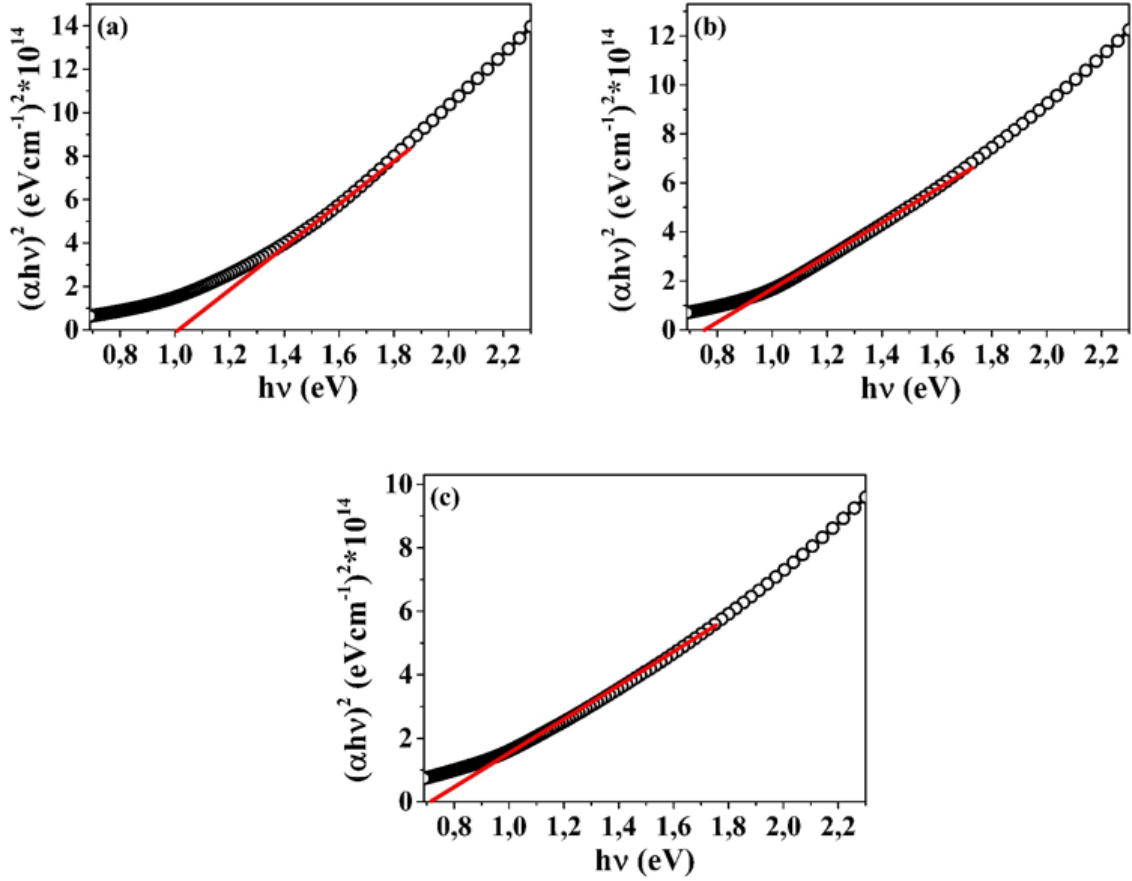


Şekil 44. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin 1-2,4 eV aralığındaki çizilmiş $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği

Şekil 45 ve Şekil 46’da sırasıyla, CTSSe ve CTSe ince filmlerine ait $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafikleri verildi.



Şekil 45. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe ince filmlerinin $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ grafiği



Şekil 46. (a) 525 °C, (b) 550 °C, (c) 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin $(\alpha hv)^2-hv$ grafiği

Tablo 7’de sırasıyla Şekil 43 ve Şekil 44’den CTS, Şekil 45’den CTSSe ve Şekil 46’dan yararlanarak belirlenen CTSe ince filmlerine ait yasak enerji aralığı değerleri verildi.

Tablo 7. CTS, CTSSe ve CTSe numunelerine ait E_g değerleri tablosu

		525 °C	550 °C	575 °C
CTS	E_{g1} (eV)	0,99	0,97	0,98
	E_{g2} (eV)	1,56	1,51	1,47
CTSSe	E_g (eV)	1,26	1,25	1,14
CTSe	E_g (eV)	1,06	0,78	0,74

Yasak enerji aralığı değerlerini içeren Tablo 7 incelendiğinde, 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS ince filmlerinin iki bant kenarı geçişine sahip olduğu tespit edildi. 525 °C’de sülfürlenerek üretilen ince filmin birinci yasak enerji aralığı 0,99 eV,

ikinci yasak enerji aralığı 1,56 eV olarak belirlendi. 550 °C’de sülfürlenerek üretilen ince filmin birinci yasak enerji aralığı 0,97 eV, ikinci yasak enerji aralığı 1,51 eV olarak belirlendi. Ayrıca 575 C’de sülfürlenerek üretilen ince filmin birinci yasak enerji aralığı 0,98 eV, ikinci yasak enerji aralığı 1,47 eV olarak tespit edildi. 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretilen CTSSe ince filmlerine ait yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 1,26 eV, 1,25 eV ve 1,14 eV olarak belirlendi. 525 °C’de üretilen CTSe ince filminin yasak enerji aralığı 1,06 eV iken 550 °C’de 0,78 eV ve 575 °C’de 0,74 eV olduğu görüldü.

3.1.6. Elektriksel Ölçümler

Cam altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin taşıyıcı tipini belirleyebilmek için sıcak uç yöntemi kullanıldı. Yarıiletken filmlere uygulanan sıcak uç yönteminde bütün numunelerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlendi. Cam altlık üzerine üretilmiş CT(S,Se) ince filmlerine ait elektriksel özellikler (özdirenç ve taşıyıcı yoğunluğu) Tablo 8’de verildi.

Cam altlık üzerinde üretilen CTS ince filmlerinin özdirenç değerleri 525 °C’de 0,306 Ω cm, 550 °C’de 1,29 Ω cm ve 575 °C’de 0,602 Ω cm olarak tespit edildi. 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretilen CTSSe ince filmlerine ait özdirenç değerleri sırasıyla 0,339 Ω cm, 0,248 Ω cm ve 0,189 Ω cm olarak tespit edildi. 525 °C’de selenlenerek üretilen CTSe numunesine ait özdirenç değeri 0,0321 iken 550 °C’de 39,4 Ω cm ve 575 °C’de 548 Ω cm olduğu belirlendi.

CT(S,Se) ince filmlerinin Van der Pauw yöntemi ile belirlenen taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin $3,43 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ile $1,01 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ aralığında olduğu belirlendi.

Tablo 8. CTS, CTSSe ve CTSe numunelerine ait elektriksel özellikler

		525 °C	550 °C	575 °C
CTS	Özdirenç (Ω cm)	0,306	1,29	0,642
	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	$2,77 \times 10^{18}$	$2,27 \times 10^{17}$	$4,18 \times 10^{18}$
CTSSe	Özdirenç (Ω cm)	0,339	0,248	0,189
	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	$4,95 \times 10^{18}$	$1,64 \times 10^{19}$	$5,05 \times 10^{18}$
CTSe	Özdirenç (Ω cm)	0,032	39,4	548
	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-3})	$1,01 \times 10^{20}$	$2,15 \times 10^{16}$	$3,43 \times 10^{15}$

3.2. n-Si Altlık Üzerinde Üretilen Filmler

Cam altlık üzerinde 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTS, CTSe ve CTSSe numunelerine yapılan yapısal, optik ve elektriksel incelemelerin ardından elde edilen bilgiler doğrultusunda, n-Si altlıkların üzerine CT(S,Se) yapılarının üretim sıcaklığı olarak 550 °C belirlendi.

Bu bölümde Si altlıklar üzerinde 550 °C’de hazırlanan n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklem aygıt yapısının yapısal, optik ve elektriksel özellikleri belirlendi.

3.2.1. EDS Ölçümleri

550 °C’de Si altlık üzerinde üretilen $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S,Se})_3$ yapılarının farklı noktalarından ve haritalamalarından elde edilen ortalama atomik yüzde ve atomik oranlar Tablo 9’da verildi.

n-Si altlık üzerine üretilen öncül katmanın (Cu_2Sn) elementel kompozisyonunun, teorik olarak %66,6 Cu ve %33,3 Sn olması beklenmektedir. Yapılan EDS ölçüm sonuçlarının ortalamasından elde edilen verilerden (Tablo 9), atomik Cu konsantrasyonu %65,38 ve Sn konsantrasyonu %34,63 olduğu görüldü. Ortalama Cu/Sn oranı 1,89 olarak tespit edildi.

n-Si/p-CT(S,Se) ince filmlerinin EDS sonuçları incelendiğinde yapılardaki Cu atomik yüzdesinin CTS’de 31,66, CTSSe’de 30,80 ve CTSe’de 34,14 olduğu görüldü. Yapılardaki Sn atomik yüzdesi CTS, CTSSe ve CTSe ince filmlerinde sırasıyla 18,14, 18,23 ve 16,40 olarak belirlendi. CTS ve CTSSe yapılarında bulunan S elementinin

yapılardaki atomik yüzdesi sırasıyla, 50,20 ve 19,27 olarak ölçüldü. Se elementinin CTSSe ince filminin yapısında atomik yüzdesi 31,70 iken CTSe ince filminin yapısındaki yüzdesi 49,46 olarak tespit edildi. Cu/Sn atomik oranı CTS ince filmi için 1,74, CTSSe ince filmi için 1,69 ve CTSe ince filmi için 2,08 olarak tespit edildi. CTS, CTSSe ve CTSe ince filmlerinin yapısındaki (S+Se)/(Cu+Sn) atomik oranı sırasıyla 1,01, 1,04 ve 0,98 olarak belirlendi. CT(S,Se) yapılarındaki (S+Se)/Sn atomik oranı ise CTS’de 2,77, CTSSe’de 2,80 ve CTSe’de 3,02 olarak hesaplandı. Yapısında S ve Se elementlerini bulunduran CTSSe ince filminin EDS sonuçlarından hesaplanan S/(S+Se) atomik oranının 0,38 olduğu tespit edildi.

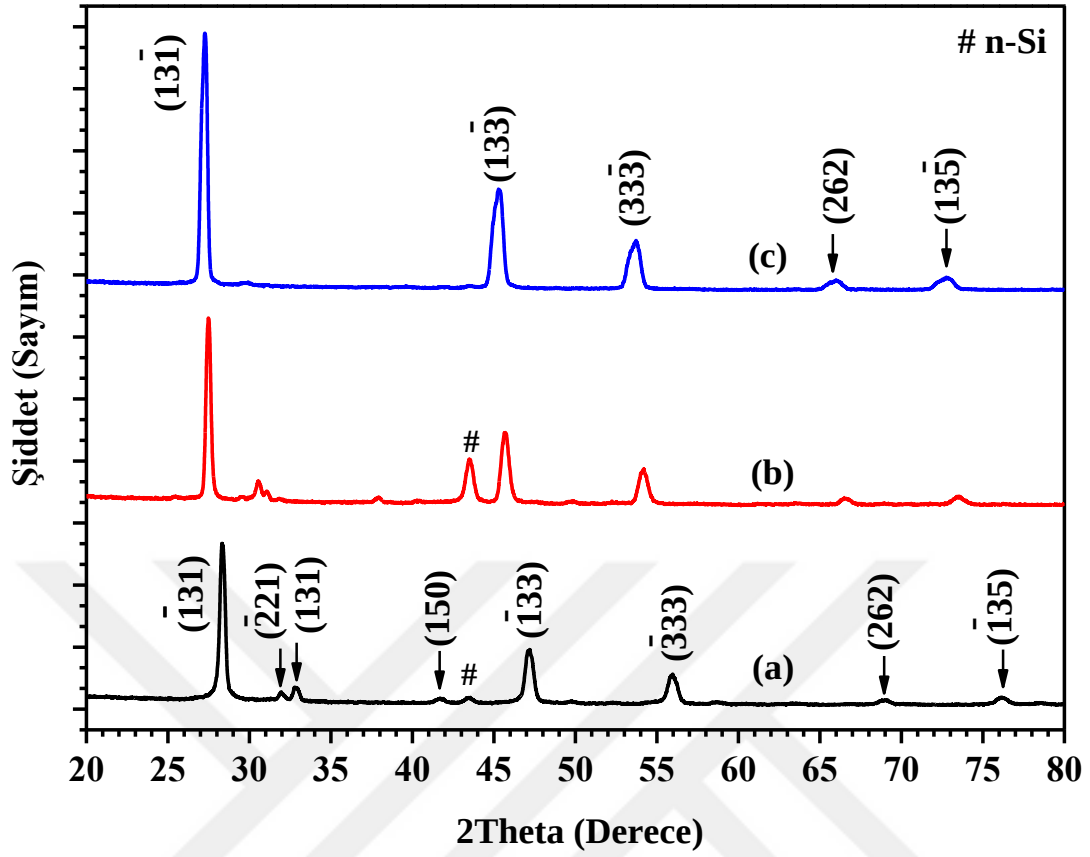
Tablo 9. CTS, CTSSe ve CTSe numunelerine ait EDS tablosu

	Atomik Yüzde (%)				Atomik Oran			
	Cu	Sn	S	Se	Cu/Sn	(S+Se)/ (Cu+Sn)	(S+Se)/ Sn	S/(S+Se)
Öncül Katman	65,38	34,63	-	-	1,89	-	-	-
CTS	31,66	18,14	50,20	-	1,74	1,01	2,77	1,00
CTSSe	30,80	18,23	19,27	31,70	1,69	1,04	2,80	0,38
CTSe	34,14	16,40	-	49,46	2,08	0,98	3,02	0,00

3.2.2. XRD Ölçümleri

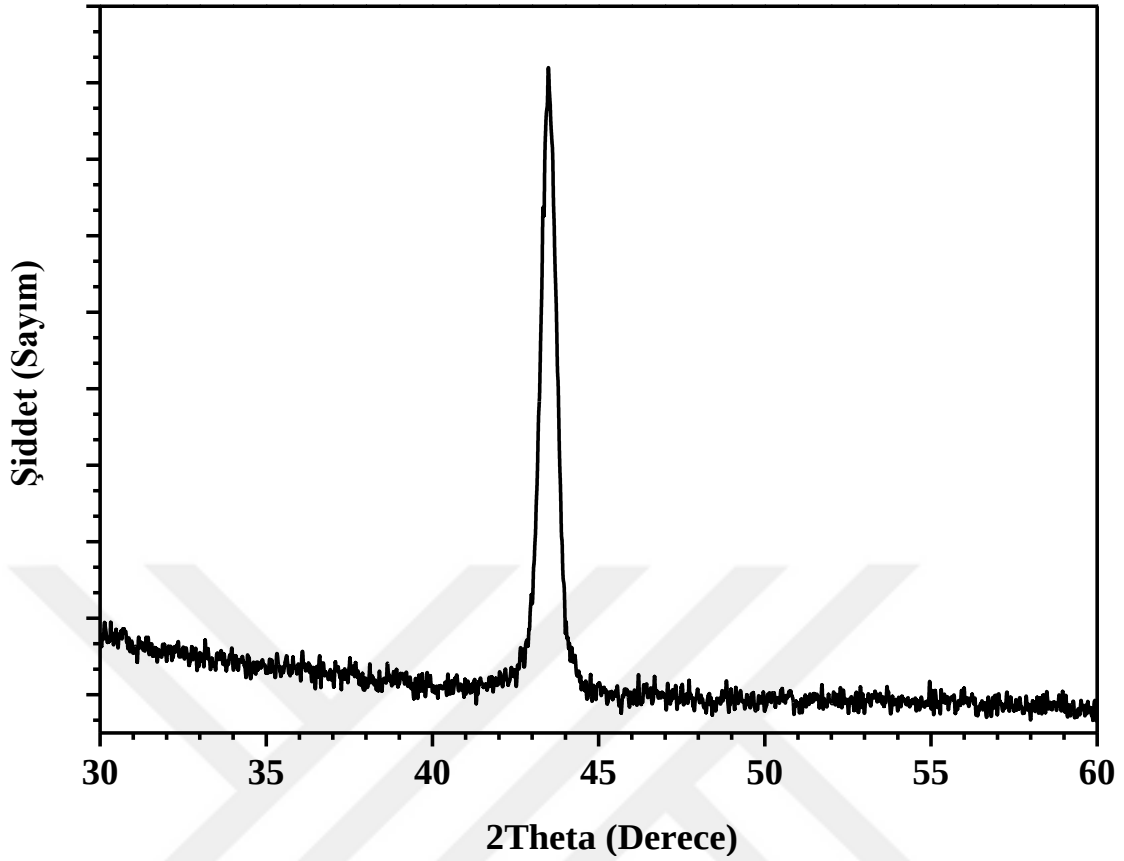
550 °C’de n-Si altlık üzerinde hazırlanan n-Si/p-CT(S,Se) yapılarının XRD ölçümleri Şekil 47’da verildi. CTS ince filmine ait XRD deseni incelendiğinde 28,32°, 47,21° ve 55,92°’de üç şiddetli pik tespit edildi. Aynı zamanda 31,77°, 32,92°, 41,67°, 69,00° ve 76,18°’de düşük şiddette beş pik belirlendi. Ayrıca CTS ince filmine ait XRD deseninde 43,32°’de bir pik tespit edildi. Bu pikin CTSSe ince filminin XRD deseninde daha şiddetli olduğu görüldü.

CTSe numunesine ait XRD deseni incelendiğinde 27,18°, 45,20° ve 53,56° üç ana pik ve 65,79° ve 72,68°’de düşük şiddette iki pik olduğu tespit edildi.



Şekil 47. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait XRD grafiği

CTS ve CTSSe ince filmlerinde 43,32°'de görülen pikin silisyum altlıktan gelebileceği tahmin edilerek n-Si altlığı XRD ölçümü yapıldı (Şekil 48). Yapılan XRD ölçümünde yaklaşık 43,35°'de şiddetli bir pik tespit edildi.

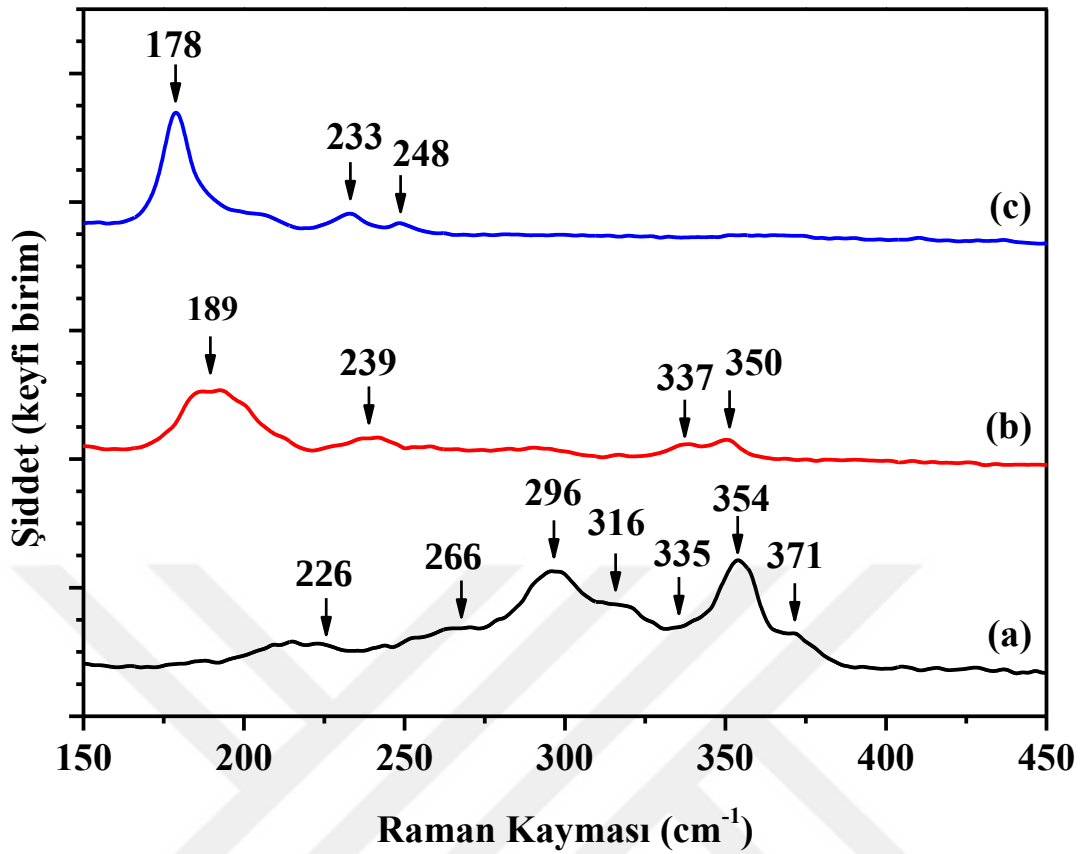


Şekil 48. (111) yönelimli n-Si altlığın arka (mat) yüzeyine ait XRD deseni

CT(S,Se) ince filmlerinin kristal yapılarının belirlenmesinde X-ışını kırınımı yöntemi tek başına yeterli olmamaktadır. Kristal yapıyı tam anlamıyla aydınlatabilmek için, numunenin, kuvvetli bir monokromatik ışın kaynağı ile ışıklandırılmasıyla elde edilen Raman ölçümü yapıldı.

3.2.3. Raman Ölçümleri

550 °C’de n-Si üzerine hazırlanan n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklem yapılarının Raman grafikleri Şekil 49’da verildi. CTS yapısına ait Raman grafiğinde 296 cm^{-1} ve 354 cm^{-1} ’de iki ana pik, 226 cm^{-1} , 266 cm^{-1} , 316 cm^{-1} , 335 cm^{-1} ve 371 cm^{-1} ’de düşük şiddette pikler tespit edildi. CTSSe ince filmine ait Raman grafiğinde 189 cm^{-1} ’de şiddetli bir pik ve 239 cm^{-1} , 337 cm^{-1} ve 350 cm^{-1} ’de düşük şiddetli pikler görüldü. CTSe ince filminin Raman grafiğinde ise 178 cm^{-1} de şiddetli bir pik, 233 cm^{-1} ve 248 cm^{-1} ’de düşük şiddetli iki pikin varlığı belirlendi.



Şekil 49. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait Raman grafiği

3.2.4. SEM Ölçümleri

n-Si altlık üzerinde 550 °C sıcaklığında üretilen n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklem yapısına ait yüzey ve 60° açı verilerek alınmış kesit SEM fotoğrafları Şekil 50’de verildi.

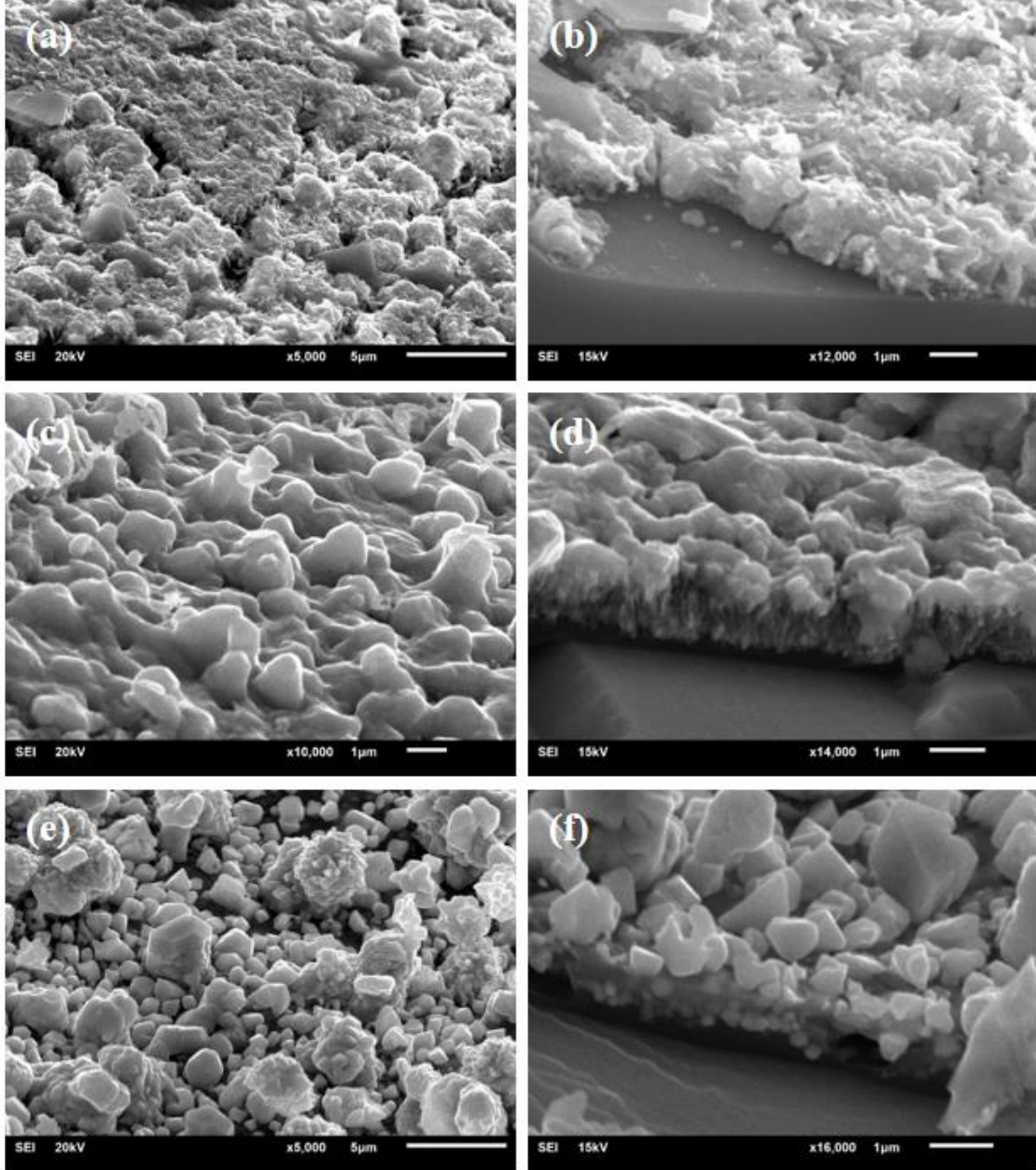
Tablo 10, n-Si altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin kalınlıklarının ortalamasını göstermektedir.

Tablo 10. n-Si altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerin kalınlığı

	Öncül Katman	n-Si/p-CTS	n-Si/p-CTSSe	n-Si/p-CTSe
Film Kalınlığı	1460 nm	1282 nm	1448 nm	1689 nm

n-Si altlık üzerine üretilen Cu₂Sn öncül katmanının ortalama kalınlığı 1460 nm, CTS ince filminin ortalama kalınlığı ise 1282 nm olarak hesaplandı. CTSSe ince filminin ortalama kalınlığı 1448 nm olarak tespit edildi. Ancak film yüzeyi incelendiğinde çukur ve tepe noktalarının varlığı dikkat çekmektedir. Çukur noktalarında yaklaşık film

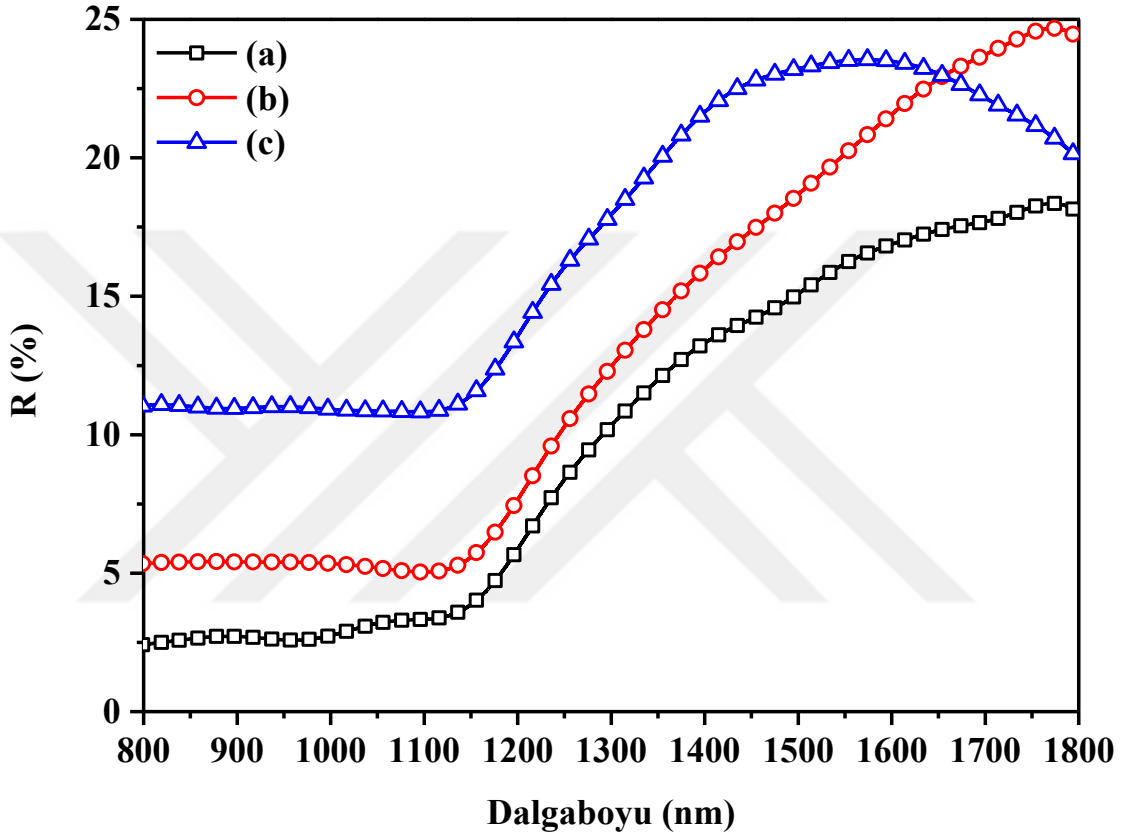
kalınlığı 843 nm iken tepe noktalarında film kalınlığı 1742 nm'ye çıkmaktadır. CTSe ince film yüzeyinde ise daha küçük tanelerden oluşan alt katman üzerinde daha büyük boyutta tanelerin varlığı tespit edildi. CTSe ince filminin ortalama kalınlığı 1689 nm olarak hesaplandı.



Şekil 50. (a) ve (b) CTS, (c) ve (d) CTSSe, (e) ve (f) CTSe ince filmlerinin yüzey ve 60° ile çekilmiş kesit SEM fotoğrafları

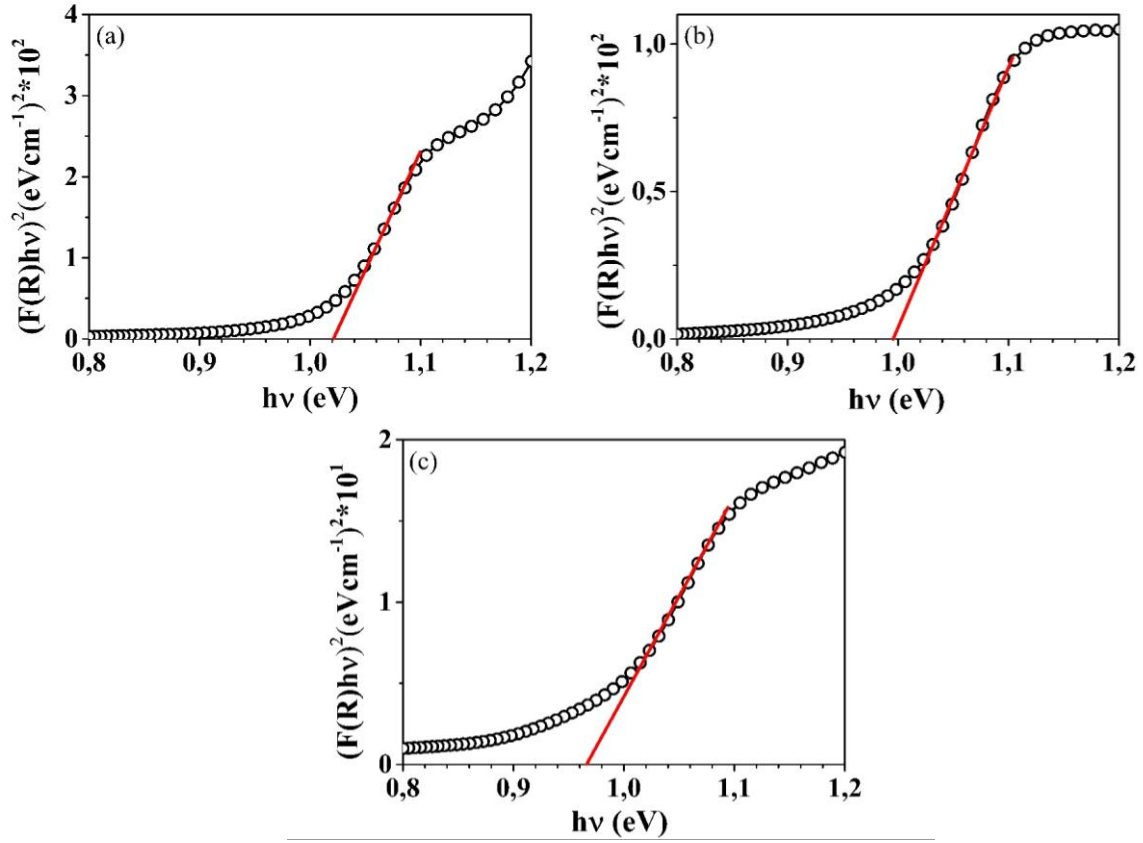
3.2.5. Optik Yansıma (Reflectance) Ölçümleri

Şekil 51, Al/n-Si/p-CT(S,Se) diyotlarına ait 800-1800 nm dalgaboyu aralığında ölçülmüş optik yansıma spektrumlarını göstermektedir. Al/n-Si/p-CT(S,Se) diyotlarının optik yansıma değerlerinin %15 ile %25 arasında olduğu belirlendi.



Şekil 51. Al/n-Si/p-CT(S,Se) diyotlarına ait (a) CTS, (b) CTSSe, (c) CTSe optik yansıma grafiği

Al/n-Si/p-CTS, Al/n-Si/p-CTSSe, Al/n-Si/p-CTSe heteroeklem yapılarına ait $(F(R)hv)^2-hv$ grafikleri sırasıyla Şekil 52 (a), (b) ve (c)'de verildi.



Şekil 52. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait $(F(R)hv)^2-hv$ grafiği

$(F(R)hv)^2-hv$ grafiklerinden elde edilen yasak enerji aralığı (E_g) değerleri Tablo 11’de verildi. n-Si/p-CTS yapısına ait yasak enerji aralığı 1,02 eV iken n-Si/p-CTSSe yapısının yasak enerji aralığı 1,00 eV ve n-Si/p-CTSe yapısının yasak enerji aralığı 0,96 eV olarak belirlendi.

Tablo 11. Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem diyot yapılarına ait E_g değerleri tablosu

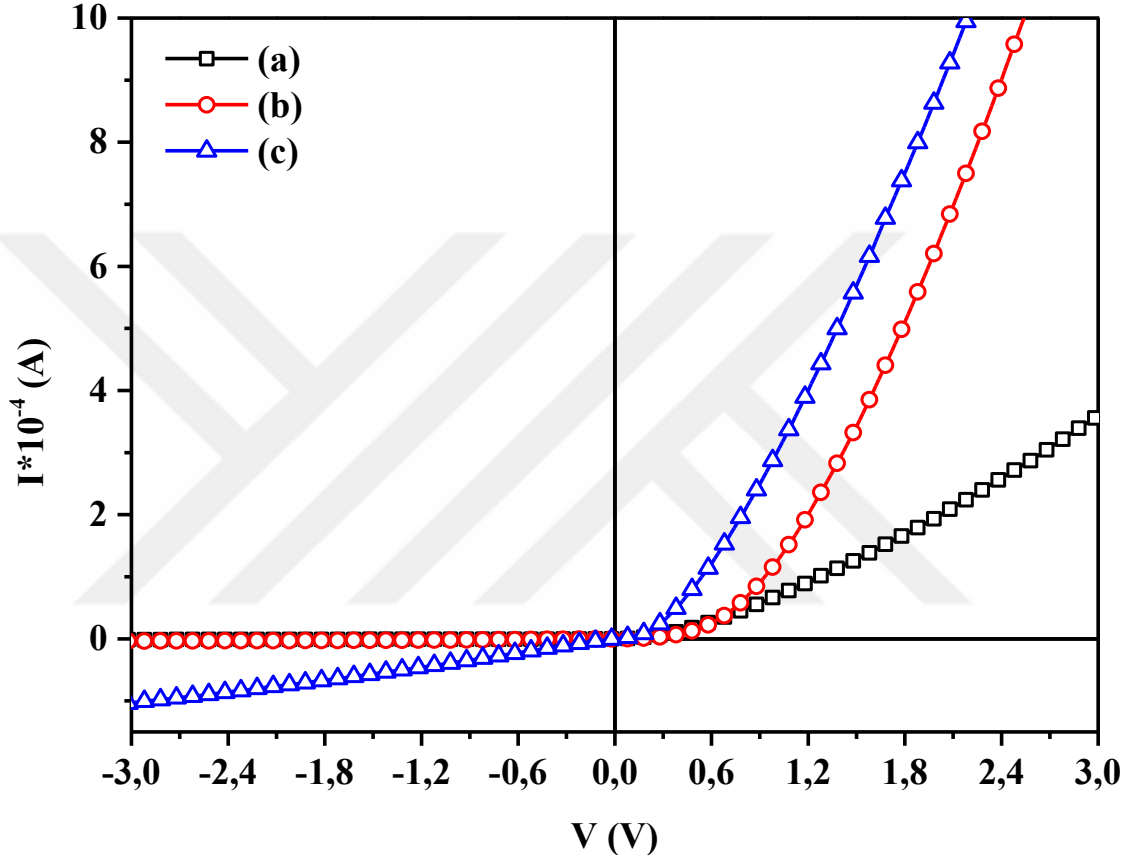
	CTS-Mo	CTSSe-Mo	CTSe-Mo
E_g (eV)	1,02	1,00	0,96

3.2.6. Elektriksel Ölçümler

n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklemine ön (Mo) ve arka (Al) kontakları yapıldıktan sonra elektriksel ölçümleri gerçekleştirildi. Yapılan ölçümlere ait sonuçlar akım-voltaj ve kapasitans-voltaj incelemeleri olmak üzere iki ayrı başlıkta ele alındı.

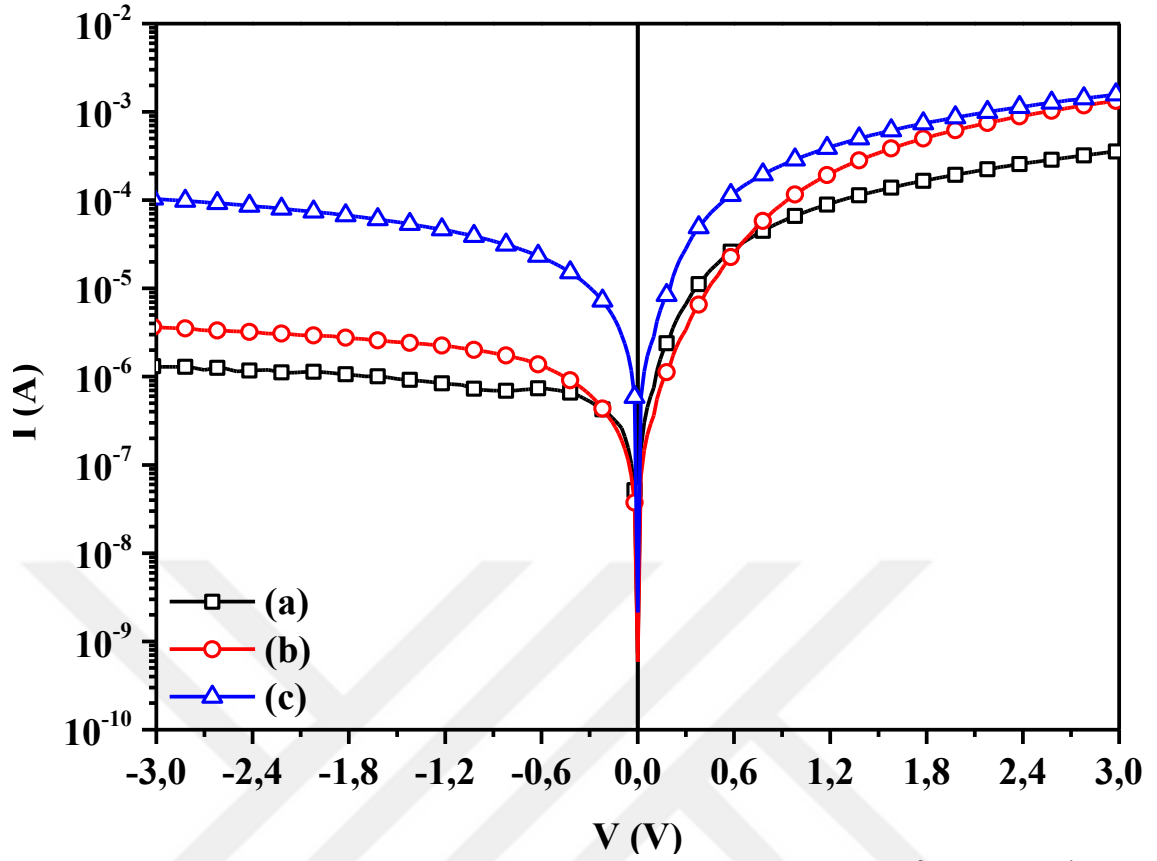
3.2.6.1. Akım-Voltaj Ölçümleri

Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo diyotlar oda sıcaklığında (300 K) doğru ve ters ön gerilim altında akım-voltaj ölçümleri gerçekleştirildi. Diyotlara ait akım-voltaj grafiği Şekil 53'de verildi.



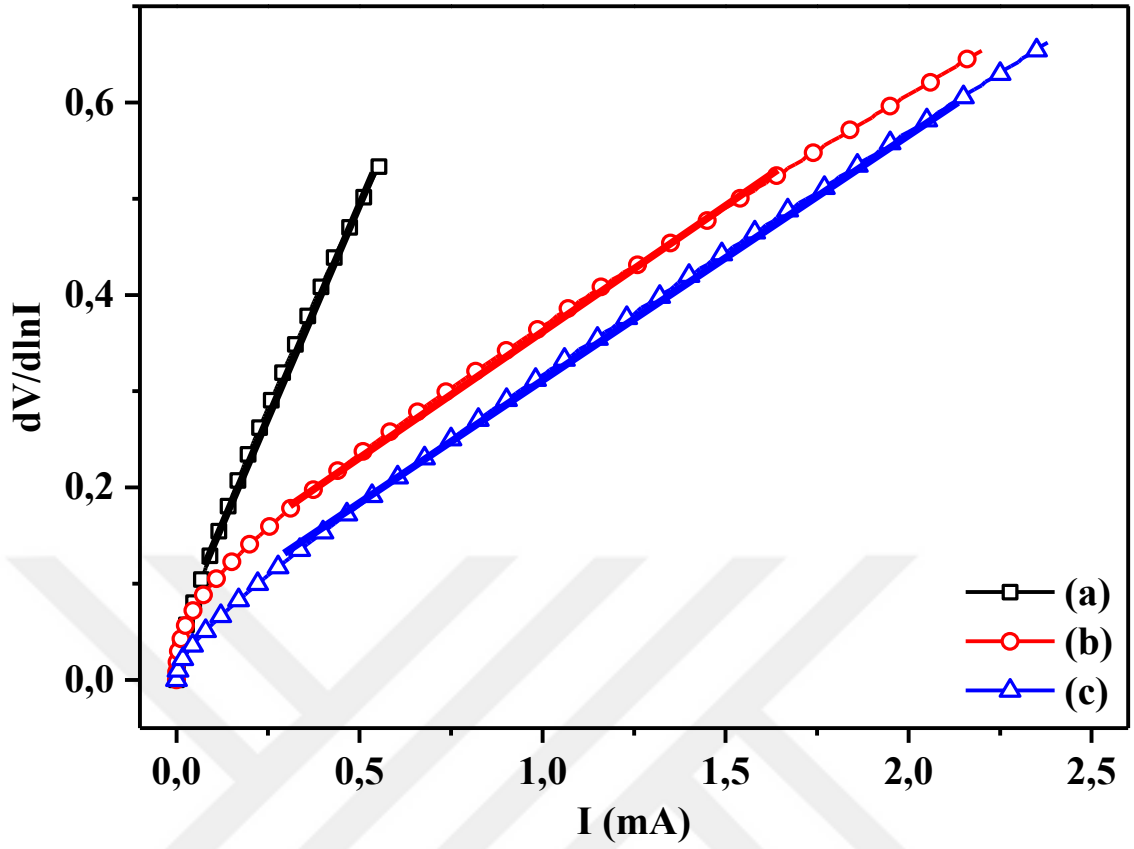
Şekil 53. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait I - V grafiği

Şekil 54, Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo diyotlarına ait yarılogaritmik akım-voltaj grafikleridir. Bu grafikte ileri beslem bölgesinin $V=0$ 'da ekstrapolasyonu yapıldı ve denklem 6 kullanılarak ϕ_B hesaplandı. $\ln I$ - V grafiğinin doğrusal kısmının $\ln I$ eksenini kestiği nokta yardımıyla I_s değeri bulundu.

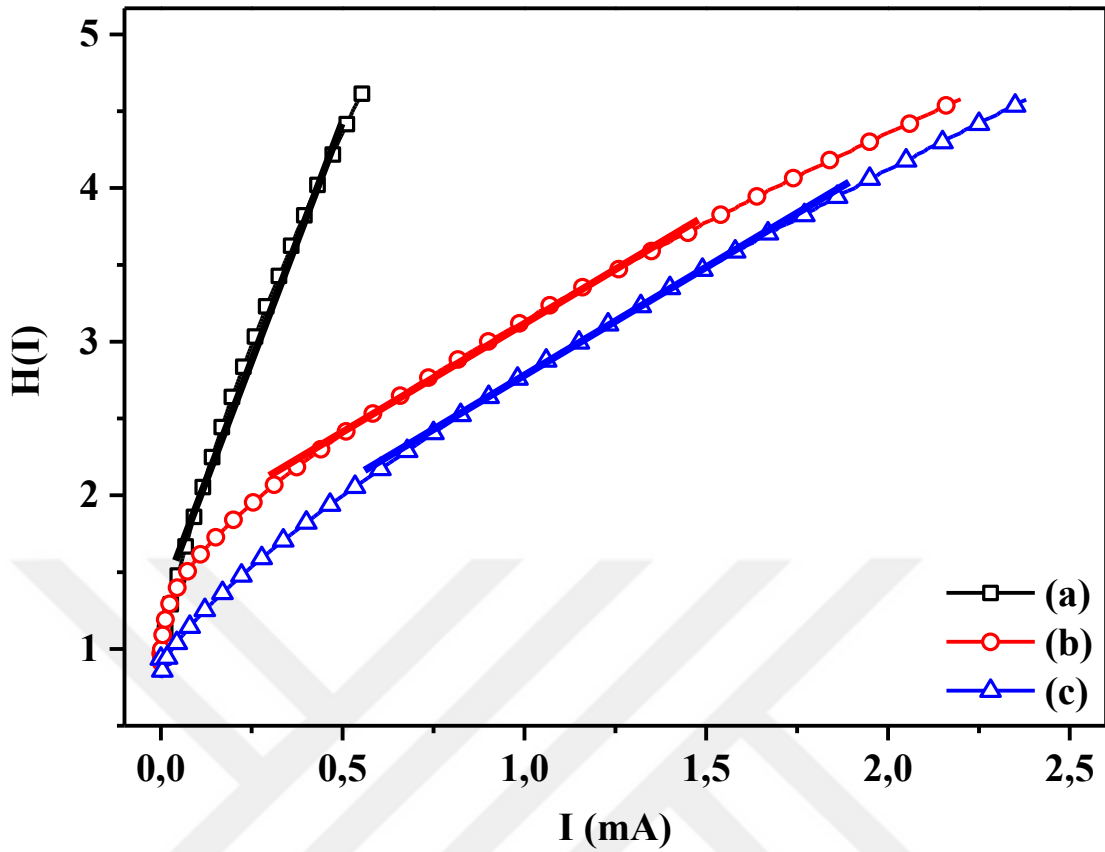


Şekil 54. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait yarı logaritmik I - V grafiği

Diyot seri direnci ve ikinci bir idealite faktörü tespiti yapabilmek için Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo diyotlarının akım-voltaj verileri kullanılarak, $dV/d\ln I$ - I grafiği çizildi (Şekil 55). Denklem 34'den yola çıkarak, bu grafiğin düz kısmının eğimi ile R_s , eğimin ekstrapolasyonu ile n değeri elde edildi. Ayrıca $H(I)$ - I grafiklerinin (Şekil 56) düz kısmına çizilen eğrinin eğimi ile R_s ve bu eğrinin $H(I)$ eksenini kestiği noktadan ϕ_B bulundu.



Şekil 55. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait $dV/d\ln I$ - I grafiği



Şekil 56. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait $H(I)$ - I grafiği

Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo yapılarının elektriksel ölçüm verilerinden çizilen V - $\ln(I)$, $H(I)$ - I ve $dV/d\ln(I)$ - I grafiklerinden hesaplanan idealite faktörü (n), doyum akımı (I_s), seri direnç (R_s) ve engel yüksekliği (ϕ_B) parametrelerin deneysel değerleri Tablo 12’de verildi.

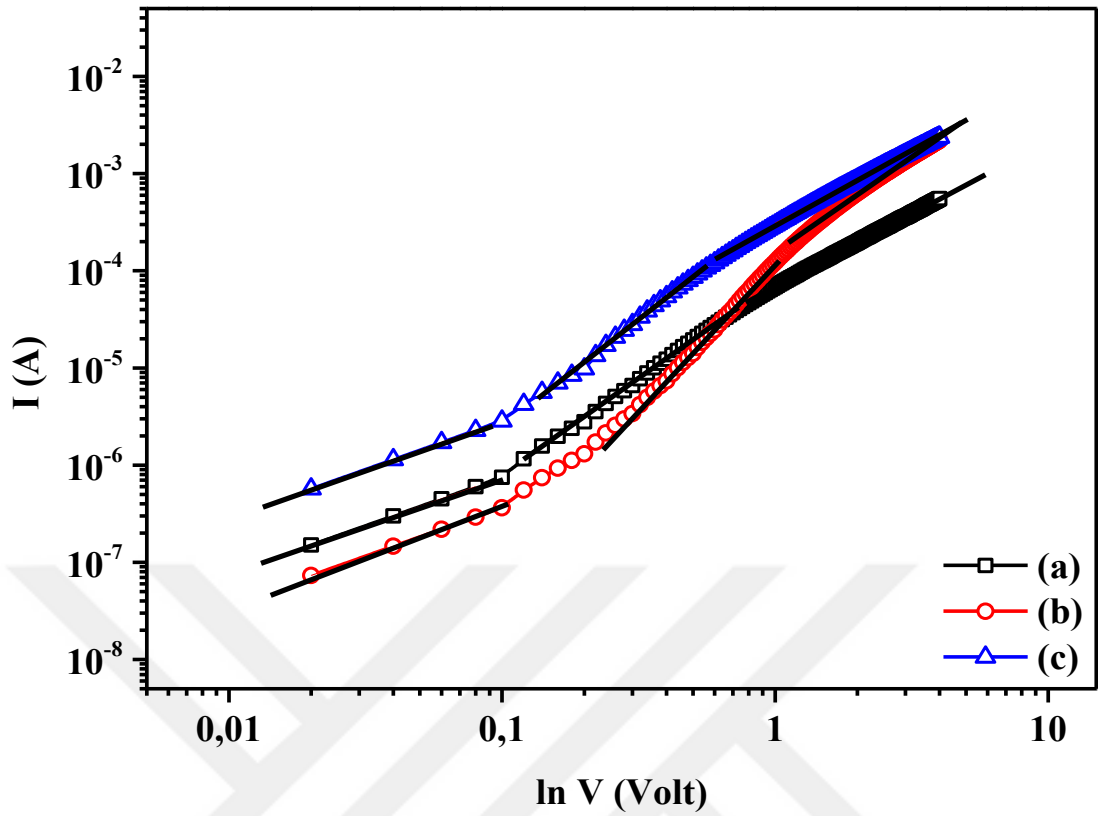
Tablo 12. Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo yapılarına ait deneysel n , I_s , ϕ_B ve R_s değerleri

Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo	$\ln(I)$ - V			$dV/d\ln(I)$ - I		$H(I)$ - I	
	n	I_s (μA)	ϕ_B (eV)	n	$R_s \times 10^2$ (Ω)	ϕ_B (eV)	$R_s \times 10^3$ (Ω)
CTS	6,87	0,22	0,81	3,25	8,17	0,45	6,02
CTSSe	6,88	0,11	0,83	4,79	2,42	0,37	1,32
CTSe	6,88	0,81	0,78	2,87	2,47	0,47	1,39

Tablo 12 incelendiğinde, $\ln(I)$ - V grafiklerinden elde edilen idealite faktörü ve engel yüksekliği değerlerinin, Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo yapılarında benzer olduğu görüldü. Bunun yanısıra I_s değerlerinin CTS için 0,22 μA , CTSSe için 0,11 μA ve CTSe için 0,81

μA olduğu belirlendi. $H(I)-I$ grafiğinden ikinci kez hesaplanan engel yüksekliği değerlerinin $\ln(I)-V$ grafiğinden hesaplanan değerlerden neredeyse yarı yarıya düşük olduğu görüldü. $H(I)-I$ grafiğinden hesaplanan seri direncin en yüksek değerini CTS ve en düşük değerini CTSSe yapısında aldığı belirlendi. İkinci bir idealite faktörü hesabı $dV/d\ln(I)-I$ grafiğinden yapıldı. $dV/d\ln(I)-I$ grafiğinden hesap edilen n değerleri CTS için 3,25, CTSSe için 4,79 ve CTSe için 2,87 olarak bulundu. Hesap edilen n değerlerinin $\ln(I)-V$ grafiğinden hesap edilen idealite faktörü değerlerinden düşük olduğu belirlendi. $dV/d\ln(I)-I$ grafiğinden ikinci bir seri direnç hesabı yapıldı. CTS yapısı için hesap edilen seri direncin CTSSe ve CTSe yapılarına kıyasla oldukça yüksek olduğu görüldü. CTS eve CTSSe yapıları için seri direncin yaklaşık aynı olduğu tespit edildi.

Şekil 57’de 550 °C sıcaklığında RTP ile üretilen Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapılarına ait çift logaritmik $I-V$ grafiği verildi. Grafikte değişen eğime sahip üç ayrı bölge olduğu belirlendi. Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo aygıt yapılarının benzer davranış sergilediği görüldü. Yaklaşık olarak, 1.bölge 0,02-0,1 V, 2.bölge 0,15-0,63 V ve 3.bölge 0,75-3,77 V arasında doğrusal bir davranış sergilemektedir. Tablo 13, çift logaritmik $I-V$ grafiğinden elde edilen üç bölgenin doğrusal kısımlarının eğimini vermektedir.



Şekil 57. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe ince filmlerine ait çift logaritmik *I-V* grafiği

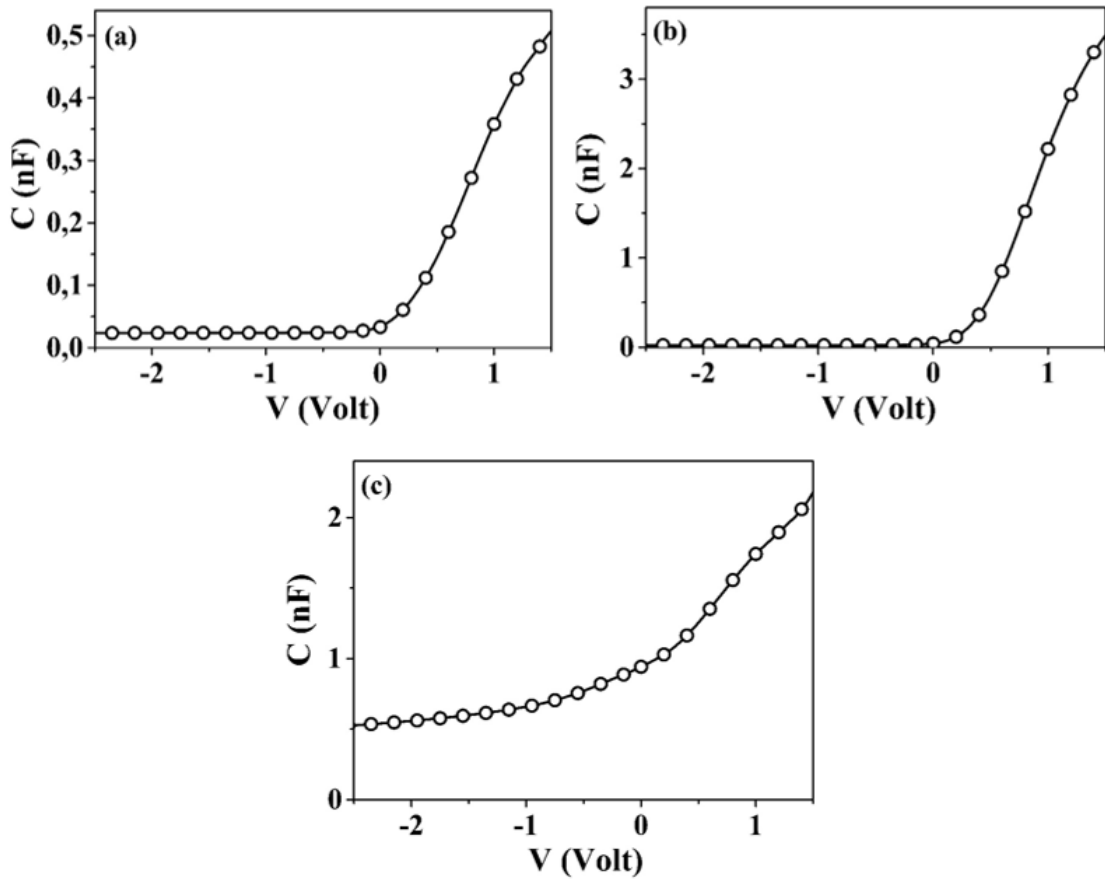
Tablo 13 incelendiğinde, 1. bölgede CT(S,Se) yapılarının eğimlerinin aynı olduğu görüldü. 2. bölgede n-Si/p-CTS heteroekleminin eğimi 2,00, n-Si/p-CTSSe heteroekleminin eğimi 3,04 ve n-Si/p-CTSe heteroekleminin eğimi ise 2,14 olarak tespit edildi. 3. bölgede en yüksek eğim değerine sahip n-Si/p-CTSSe heteroeklemi olduğu bulundu. n-Si/p-CTS ve n-Si/p-CTSe heteroeklemlerinin eğimi yaklaşık aynı değerde olduğu belirlendi.

Tablo 13. Çift logaritmik *I-V* grafiklerinin doğrusal bölgelerinden elde edilen eğimler

	1.bölge	2.bölge	3.bölge
n-Si/p-CTS	0,99	2,00	1,48
n-Si/p-CTSSe	0,99	3,04	1,93
n-Si/p-CTSe	0,99	2,14	1,49

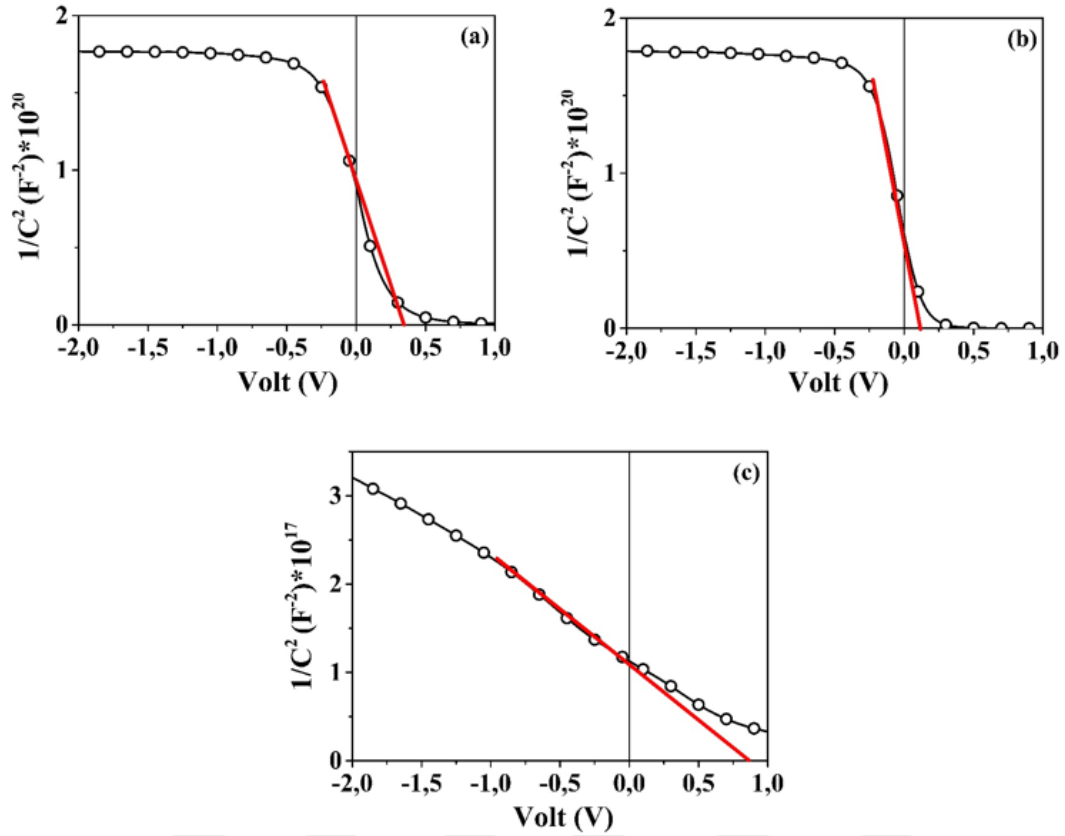
3.2.6.2. Kapasitans-Voltaj Ölçümleri

Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo yapılarında gerçekleşen iletim doğasını anlamlandırmak, taşıyıcı konsantrasyonu (N_D), boşaltılmış bölge genişliği (W) ve built-in potansiyeli (V_{bi}) hakkında fikir sahibi olabilmek için kapasitans ölçümleri gerçekleştirildi. Uygulanan voltajın bir fonksiyonu olarak kapasitans ölçümü grafiği Şekil 58’de verildi.



Şekil 58. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe yapılarına ait logaritmik C-V grafiği

Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo yapılarına ait $1/C^2$ -V grafikleri sırasıyla Şekil 59 (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe’de verildi. Grafikler incelendiğinde, n-Si/p-CTSe yapısına ait $1/C^2$ -V grafiğinin n-Si/p-CTS ve n-Si/p-CTSSe grafiklerinden farklı olduğu görüldü.



Şekil 59. (a) n-Si/p-CTS, (b) n-Si/p-CTSSe, (c) n-Si/p-CTSe yapılarına ait $1/C^2$ -V grafiği

Öncelikle $1/C^2$ -V grafiklerinin azalmaya başladığı linner bölgelerin eğimleri belirlendi. $1/C^2$ -V grafiklerinden elde edilen eğim değeri denklem 36'ya eşittir.

$$eğim = \frac{2 \times (N_D \epsilon_{Si} + N_A \epsilon_{CT(S,Se)})}{q A^2 N_D N_A \epsilon_{Si} \epsilon_{CT(S,Se)} \epsilon_0} \quad (36)$$

Burada N_D n-Si'a, N_A CT(S,Se) yapılarına ait taşıyıcı yoğunluklarıdır. ϵ_0 ($8,85 \times 10^{-14}$ F/cm) boşluğun dielektrik sabiti (Dökme vd., 2010), ϵ_{Si} n-Si'un, $\epsilon_{CT(S,Se)}$ CT(S,Se) yapılarının dielektrik sabitleridir. A diyot alanı, q ($1,6 \times 10^{19}$ C) ise elektronun yüküdür.

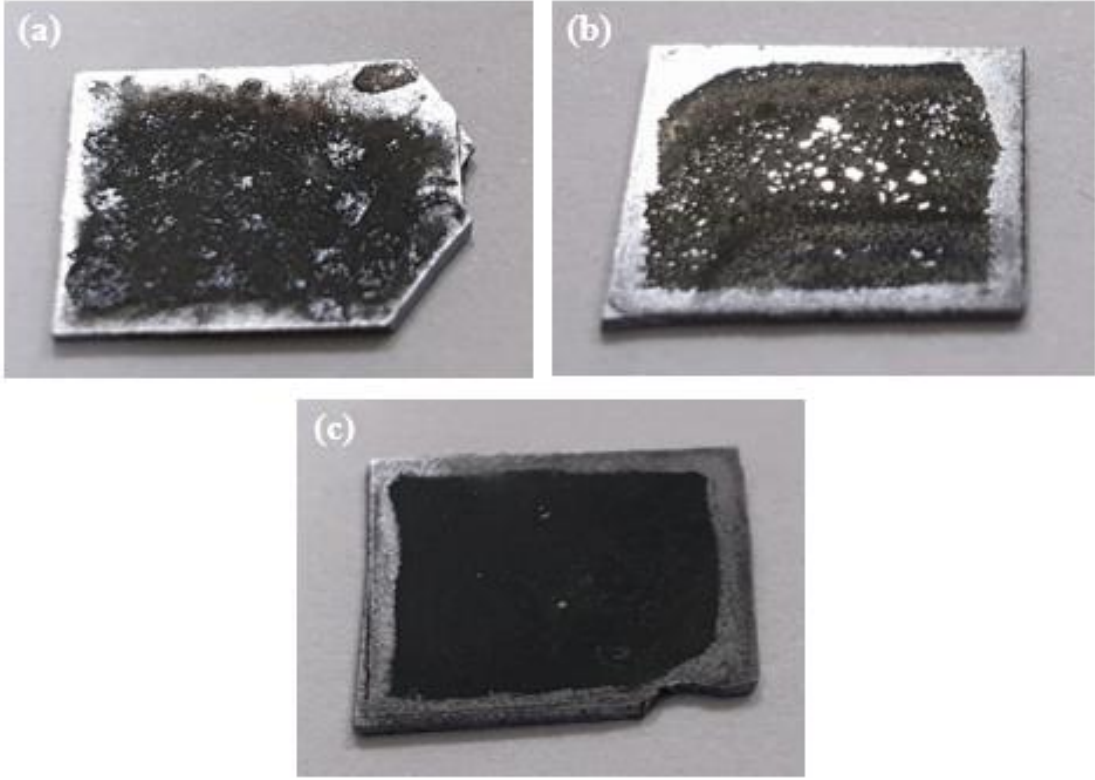
Cam üzerinde üretilen CTS ve CTSSe ince filmlerine ait taşıyıcı yoğunlukları 10^{18} cm^{-3} - 10^{19} cm^{-3} mertebelerinde elde edilmişti. CTSe ince filmine ait taşıyıcı yoğunluğu ise selenleme sıcaklığının artmasıyla 10^{20} cm^{-3} mertebesinden 10^{15} cm^{-3} mertebesine azaldığı görülmüştü. Bu azalmanın nedeni selenleme sıcaklığının artması ile birlikte tane sınırlarının genişlemesi, ara boşlukların oluşmasıdır. n-Si altlık üzerinde hazırlanan CTSe ince filminin yüzey morfolojisi aslında cam üzerinde 525 °C sıcaklığında hazırlanan

CTSe ince filmine benzemektedir. Dolayısıyla n-Si altlık üzerinde hazırlanan numunelerin taşıyıcı yoğunluklarının (N_D değerlerinin) 10^{18} cm^{-3} mertebesinde veya daha büyük mertebede olacağı tahmin edilmektedir.

Daha önce 1.7.3 başlığında anlatıldığı gibi fazla katkılı taraf, az katkılı tarafa oranla 100 veya daha fazla katkılı ise hesaplamalar yaparken bazı ihmaller yapılabilmektedir. Cam üzerinde üretilen CTS ve CTSSe ince filmlerinin taşıyıcı yoğunluklarının n-Si'un taşıyıcı yoğunluğundan en az 100 kat fazla olduğu açıktır. Cam-CTSe yapısına ait taşıyıcı yoğunluğunun ise n-Si'un taşıyıcı yoğunluğu ile aynı mertebede olduğu görülmektedir. Yapılan SEM ölçümlerinde cam/CTSe ince filminin yüzeyinin gözenekli bir yapıda olduğu tespit edilmişti. Ancak n-Si/p-CTSe heteroekleminin yüzeyinin oldukça homojen olduğu görülmektedir. Dolayısıyla n-Si üzerinde üretilen CTSe ince filminin taşıyıcı yoğunluğunun cam üzerinde üretilen CTSe ince filminin taşıyıcı yoğunluğundan büyük olacağı tahmin edilerek gerekli ihmaller yapılabilir. Tüm bunlar göz önüne alındığında denklem 36'nın pay kısmında bulunan ($N_D \epsilon_{Si}$) değerini ihmal edebiliriz. Gerekli sadeleştirmeler yapıldığında denklem 36, denklem 37'ye dönüşmektedir.

$$eğim = \frac{2}{q \epsilon_0 \epsilon_{Si} A^2 N_D} \quad (37)$$

Denklem 37'de dikkat edilmesi gereken bir husus vardır. n-Si/p-CT(S,Se) diyotlar yaklaşık $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ n-Si altlıklar üzerinde hazırlandı. Ancak n-Si/p-CTS, n-Si/p-CTSSe ve n-Si/p-CTSe diyot alanları 1 cm^2 civarında alınıp hesaplamalar yapıldığında, cam üzerinde elde edilen taşıyıcı yoğunluğu değerlerinden oldukça farklı sonuçlar (10^{11} cm^{-3} mertebesinde) elde edildiği görüldü. Elde edilen sonuçların aynı zamanda literatür ile uyumlu olmadığı belirlendi. Yüzeyleri incelenen n-Si/p-CTS ve n-Si/p-CTSSe ince filmlerinin homojenliğinin çok iyi olmadığı tespit edildi (Şekil 60). Bunun yanı sıra n-Si/p-CTSe ince filminin kaplamasının nispeten daha kusursuz olduğu görüldü. Ayrıca öncül katman kaplanması sırasında, n-Si altlık malzemesine damlatılan sol-jel solüsyonunun içe doğru toplandığı ve diyot alanlarında küçülmeye sebep olduğu açıkça görülmektedir.



Şekil 60. n-Si/p-CTS (a), n-Si/p-CTSSe (b) ve n-Si/p-CTSe (c) ince filmlerinin yüzey görüntüsü

Bu nedenle bu tür aygıtların önemli bir parametresi olan diyot alanı değiştirilerek en uygun taşıyıcı yoğunluğu değerleri elde edilmeye çalışıldı. Bilindiği gibi yarıiletken aygıtlar hazırlanırken yüzey durumları çok önemlidir ve oluşan aygıtın alanının beklenenden farklı olmasına sebep olabilmektedir. CTS ve CTSSe ince filmlerinin yüzey özellikleri ve kalınlık davranışları dikkate alındığında farklı bir diyot alanının oluşabileceği beklenen bir durumdur.

n-Si'un taşıyıcı yoğunluğunun ($1,5 \times 10^{16}$ elektron/cm³) değeri bilindiğine göre, denklem 37 kullanılarak diyot alanı belirlenebilir. Belirlenen deneysel diyot alanları Tablo 14'de verildi. Tablo 14'de ayrıca, cam/p-CT(S,Se) ince filmlerinin taşıyıcı yoğunlukları (N_A), $1/C^2$ -V grafiğinden elde edilen eğim değeri ($dV/d(1/C^2)$), dielektrik sabitleri (ϵ) ve n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklemlerine ait hesaplanan taşıyıcı yoğunlukları (N_A) verildi.

Tablo 14. $1/C^2$ - V grafiğinden elde edilen diyot parametreleri

	$A \text{ (cm}^2\text{)}$	ϵ	$dV/d(1/C^2)$ (eğim)	n-Si/p-CT(S,Se) $N_A \text{ (cm}^{-3}\text{)}$
CTS	0,017	7,5	$2,81 \times 10^{18}$	$2,70 \times 10^{18}$
CTSSe	0,013	8,5	$4,57 \times 10^{18}$	$3,50 \times 10^{18}$
CTSe	0,75	10	$1,24 \times 10^{15}$	$5,50 \times 10^{18}$

Taşıyıcı yoğunluğu hesabı yapılırken dikkat edilmesi gereken bir diğer husus ise dielektrik sabitleridir. Yapılan literatür araştırmasında CTS ince filminin dielektrik sabiti 7,5 (Dias ve Krupanidhi, 2014), CTSe ince filminin dielektrik sabiti ise 10 (Hirate vd., 2015) olarak tespit edildi. CTSSe yapısının dielektrik sabiti literatürde mevcut değildir. Ancak Li ve arkadaşları CTSSe yapısına benzer bir yapı olan $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_4$ (CZT(SSe)) ile yapmış oldukları çalışmada ϵ değerini 6,8 (CZTS) ile 8,8 (CZTSe) arasında bir değerler alabildiğini tespit etmişlerdir (Li vd., 2016b). Benzer bir makalede $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ yapısının dielektrik sabiti 8 olarak belirtilmiştir (Son vd., 2019). Bu çalışmalar referans alınarak CTSSe ince filmi için ortalama bir ϵ değeri (8,5) kullanıldı.

$1/C^2$ - V grafiklerinin eğim eğrisinin voltaj eksenini kestiği nokta V_{bi} değerlerini vermektedir. Ayrıca bu grafiklerden n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklem yapılarına ait W (denklem 11) ve $E_{max} = V_{bi}/W$ (maksimum elektrik alan) parametreleri hesaplandı (Tablo 15).

Tablo 15. n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklemlerine ait V_{bi} , W ve E_{max} değerleri

	$V_{bi} \text{ (V)}$	$W \times 10^{-5} \text{ (cm)}$	$E_{max} \times 10^4 \text{ (V/cm)}$
n-Si/p-CTS/Mo	0,37	1,80	4,10
n-Si/p-CTSSe/Mo	0,19	1,29	2,94
n-Si/p-CTSe/Mo	0,79	2,64	5,99

Tablo 14 ve 15 incelendiğinde, en düşük boşaltılmış bölge genişliğinin n-Si/p-CTSSe/Mo yapısında, en yüksek n-Si/p-CTSe/Mo yapısında olduğu belirlendi. Boşaltılmış bölge genişliği (W) n-Si/p-CTS/Mo, n-Si/p-CTSSe/Mo, n-Si/p-CTSe/Mo yapıları için sırasıyla $1,80 \times 10^{-5}$ cm, $1,29 \times 10^{-5}$ cm ve $2,64 \times 10^{-5}$ cm olarak hesaplandı. Hesaplanan taşıyıcı yoğunlukları incelendiğinde, $2,70 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ile $3,50 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$

aralığında deęerler aldıęı tespit edildi. Hesaplanan E_{max} deęerlerinin en dūřuk n-Si/p-CTSSe/Mo yapısında, en yūksek n-Si/p-CTSe/Mo yapısında olduęu belirlendi.



4. TARTIŞMA ve SONUÇLAR

4.1. Cam Altlık Üzerinde Üretilen Filmler

250 °C sıcaklığında daldırma yöntemi ile üretilen öncül katmanların (Cu₂Sn) Cu/Sn oranının 1,91 olduğu görüldü. Üç farklı sıcaklık değerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerin EDS sonuçlarından, Cu/Sn oranının tüm numunelerde düşük (Cu/Sn<2) olduğu tespit edildi. Güneş pili soğurucu katmanı olarak kullanılan CTS ince filmlerinin Cu açısından yoksun, S açısından zengin durumlarda elde edildiği literatürde mevcuttur. Çünkü Cu boşlukları fotovoltaik uygulamalar için istenilen p-tipi iletkenliği artıracağı bilinmektedir (Dong vd., 2016).

Cam altlık üzerinde üretilen CTS ince filmlerinde sülfürleme sıcaklığının artmasıyla Sn atomik oranında artma tespit edildi. Üretim sıcaklığının artması ile birlikte CTS yapılarında bulunan fazla Sn süblimleşerek SnS yapısını oluşturabilmektedir. Raman grafiklerinde de tespit edilen SnS (226 cm⁻¹) uçucu fazı bunu doğrular niteliktedir.

CTSSe ince filmlerinin EDS sonuçları incelendiğinde ise üretim sıcaklığının artması ile birlikte yapıdaki Cu, Sn ve S elementlerinin atomik yüzdelere de düştüğü tespit edildi. Bunun yanında üretim sıcaklığının artmasıyla atomik Se yüzdesinin arttığı görüldü. CTSSe ince filmlerinin yapısındaki Cu/Sn atomik oranının sıcaklığın artmasıyla azaldığı belirlendi. S/(S+Se) atomik oranında ise sıcaklığın etkisi ile önemli sapmalar olduğu tespit edildi. Yapılardaki (S+Se)/Sn atomik oranının sülfürleme-selenleme sıcaklığının artmasıyla 3,42'den 3,91'e kadar yükseldiği belirlendi. Ayrıca (S+Se)/metal atomik oranlarına bakıldığında CTSSe ince filmde CTS ve CTSe ince filmlerine kıyasla yüksek olduğu görüldü. Sülfürleme-selenleme işlemlerinden sonra grafit pota kapağı açılmadan, fırının soğuk bölgesine çekilmekte ve bu şekilde numunelerin soğuması beklenmektedir. Bu süreçte numune yüzeylerinde S ve Se'in çökelmiş olabileceği ve bu nedenle (S+Se)/metal atomik oranının yüksek çıkmış olabileceği tahmin edilmektedir.

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında cam altlık üzerine üretilen CTSe ince filmlerinin elementel kompozisyonunları Tablo 5'te verildi. Selenleme sıcaklığının artmasıyla atomik Cu ve Sn yüzdelere de düştüğü belirlendi. Cu/Sn atomik oranının 525 °C'de üretilen filmde 1,88, 550 °C'de üretilen filmde 1,90 ve 575 °C'de üretilen filmde 1,81 olduğu belirlendi. CTSe ince filmlerinin yapısındaki Se/(Cu+Sn) ve Se/Sn atomik oranlarının üretim sıcaklığının artması ile önemli bir azalma

olduğu tespit edildi.

525 °C’de üretilen CTS ince filminin XRD deseninde (Şekil 28) 28,36°, 47,27°, 56,16°’de üç ana pik ve 32,78°, 69,08°, 76,10°’de düşük şiddette üç pikin varlığı belirlendi. 28,36°, 47,27°, 56,16°’de var olan şiddetli pikler kübik (JCPDS 01-089-2877), triklinik (JCPDS 00-027-0198), tetragonal (JCPDS 98-005-0965) ve monoklinik (01-070-6338) CTS PDF kartları ile uyumlu olduğu belirlendi. Ayrıca düşük şiddetli 32,78°, 69,08°, 76,10° piklerinin yine aynı PDF kartlarla uyumlu olarak kübik, triklinik ve monoklinik yapılara ait olduğu tespit edildi. Sülfürleme sıcaklığının artması ile birlikte pik şiddetlerinde az da olsa artma ve pik pozisyonlarında sola doğru kayma görüldü. 550 °C’de sülfürlenen ince filmin XRD desenlerinde 30,96°’de beliren pikin, 575 °C’de sülfürlenen ince filmin XRD deseninde daha da belirginleştiği belirlendi. Bu pikin triklinik (JCPDS 00-027-0198) ve monoklinik (01-070-6338) CTS PDF kartlarda varlığı tespit edildi.

CT(S,Se) polimorfik bir malzeme olmasından ötürü tavlama şartlarına, üretim metodlarına göre birbirine çok yakın açı pozisyonlarını içeren monoklinik, tetragonal, triklinik ve kübik kristal yapı sergileyebilmektedir (Lokhande, 2016; Belaqziz, 2018). Özellikle numune hazırlama şartları kristal yapıyı oldukça etkilemektedir. Örneğin 350 °C’nin altındaki sıcaklıklarda üretilen filmler tetragonal kristal yapı sergilerken, 400 °C’nin üzerinde üretilen filmler kübik kristal yapıya sahip olabilmektedir (Fernandes vd., 2010b). Bununla birlikte monoklinik ve tetragonal faz düşük sıcaklıklarda oluşurken (<775 °C), kübik faz yüksek sıcaklıklarda (>775 °C) ortaya çıkmaktadır (Berg vd., 2012).

Yapısında S ve Se bulunduran CTSSe ince filmlerinin XRD sonuçları incelendiğinde (Şekil 29) 27,77°, 46,15° ve 57,74°’de üç ana pik tespit edildi. Ayrıca 550 °C ve 575 °C’de üretilen CTSSe ince filmlerinin XRD desenlerinde yaklaşık 30,84°, 66,40° ve 73,35°’de düşük şiddetli pikler olduğu görüldü. Cu₂Sn öncül katman üzerine yapılmış olan S ve Se birleşimlerinin CTS ve CTSe kristal yapıları ile benzerlik göstereceği bilinmektedir (Dong vd., 2015; Kim vd., 2017; Zheng vd., 2017). Dolayısıyla CTSSe numunelerinin kristal yapı tayinini yaparken, CTS ve CTSe yapılarına ait PDF kartlarına bakmakta fayda vardır. Ayrıca aynı grafikte 550 °C’de üretilen CTS, CTSSe ve CTSe ince filmlerine ait XRD desenleri incelendiğinde pikerin yaklaşık aynı pozisyonlarda olduğu dikkat çekmektedir.

Selenlenerek üretilen CTSe ince filmlerinin kırınım desenleri incelendiğinde (Şekil

30) 27,10°, 45,14° ve 53,46°'de üç şiddetli pik tespit edildi. Bunların yanı sıra 65,76° ve 72,32°'de düşük şiddetli pikler belirlendi. Bu piklerin monoklinik CTSe kristal yapısına ait JCPDS 98-009-7966 PDF kart ile uyumlu olduğu tespit edildi. Ayrıca 550 °C'de cam üzerinde üretilen CTSe ince filminin XRD deseninde 19,98° ve 29,96°'de görülen pikler yine monoklinik yapıyı işaret etmektedir. Yapılan literatür araştırmasında, Kim ve arkadaşlarının 325-400 °C altlık sıcaklığında buharlaştırma metodu ile ürettikleri CTSe numuneleri de benzer şekilde monoklinik kristal yapı sergilediği görüldü (Kim vd., 2014). Selenleme sıcaklığının artması ile birlikte pik şiddetlerinde önce artma sonra azalma olduğu görüldü. Aynı zamanda selenleme sıcaklığının artması ile pik pozisyonlarında önemli bir değişiklik olmadığı belirlendi.

Genel olarak, CTS, CTSe ve CTSSe fazlarının karakteristik piklerinin dışında, XRD desenlerinde Cu-S, Cu-Se, Sn-S, Sn-Se gibi istenmeyen fazlar tespit edilmemiştir. CTS ve CTSe fazları monoklinik, kübik, tetragonal, triklinik gibi farklı kristal yapılara sahip olabilmektedir. Yapılan XRD ölçümlerinde sadece CTS ve CTSe karakteristik pikleri gözlenmiş olsa da, kristal yapılarına karar vermek ve yapılarında varsa ikincil fazları tespit etmek için yardımcı bir teknik gereklidir. Bu nedenle, tamamlayıcı bir teknik olarak Raman spektroskopisi kullanıldı.

525 °C'de üretilen CTS ince filmine ait Raman spektrumları incelendiğinde (Şekil 32), 296 cm⁻¹ ve 354 cm⁻¹'de görülen iki keskin pikin monoklinik CTS yapısına ait olduğu belirlendi (Marcano vd., 2011; Xue vd., 2016; Bodeux vd., 2018). Bu fazların tepe pozisyonlarındaki küçük farklılıklar kompozisyona, mikroyapılara ve yapılarıdaki ikincil fazlara atfedilebilir (Patel vd., 2018). Ayrıca 372 cm⁻¹'de CTS fazı ile ilişkili olan düşük şiddetle pik gözlemlendi (Wang vd., 2018). Raman piklerinde tespit edilen CTS monoklinik fazına ek olarak, 335 cm⁻¹'de tetragonal CTS yapısına işaret eden pik tespit edildi (Bodeux vd., 2015; Wang vd., 2016). Yaklaşık 226 cm⁻¹, 266 cm⁻¹ ve 318 cm⁻¹'de gözlenen düşük şiddetteki pik pozisyonları, SnS, Cu_{2-x}S (Hurma vd., 2016; Lokhande vd., 2016; Shelke vd., 2017b) ve ortorombik Cu₃SnS₄ fazlarına ait olduğu belirlendi (Dong vd., 2016; Fernandes vd., 2011). Böylece Raman spektrumları, monoklinik CTS fazına ek olarak tetragonal CTS, ortorombik Cu₃SnS₄, CuS ve SnS fazlarının oluşumunu ortaya çıkarmıştır. Tavlama sıcaklığının artması ile birlikte ana fazlarda sola doğru kayma olduğu tespit edildi. Monoklinik CTS fazına ait 296 cm⁻¹'de var olan pikin 550 °C'de üretilen numunede 295 cm⁻¹'ye ve 575 °C'de üretilen numunede 294 cm⁻¹'ye doğru

kaydığı ve yayvanlaştığı görüldü. Pik pozisyonlarındaki kaymaya rağmen, $290\text{-}295\text{ cm}^{-1}$ arasındaki piklerin yine monoklinik CTS fazına işaret ettiği belirlendi (Matsumoto vd., 2016; Kim vd., 2019). Ayrıca $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen numunede 207 cm^{-1} ve 242 cm^{-1} 'de iki Raman piki görüldü. Bu piklerin monoklinik CTS yapısına ait olduğu belirlendi (Kim vd., 2018).

$525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen CTSSe ince filmine ait Raman spektrumları incelendiğinde (Şekil 33), 196 cm^{-1} , 243 cm^{-1} , 295 cm^{-1} , 339 cm^{-1} ve 351 cm^{-1} pikleri görülmektedir. Raman piklerinin çözümlenmesi için yapılan literatür araştırmasında $175\text{-}210\text{ cm}^{-1}$ ve $325\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ aralıklarında görünen Raman piklerinin kübik CTS yapısına işaret ettiği tespit edildi (Dong vd., 2015). Ayrıca 295 cm^{-1} ve 351 cm^{-1} 'de görülen iki pikin monoklinik CTS yapısına ait olduğu belirlendi (Marcano vd., 2011; Xue vd., 2016; Bodeux vd., 2018). $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen CTSSe ince filminin Raman grafiğinde yer alan 243 cm^{-1} 'deki pikin monoklinik CTSe fazına ait olduğu belirlendi (Kim vd., 2018). $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen CTSSe numunesinin şiddetli Raman piklerinde kayma olmadığı, $525\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen CTSSe numunesine benzer pik pozisyonlarına sahip olduğu görüldü. Tavlama sıcaklığının $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ olmasıyla 196 cm^{-1} 'daki pikin 187 cm^{-1} 'ye kaydığı tespit edildi. 187 cm^{-1} 'de tespit edilen şiddetli Raman pikinin monoklinik CTSe yapısını işaret ettiği belirlendi (Ma vd., 2015).

$525\text{ }^{\circ}\text{C}$, $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ ve $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin Raman grafiklerinde (Şekil 34) baskın 180 cm^{-1} pikinin yanında düşük şiddette, 203 cm^{-1} , 235 cm^{-1} , 251 cm^{-1} ve 365 cm^{-1} 'deki piklerin varlığı görülmektedir. Bu pikler, benzer Raman spektrumu veren kübik ve monoklinik CTSe yapısına atfedilebilirler (Hirate vd., 2015). Ancak farklı sıcaklıklarda cam altlık üzerinde üretilen CTSe ince filmlerinin XRD sonuçlarının monoklinik yapıyı işaret etmesi göz önüne alındığında, yapıda monoklinik fazın baskın olduğu söylenebilir. Ayrıca Juskenas ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, kübik fazın $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de üretilen CTSe filmlerinde baskın olduğu, $560\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de yapılan tavlama işleminde monoklinik yapının kristalleştıği bildirildi (Juskenas vd., 2018). Dolayısıyla $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerinde ürettiğimiz filmlerin kristal yapısının monoklinik olduğu düşünölmektedir.

525 , 550 ve $575\text{ }^{\circ}\text{C}$ sıcaklıklarında cam altlık üzerine üretilen CTS ince filmlerine ait yüzey ve 60° açđ verilerek alınmış kesit SEM fotoğraflarından (Şekil 37), $205\text{-}305\text{ nm}$ kalınlığına sahip filmlerin yüzeylerinin yoğun, pürüzlü ve kompakt bir yapıya sahip

olduğu, ayrıca belirgin bir şekli olmayan tanelerden oluştuğu tespit edildi. 525 ve 550 °C sıcaklığında sülfürlenen ince filmlerin SEM görüntülerinin birbirine benzer tane boyutu ve homojenlikte olduğu görüldü. 575 °C sıcaklığında hazırlanan ince filmin yüzey morfolojisine bakıldığında, yapının iç içe geçtiği, tane sınırlarının kaybolduğu görülmektedir. Aynı zamanda sülfürleme sıcaklığının artmasıyla film kalınlıklarının arttığı tespit edildi. Sülfürleme sıcaklığının artması ile birlikte tanecik boyutlarında ki artış beklenen bir durumdur. Çünkü CTS yapılarında bulunan Sn fazlalığı sıcaklığın artması ile birlikte S ile birleşerek (SnS) kristal yapıda büyümeye sebep olmaktadır (Kanai vd., 2015; Lokhande vd., 2016). Ayrıca farklı boyuttaki tanelerin varlığı Raman sonuçlarından da tespit edilen karışık fazların bir sonucu olduğu düşünülmektedir.

525 °C ve 550 °C sıcaklıklarında üretilen CTSSe numunelerin SEM görüntülerinden (Şekil 38) yüzeylerin homojen olmadığı tespit edildi. EDS sonuçlarından görüldüğü üzere üretim sıcaklığının artmasıyla yapıdaki Se atomik oranı arttığı tespit edilmişti. Üretim sıcaklığının artmasıyla yapıda bulunan Se atomik oranının fazlalığının film yüzeyini daha kapalı, eksiksiz ve sürekli film bölgesine dönüştürdüğü görüldü. Üretim sıcaklığının artması ile birlikte filmlerin kalınlığının da arttığı belirlendi. 525, 550 ve 575 °C’de üretilen filmlerin kalınlığının sırasıyla 195 nm, 218 nm ve 228 nm olduğu tespit edildi. Bunların yanısıra 525 °C’de üretilen CTSSe numunesinin SEM görüntülerindeki parlak yapılar (özellikle iğne şeklindeki yapılar) tespit edildi. Bunun sebebi yapıdaki sülfür fazlalığı olabileceği düşünülmektedir. Üretim sıcaklığının artması ile birlikte yapılardaki S atomik oranının da düştüğü, böylece iğnemsî yapının kaybolduğu görüldü.

CTSe örneklerinin SEM görüntülerinden (Şekil 39) tane boyutunun CTS örneklerine kıyasla arttığını hatta bazı bölgelerde 1 µm’den büyük olduğu belirlenmiştir. Benzer şekilde; Kuo ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, 550 °C’de ürettikleri CTSe numunelerinin tane boyutlarını 1–4 µm bulmuşlardır (Kuo vd., 2010). Güneş pili soğurucu katmanı olarak kullanılan CT(S,Se) yapılarında büyük taneli yüzey morfolojisinin yüksek verime sahip olması beklenen bir durumdur (Kuo vd., 2010; Ma vd., 2015; Sabli vd., 2017). Bununla birlikte, SEM görüntüleri incelendiğinde CTSe numuneleri büyük boşluklara sahip kompakt olmayan bir morfolojiye sahiptir. Bu durum nispeten yüksek selenizasyon sıcaklığı (500-575 °C) nedeniyle CTSe’nin ayrışmasından kaynaklanmaktadır. Literatür, CTSe ince filmlerinin, 450 °C gibi yüksek sıcaklıklarda

kısmen parçalanabileceğini göstermektedir (Sabli, 2017).

525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarda cam altlık üzerinde sülfürlenerek hazırlanan CTS yarıiletken ince filmlerin optik geçirgenlik değerlerinin (Şekil 40) sülfürleme sıcaklığının artmasıyla arttığı ve %60 ile %80 aralığında olduğu belirlendi. Bu değerlerin literatür ile uyumlu olduğu tespit edildi (Chalapathi vd., 2016). Ayrıca üretilen CTS ince filmlerin optik geçirgenlik eğrilerinde iki bant kenarı geçişi görüldü. Yasak enerji aralığının kristal yapıya bağlı olduğu bilinmektedir. CTS ince filmlerinin Raman grafiklerinde yapılan incelemelerde yapıda farklı fazların aynı anda bulunduğu tespit edilmişti. Bu farklı fazların varlığından dolayı iki farklı yasak enerji aralığı değeri meydana geldiği düşünülmektedir (Aihara vd., 2013; Berg vd., 2012). CTS ince filmleri için yasak enerji aralığı değerlerinin 0,97 eV ile 1,56 eV arasında olduğu belirlendi. 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında cam altlık üzerinde üretilen ince filmlerin E_{g1} değerlerinin birbirine yakın ve yaklaşık 0,97 olduğu tespit edildi. 525 °C’de üretilen filmin en yüksek E_{g2} değerine (1,56 eV) sahipken, sıcaklığın artmasıyla bu değerin düştüğü (1,47 eV) belirlendi. Ayrıca CT(S,Se) yapılarına ait yasak enerji aralıklarının üretim sıcaklığının artması ile birlikte azalmasının nedeni kristal yapıların kübik ya da tetragonal fazdan monoklinik kristal yapıya doğru geçiş yapması olabileceği düşünülmektedir. Bunun yanı sıra yapılan literatür araştırmalarında, Chen ve arkadaşlarının ürettikleri monoklinik CTS ince filmlerinin yasak enerji aralığını 0,9 eV bulmuşlardır (Chen vd., 2018). Ayrıca tetragonal ve ortorombik fazların yasak enerji aralıkları sırasıyla 1,35 eV ve 1,6 eV gibi değerler alabilmektedir (Hossain vd., 2019). CTS ince filmine ait E_{g1} değerinin monoklinik yapıyı, E_{g2} değerinin ise yapıdaki karışık fazları işaret ettiğine karar verildi.

CTSSe ince filmlerine ait optik geçirgenlik değerinin (Şekil 41) %65 civarında olduğu görülmektedir. 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretilen CTSSe ince filmlerinin SEM fotoğrafları incelendiğinde üretim sıcaklığının artmasıyla daha kapalı ve sürekli film bölgesine dönüştüğü ancak film kalınlıklarının yaklaşık birbirinin aynı kaldığı tespit edilmişti. Dolayısıyla üretim sıcaklığının artmasıyla optik geçirgenlik ve yasak enerji aralığı değerlerinin çok az miktarda artması (birbirine yakın değerlerde olması) beklenen bir durumdur. Bununla birlikte, 525 °C, 550 °C ve 575 °C’de üretilen CTSSe ince filmleri için elde edilen yasak enerji aralığı değerleri sırasıyla 1,26 eV, 1,25 eV ve 1,14 eV bulundu. Bu değerlerin literatürdeki mevcut monoklinik CTS fazının (0.97 eV) yasak enerji aralığı değerinden büyük olduğu görülmektedir (Kim vd., 2019; Chalapathi vd.,

2016). Bu sonuç, tetragonal ve ortorombik fazların 1,25 eV'dan daha yüksek bant aralığı değerine sahip oldukları için CTSSe yapısında baskın fazlar olması gerektiği şeklinde açıklanabilir (Fernandes vd., 2010; Hossain vd., 2019).

CTSe numunelerine ait optik geçirgenlik grafiğine göre (Şekil 42) 525 °C'de üretilen CTSe ince filminin optik geçirgenliği %30 civarında iken 550 °C ve 575 °C'de üretilen örneklerin optik geçirgenliği %20 civarında olduğu tespit edildi. Selenleme sıcaklığının artması ile optik geçirgenliğin düştüğü belirlendi. 525 °C , 550 °C ve 575 °C'de üretilen CTSe ince filmlerine ait E_g değerleri sırasıyla, 1,06 eV, 0,78 eV ve 0,74 eV olarak tespit edildi. Selenleme sıcaklığının artmasıyla E_g değerinin düştüğü belirlendi. elde edilen yasak enerji aralığı değerlerinin literatür ile uyumlu olduğu belirlendi (Kim vd., 2014; Bhaskar vd., 2011).

Elektriksel ölçüm sonuçlarından elde edilen veriler dikkate alındığında, cam altlık üzerinde üretilen bütün numunelerin p-tipi iletkenliğe sahip olduğu belirlendi.

CTS numunelerinde özdirenç değeri sülfürleme sıcaklığının etkisiyle, 0,306 Ω cm ile 1,29 Ω cm arasında değerler alırken en düşük özdirenç değeri ölçülen numune 525 °C'de üretilen CTS numunesi (0,306 Ω cm) olmuştur. Taşıyıcı yoğunluğunun en yüksek değerini aldığı sıcaklık değeri 575 °C'de üretilen film olurken ($4,18 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 550 °C'de üretilen numunenin $2,27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı yoğunluğu ile en düşük değeri aldığı tespit edildi. CTSSe ince filmlerinin özdirenç değerlerinin ise üretim sıcaklığının artmasıyla azaldığı belirlendi. 525 °C ve 575 °C'de üretilen CTSSe ince filmlerinin yaklaşık aynı taşıyıcı yoğunluğuna sahip olduğu görüldü. 525, 550 ve 575 °C sıcaklıklarında üretilen CTSe ince filmlerinin özdirenç değerleri selenleme sıcaklığı ile 0,0321 Ω cm'den 548 Ω cm'e arttığı tespit edildi. Bunun yanı sıra CTSe ince filmlerinde taşıyıcı yoğunluğunun en yüksek değerini aldığı üretim sıcaklığı 525 °C olduğu tespit edildi. Selenleme sıcaklığı arttıkça taşıyıcı yoğunluğu değerlerinin azaldığı belirlendi. Güneş pili uygulamaları için gerekli olan düşük özdirenç, yüksek taşıyıcı konsantrasyonu değeridir ki buna en uygun numunenin 550 °C'de üretilen CTSSe numunesinin olduğu (525 °C'de üretilen CTSe numunesi hariç) tespit edildi. Özdirencin, numunenin tane boyutu, tane sınırı, tane geometrisi ile olan ilişkisi göz önüne alındığında, 525 °C'de üretilen CTSSe numunesinin SEM fotoğraflarından da açıkça görüldüğü gibi daha kapalı tane ve sürekli yüzey morfolojisinden kaynaklandığı sonucuna varılmaktadır.

CTSSe ince filmlerinin elektrik özelliklerindeki iyileşme, Dong ve arkadaşlarının

yaptığı çalışmada bildirildiği gibi Se-zengin (veya S-zengin) bileşimine bağlı, (S+Se)/(Cu+Sn) oranındaki artıştan kaynaklanabilir. Çünkü anyon boşlukları (V_S ve V_{Se}) kalkojenit yarı iletkenlerinde derin donör seviyesine yol açmaktadır (Dong vd., 2016).

Diğer taraftan, CTS ince filmi, CTSe filmlerine göre daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonu ve daha düşük direnç değerleri (525 °C’de üretilen CTSe numunesi hariç) ortaya koymuştur. Bu sonuç daha az boşluksuz yüzey yapısı ve CTSe ince filminin tane sınırı genişliğindeki artışlarla açıklanabilir. CTSe ince filmleri için benzer bir davranış, Tang ve arkadaşları tarafından KCN aşındırma işleminden sonra, yüzeydeki bazı çukurlar ve açık tane sınırları nedeniyle bulunmuştur (Tang vd., 2015).

Cam altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin yapısal, optik ve elektriksel ölçüm sonuçları maddeler halinde özetlemek gerekirse;

- EDS ölçüm sonuçları incelendiğinde, CTSSe ince filmlerinde 525 °C’de üretilen filmin atomik oranlarında sülfür fazlalığı, 575 °C’de üretilen filmin atomik oranlarında ise selen fazlalığı dikkat çekti. En uygun stokiometrik oranların 550 °C’de üretilen CTSSe ince filminde olduğu görüldü.
- CTSe ince filmlerine ait XRD grafiklerinde, ana pik şiddetlerinin 550 °C’de üretilen numunede arttığı, 575 °C’de üretilen numunede ise azalma eğiliminde olduğu görüldü.
- Üç farklı sıcaklıkta üretilen CTS ince filmlerinin optik geçirgenlik eğrilerinde iki bant kenarı olduğu tespit edildi. CTSSe ve CTSe ince filmlerinde ise tek bant kenarı geçişi belirlendi.
- Elektriksel ölçüm sonuçlarından, 575 °C’de üretilen CTSe ince filminin özdirencinin oldukça yüksek ve taşıyıcı yoğunluğunun düşük çıktığı tespit edildi.
- CTSe ince filmlerine yapılan SEM analizlerinde, 525 °C’de üretilen film yüzeyinde iki katmanlı bir yapı tespit edildi. Sürekli yapıda bir alt katmanın üzerinde birbirinden ayrı tanelerin varlığı belirlendi. 575 °C’de üretilen filmin yüzeyinde ise tanelerin ayrıştığı, film yüzeyinin bozulduğu görüldü. Üç farklı sıcaklıkta üretilen CTSe ince filmlerinin arasında en düzgün yüzey görüntülerine sahip numunenin 550 °C’de üretilen film olduğu belirlendi.

Yapısal, optik ve elektriksel ölçüm sonuçları bir bütün olarak ele alınarak, iki aşamalı olarak üretilen Cu_2SnS_3 (CTS), Cu_2SnSe_3 (CTSe) ve $Cu_2Sn(S,Se)_3$ (CTSSe) ince filmleri için optimum üretim sıcaklığının 550 °C olduğuna karar verildi.

4.2. n-Si Altlık Üzerinde Üretilen Filmler

n-Si altlık üzerinde 550 °C’de üretilen heteroeklem yapılarına ait EDS sonuçları incelendiğinde CTS ince filminin Cu/Sn atomik oranının (1,74), cam altlık üzerinde aynı sıcaklıkta üretilen numune ile benzer sonuç (1,76) verdiği tespit edildi. Bununla birlikte CTSSe numunesinin Cu fakiri ($Cu/Sn < 2$), Se zengini ($S/(S+Se) < 0,5$) bir yapıya sahip olduğu belirlendi. Cu/Sn oranları incelendiğinde, en düşük atomik oranın CTSSe numunesine ait olduğu tespit edildi. CTSSe filmindeki Cu/Sn oranının düşük olmasının nedeni SnS’ün yüksek buhar basıncı sebebi ile meydana gelen Sn kaybına bağlanabilir (Olğar, 2020). CTSe yarıiletken ince filminde ise istenilen stokiometrik oranların elde edildiği açıkça görülmektedir. Ayrıca üretilen filmlerin katyon oranı ($Cu/(Cu+Sn)$), yaklaşık 0,63 olması CT(S,Se) yapılarındaki ikincil fazların minimum olduğuna işaret etmektedir (Baranowski vd., 2016)

550 °C’de n-Si altlık üzerinde üretilen p-CTS ince filminin XRD deseninde (Şekil 47 (a)) 28,32°, 31,77°, 32,92°, 41,67°, 47,21°, 55,92°, 69,00°, 76,18°’de pikler görüldü. Bu piklerin tamamının monoklinik CTS yapısına ait JCPDS 00-070-6338 PDF kartı ile uyumlu olduğu tespit edildi. Bunların yanı sıra 43,32°’de düşük şiddetli bir pik belirlendi. CTS ve CTSSe numunelerin yüzey morfolojisinin homojen olmaması nedeni ile bu pikin Si altlıktan gelebileceği tahmin edildi. Si altlığı yapılan XRD ölçümünde (Şekil 48), yaklaşık 43,35°’de şiddetli bir pik tespit edildi. Si altlığı ait bu pikin n-Si/p-CTSSe XRD deseninde çok hafif sola kaydığı (43,43°) ve şiddetlendiği görüldü. Altlık piki n-Si/p-CTSe yapısının XRD deseninde tespit edilemedi. Bunun nedeni, SEM sonuçlarından da tespit edildiği üzere n-Si/p-CTSe yapısının yüzeyinin homojen ve boşluksuz olmasıdır.

CTSe numunesine ait XRD deseni incelendiğinde 27,18°, 45,20° ve 53,56° üç ana pik ve 65,79° ve 72,68°’de düşük şiddette iki pik olduğu tespit edildi. Bu piklerin monoklinik CTSe yapısına ait JCPDS 98-009-7966 PDF kartı ile uyumlu olduğu belirlendi.

Daha önceki bölümlerde de belirtildiği gibi CT(S,Se) ince filmleri farklı kristal yapılara sahip olabilmektedir. Aynı zamanda bu farklı fazlarda yaklaşık aynı pozisyonlarda pikler mevcuttur. Kristal yapı tayinininde XRD ölçümlerinin yeterli olmadığı CT(S,Se) ince filmleri için Raman ölçümleri yardımcı yöntem olarak kullanıldı. Ancak Raman spektrumunda 8 cm⁻¹’lik bir kayma ile sonuç verdiği

bilinmektedir (He vd., 2017). Bu sebeple CTS ince filmlerinin kristal yapı tayini için XRD, Raman ve yasak enerji aralığı değerleri bir bütün olarak ele alındı.

n-Si/p-CTS yapısına ait Raman ölçümlerinde (Şekil 49 (a)) 296 cm^{-1} , 354 cm^{-1} 'de iki şiddetli ve 316 cm^{-1} , 335 cm^{-1} , 371 cm^{-1} 'de düşük şiddetli pik pozisyonları tespit edildi. Literatürde yaklaşık 352 cm^{-1} , 353 cm^{-1} , 354 cm^{-1} , 355 cm^{-1} 'de hem kübik hem de monoklinik CTS'ye ait Raman pikleri mevcuttur (Sayed vd., 2019; Kim vd., 2019; Robert vd., 2018; Berg vd., 2012). Cam üzerinde üretilen CTS ince filminde olduğu gibi 335 cm^{-1} 'de görülen düşük şiddetli Raman pikinin tetragonal CTS'ye işaret ettiği bilinmektedir (Fernandes vd., 2010). Yine cam altlık üzerinde üretilen CTS ince filmlerinin Raman grafiğine benzer şekilde 226 cm^{-1} ve 266 cm^{-1} 'de gözlenen düşük şiddetteki iki pikin sırasıyla SnS ve Cu_{2-x}S (Hurma vd., 2016; Lokhande vd., 2016; Shelke vd., 2017b) yapılarına ait olduğu tespit edildi. Bunların yanısıra 316 cm^{-1} ve 371 cm^{-1} 'de kübik CTS yapısına ait Raman pikleri mevcut değilken monoklinik CTS yapısında bu pikler mevcuttur (Sayed vd., 2019; Kim vd., 2019; Dong vd., 2018). Ayrıca monoklinik CTS yapıları yaklaşık 1 eV civarında yasak enerji aralığına sahipken, kübik ve tetragonal CTS yapılarının yasak enerji aralığı değeri 1,3 eV'dan büyük değerler almaktadır (Baranowski vd., 2016; Belaqqiz vd., 2018). Tüm bunlar göz önüne alındığında, n-Si/p-CTS yapılarının $(F(R)h\nu)^2-h\nu$ grafiklerinden elde edilen yasak enerji aralığı 1,02 eV civarında olması yapıda monoklinik fazın baskın olma ihtimalini güçlendirmektedir.

n-Si/p-CTSe yapısına ait Raman piklerinden 178 cm^{-1} 'de keskin bir pik yanında 233 cm^{-1} ve 248 cm^{-1} 'de düşük şiddette iki pikin varlığı tespit edildi. Literatürde, monoklinik CTSe kristal yapısına ait Raman pikleri (Şekil 49 (c)), 178 cm^{-1} , 179 cm^{-1} , 206 cm^{-1} , 231 cm^{-1} , 236 cm^{-1} , 244 cm^{-1} , 236 cm^{-1} ve 252 cm^{-1} 'de olduğu belirlendi (Bhaskar vd., 2011; Kim vd., 2018). Kübik CTSe yapısına ait Raman pikleri ise 174 cm^{-1} , 206 cm^{-1} , 249 cm^{-1} , 348 cm^{-1} 'de yer almaktadır. Ayrıca kübik CTSe ince filminin yasak enerji aralığının 1,7 eV, monoklinik CTSe ince filminin yasak enerji aralığı ise 0,94 eV civarında olduğu belirlendi (Tyagi vd., 2018). Hızlı tavlama yöntemi kullanılarak üretilen n-Si/p-CTSe yapısına ait yasak enerji aralığı değeri 0,96 eV olarak tespit edildi. XRD, Raman ölçüm sonuçları ve yasak enerji aralığı değeri göz önüne alındığında CTSe yapısının monoklinik olduğu düşünülmektedir.

Zheng ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, $x=\text{Se}/(\text{S}+\text{Se})$ atomik oranının CTSSe kristal yapısı üzerindeki etkisini araştırmışlardır. Bu oran $x=0$ iken yapı CTS'ye, $x=1$ iken

CTSe'e doğru kaymaktadır. Aynı zamanda bu çalışmada üretilen tüm CTSSe ince filmlerinin monoklinik yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca Zhneg ve arkadaşlarının yaptığı çalışmada, yapıdaki Se oranının artması ile yaklaşık 185 cm^{-1} ve 325 cm^{-1} 'de monoklinik CTSe yapısına ait Raman piklerinin oluştuğu görülmüştür (Zheng vd., 2017). EDS sonuçları incelendiğinde Si altlık üzerinde üretilen CTSSe yapılarımızın Se/(S+Se) atomik oranının yaklaşık 0,62 olduğu belirlendi. Bunun yanı sıra iki aşamalı olarak üretilen CTSSe ince filmlerimize ait Raman spektrumunda 337 cm^{-1} ve 350 cm^{-1} 'de varlığı tespit edilen düşük şiddetteki piklerin yine monoklinik CTS yapısına ait olduğu düşünülmektedir (Berg vd., 2012; Kim ve Choi, 2019).

XRD ve Raman ölçüm sonuçları birlikte değerlendirildiğinde CTS, CTSSe ve CTSe ince filmlerinin kristal yapılarında monoklinik fazın baskın olduğu görüldü. Yapılan literatür incelemelerinde, monoklinik kristal yapıya sahip CT(S,Se) numuneleri ile üretilen fotovoltaiik cihazlardan yüksek verim elde edildiği tespit edildi. Bunun yanı sıra kübik kristal yapıya sahip CT(S,Se) ince filmleri oluşturulan soğurucu katmanlar kusur oluşum enerjileri nedeniyle genellikle düşük performansa sahiptirler (Pallavolu vd., 2020).

Diyot parametrelerinin karakteristiğinde yüzey morfolojisinin düzgün, tekdüze ve kompakt olması oldukça belirleyicidir. Ayrıca üst tabakanın kusursuz, homojen ve tane sınırlarının küçük olması, pn bağlantı ara yüzeyinde rekombinasyonu oldukça azaltacaktır (Pallavolu vd., 2020).

n-Si altlık üzerinde üretilen Cu_2Sn öncül katmanının ortalama kalınlığı 1460 nm olarak hesaplandı. n-Si altlık üzerinde üretilen CTSSe ince filmlerine ait SEM fotoğrafları incelendiğinde (Şekil 50), CTS yapısında belirgin tanelerin olmadığı, sürekli ancak gözenekli bir yapının varlığı açıkça görülmektedir. CTS ince filminin kalınlığı ise yaklaşık 1282 nm olarak tespit edildi. CTSSe ince filmde tanelerin büyüdüğü ancak çukur ve tepelerden oluşan yapıların varlığı görüldü. Homojen olmayan yüzey morfolojisinde çukur bölgelerde film kalınlığı 843 nm , tepe bölgelerde 1742 nm 'ye kadar çıktığı tespit edildi. Ayrıca CTS ve CTSSe numunelerinin yüzeyinin homojen olmadığı, yer yer film kaplamasının bozuk olduğu görüldü. Selenlenerek hazırlanan CTSe numunelerinde, tanelerin belirginleştiği ve sürekli bir yapının oluştuğu görüldü. CTSe ince filmlerinin kesit fotoğrafları incelendiğinde ise iki farklı katman olduğu görüldü. Altta sürekli bir bölge üzerinde homojen olmayan daha büyük taneler dikkat çekmektedir.

CTSe ince filminin kesit fotoğrafından tespit edilen ortalama film kalınlığı 1689 nm olarak hesaplandı.

n-Si altlıklar üzerinde hazırlanan CT(S,Se) ince filmlerine ait optik yansıma (reflektans) grafiğinden (Şekil 51) yansıma değerlerinin %15 ile %25 arasında olduğu görülmektedir. Elde edilen numunelerin yansıma spektrumlarının literatürle uyumlu olduğu tespit edildi (Chen vd., 2018; Bodeux vd., 2018). Numunelerin reflektans eğrilerinin 1100 ile 1400 nm aralığında keskin olmayan bant geçişleri gösterdiği tespit edildi. Bu geniş dalga boyu aralığındaki keskin olmayan geçiş Tiwari ve arkadaşları tarafından homojen olmayan tane dağılımına sahip yüzey morfolojisine ve kristal yapının kalitesine atfedilmiştir (Tiwari vd., 2014b).

Optik yansıma ölçüm verilerinden ve Kubelka-Mulk fonksiyonundan yararlanılarak çizilen $(F(R)hv)^2-hv$ grafiklerinden (Şekil 52) elde edilen verilerden numunelere ait yasak enerji aralıkları belirlendi. Cam üzerinde 550 °C’de üretilen CTS(S,Se) ince filmlerine ait yasak enerji aralıkları ile benzer sonuçlar verdiği tespit edildi. Bunun yanı sıra yapılan literatür incelemesinde, n-Si altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) heteroeklem yapısına rastlanamadı. Bu nedenle üretilen numunelerin yasak enerji aralıkları farklı altlıklar üzerinde üretilen aygıtların yasak enerji aralıkları ile kıyaslandı ve uyum içinde olduğu belirlendi (Lokhande vd., 2016; Dias vd., 2015a; Chino vd., 2012; Hossain vd., 2019).

Akım iletimi hakkında bilgi veren akım-voltaj eğrileri incelendiğinde (Şekil 53) numunelerin diyot davranışı sergilediği görüldü. Ters ön gerilim bölgesinde CTS ve CTSSe yarıiletken ince filmlerinin aynı davranışta olduğu belirlendi.

Yarı logaritmik I-V grafikleri incelendiğinde (Şekil 54) lineer bölgelerin düşük voltaj aralığında (0,04-0,25 V) olduğu görüldü. İdeal bir diyot için n , idealite faktörü değeri 1’dir. $1 < n < 2$ olduğu durumlarda tünelleme akım mekanizması baskındır. İdealite faktörünün 2’den büyük olduğu sistemlerde ise kaçak akım mekanizmalarının baskın olduğu söylenebilir (Keskenler vd., 2013). n-Si altlıklar üzerinde üretilen numunelerde idealite faktörü CTS için 6,87, CTSSe ve CTSe ince filmleri için 6,88 olarak bulundu. n değerinin ideal değerden yüksek olması birkaç nedene bağlanabilir. Bunlar, yüksek yoğunluklu yüzey durumlarının varlığı, n-Si ve film arayüzünde bariyer yüksekliğinin homojen olmaması, n-Si altlık arayüzeyinde ince oksit tabakasının kalmış olması olabilir (Atasoy vd., 2019; Güzeldir vd., 2015).

n-Si/p-CTS, p-CTSSe, p-CTSe heteroeklemleri için yarı logaritmik I-V grafiğinden

elde edilen engel yüksekliği değerleri sırasıyla, 0,81 eV, 0,83 eV ve 0,78 eV olarak hesaplandı. Bulunan bariyer yüksekliği değerleri, Dias ve arkadaşlarının Al:ZnO/Cu₂SnS₃ heteroeklemine ait buldukları bariyer yüksekliği değeri (0,9 eV) ile benzer olduğu görüldü (Dias vd., 2015b). n-Si/p-CT(S,Se) yapılarına ait yarı logaritmik akım-voltaj grafiklerinden elde edilen doyum akımı değeri en yüksek (0,81 μ A) p-CTSe yapısında belirlendi. Doyum akımı, p-CTS ince filminde 0,22 μ A ve p-CTSSe ince filminde ise 0,11 μ A olarak belirlendi.

$dV/d\ln(I)-I$ grafiğinden (Şekil 55) elde edilen idealite faktörü değerleri, $V-\ln(I)$ grafiğinden elde edilen idealite faktörü değerlerinden düşük çıkmıştır. Üretilen diyotlardan en yakın ideal diyot değerine sahip p-CTSe (2,87) olduğu tespit edildi. Film yüzeylerinin kalitesi akım taşıma mekanizmasında önemli yer tutmaktadır. SEM analizlerinden de açıkça görüldüğü gibi yüzeyi en düzgün ve boşluksuz olan p-CTSe numunesidir. $dV/d\ln(I)-I$ grafiğinden elde edilen R_s değerleri incelendiğinde ise p-CTS numunesinin seri direnci (817,43 Ω), p-CTSSe (242,74 Ω) ve p-CTSe (247,32 Ω) ince filmlerine göre yüksek olduğu görüldü. CTS numunesinin yüzeyinin boşluklu olması seri direncinin yüksek olmasındaki bir etken olabilmektedir.

ϕ_B ve R_s değerlerinin ikinci bir hesaplaması için $H(I)-I$ grafikleri (Şekil 56) çizildi. Bu grafikten elde edilen engel yükseklikleri yarı logaritmik $I-V$ grafiklerinden elde edilen değerlerden düşük olduğu tespit edildi. Seri direnç değerleri ise p-CTSSe ve p-CTSe numuneler için benzer ve yaklaşık 1300 Ω , p-CTS numunesinin ise en yüksek seri dirence (6027 Ω) sahip olduğu belirlendi.

Çift logaritmik akım-voltaj eğrileri incelendiğinde (Şekil 57) numunelerin üç ayrı eğim bölgesine sahip olduğu görülmektedir. Bu üç ayrı eğim bölgesi Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklem yapıları için farklı taşınım bölgelerini temsil etmektedir. 1. eğim bölgesi omik davranışı temsil etmektedir (eğim ~ 1). Üretilen p-CT(S,Se) numuneleri için benzer sonuçlar belirlendi. 2. bölgede çift logaritmik ölçekte $I-V$ karakteristiklerinin eğiminin artması uzay yükü sınırlı akım (SCLC) mekanizmasının olasılığını akla getirmektedir (Ahmad ve Sayyad, 2009). 3. bölge daha yüksek voltaj bölgelerindeki akım taşıma kapasitesi hakkında fikir vermektedir. 2. bölgeye kıyasla 3. bölgede eğim düşme eğilimindedir. Çünkü enjeksiyon seviyesi yüksek olduğunda aygıt tuzak dolu (trap-filled) sınırına yaklaşır ve bağımlılığı tuzaksız-uzay yükü-sınırlı akımla (trap-free space-charge-limited current) aynı olur (Güllü vd., 2008).

Ters beslem altında heteroeklemlerin kapasitans gibi davrandığı bilinmektedir.

Ancak kapasitans özelliği sabit (durağan) değildir yani diyota uygulanan voltaj etkisi ile değişmektedir. Diyota uygulanan ters beslem arttıkça boşaltılmış bölge genişliğinden ötürü kapasitans davranışı da artar. Aynı şekilde film kalınlığı arttıkça kapasitans değerleri de artma eğilimindedir. Elsaedy ve arkadaşlarının farklı kalınlıklarda üretilmiş oldukları $\text{TiO}_2/\text{p-Si}$ heteroeklemi üzerinde yaptıkları ayrıntılı kapasitans-voltaj incelemelerinde $1/C^2-V$ eğrilerinin film kalınlığı ve yüzey durumları ile ilgisini göstermişlerdir (Elsaedy vd., 2021). n-Si/p-CTS filminin kalınlığı yaklaşık 1282 nm iken n-Si/p-CTSe filminin kalınlığı toplam 1689 nm civarındadır. Artan film kalınlıkları ile kapasitans değerlerinin arttığı (V_{bi} , W , N_D) görülmektedir. n-Si/p-CTSe filminin kalınlığı (1448 nm) CTS filminden kalın olmasına rağmen kapasitans değerleri daha düşük çıkmıştır. Bunun sebebi ise CTSe filminin yüzeyinin gözle görülür derecede boşluklu, pürüzlü ve kusurlu olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

pn heteroeklemlerde, boşaltılmış bölge genişliklerinin built-in potansiyeli ve E_{max} ile orantılı olduğu bilinmektedir. n-Si/p-CT(S,Se) heteroeklemlerinde en büyük boşaltılmış bölge genişliği CTSe'de ($2,64 \times 10^{-5}$ cm), daha sonra sırayla CTS ($1,80 \times 10^{-5}$ cm) ve CTSe ($1,29 \times 10^{-5}$ cm) filmlerinde olduğu tespit edildi. Buna bağlı olarak en yüksek V_{bi} (0,79 V) ve E_{max} ($5,99 \times 10^4$ V/cm) değerlerinin CTSe ince filmine ait olması beklenen bir durumdur. Ayrıca Chen ve arkadaşlarının $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$ yarıiletken ince filmi ile ilgili yapmış oldukları çalışmada benzer boşaltılmış bölge genişliği değerleri ($3,3 \times 10^{-5}$ cm- $2,9 \times 10^{-5}$ cm) tespit etmişlerdir (Cheng vd., 2021). Bunun yanısıra n-Si/p-CTS heteroeklemine ait V_{bi} değerinin (0,37 V) literatür ile uyumlu olduğu belirlendi (Kim ve Choi, 2019). n-Si/p-CTSe heteroeklemine ait $1/C^2-V$ grafiğinin doğrusal olarak farklılaştığı açıktır. Bu da bağlantı noktasının mükemmel bir şekilde keskin olduğunun ve taşıyıcı konsantrasyonunun film bölgesinde tekdüze olduğunun kanıtıdır.

5. ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında CT(S,Se) ince filmleri cam ve n-Si altlıklar üzerinde iki aşamalı olarak üretildi. İlk aşamada sol-jel yöntemi kullanılarak Cu_2Sn öncül katmanı oluşturuldu. İkinci aşamada cam altlıklarda, öncül katman farklı sıcaklıklarda (525 °C, 550 °C ve 575 °C), n-Si altlıklarda ise öncül katman 550 °C’de RTP yöntemi ile sülfürleme-selenleme işlemlerine tabi tutuldu. Hem cam hem de n-Si altlık üzerinde üretilen CT(S,Se) ince filmlerinin kalınlıkları incelendiğinde sülfürlü ince filmlerin (cam/p-CTS ve n-Si/p-CTS) diğer numunelere kıyasla daha ince ve gözenekli yüzey yapısına sahip olduğu tespit edildi. Optik ve elektriksel ölçüm sonuçları değerlendirilirken film kalınlığı önemli bir parametre olduğu için, CTS ince filmlerinin kalınlığını diğer numunelerinkine benzer kalınlıkta üretebilmek için farklı sülfürleme sıcaklıkları denenebilir.

Literatürde mevcut olmayan bir katman sıralaması olarak önerilen Al/n-Si/p-CT(S,Se)/Mo heteroeklemi oluşturulurken, kullanılan kontak malzemelerinin iş fonksiyonları oldukça önem taşımaktadır. Bu çalışmada tercih edilen Mo kontak yerine farklı kontak malzemeleri tercih edilebilir.

Yarıiletken aygıtlarda yüzey durumlarının aygıt parametreleri üzerindeki etkisi büyüktür. Film kaplamanın kusursuz olabilmesi ve oksit tabakasının altlık malzemesinden uzaklaştırılması için Si altlık malzemesi HF asit çözeltisi ile aşındırma (etching) işlemine tabi tutuldu. Ancak öncül katmanın kaplanması esnasında yine de sol-jel solüsyonunun ortaya doğru toplandığı, diyot alanının küçüldüğü görüldü. Yapılan SEM incelemeleri ve kapasitans-voltaj ölçümlerinin sonuçları bunu doğrular nitelikteydi. Bu nedenle daha sonra yapılacak çalışmalarda Si altlık malzemesi farklı aşındırma teknikleri kullanılarak aşındırılabilir.

CTS ve CTSSe yarıiletkenlerinin yapısında bulunan sülfürden ötürü tavlama esnasında sülfürün yapıdan uzaklaşması ya da ikinci fazlar oluşturması mümkün olmaktadır. Dolayısıyla film yüzeyinde kusurlar oluşabilmektedir. Bunun önüne geçebilmek için termal süreç farklı şekillerde yapılabilir.

Literatür özetinde belirtildiği gibi CT(S,Se) ince filmleri uygun elektriksel ve optik özellikleri sebebi ile güneş pili soğurucu katmanı olarak umut verici bir adaydır. Dolayısıyla p-CT(S,Se) yapıları ile güneş pili çalışması yapılabilir.

Bunların yanı sıra akım-voltaj ölçümleri farklı sıcaklıklarda yapılarak elektriksel

özelliklere dair farklı parametreler hakkında daha detaylı fikir sahibi olunabilir.



KAYNAKLAR

- Ahmad, Z. and Sayyad, M. H. (2009). Extraction of electronic parameters of Schottky diode based on an organic semiconductor methyl-red. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41(4), 631-634.
- Aihara, N., Araki, H., Takeuchi, A., Jimbo, K. and Katagiri, H. (2013). Fabrication of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of evaporated Cu-Sn precursors for solar cells. *Physica Status Solidi C*, 10(7-8), 1086–1092.
- Akat, E. (2012). Katıhal Fiziği Temelleri. Papatya Yayıncılık Eğitim, Yayın (Sertifika) No: 11218, ISBN: 978-605-4220-16-8, 572 s., 366s.
- Atasoy, Y., Olgar, M. A. and Bacaksiz, E. (2019). Structural, optical and Schottky diode properties of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films grown by two-stage method. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(11), 10435-10442.
- Avellaneda, D., Nair, M. T. S. and Nair, P. K. (2010). Cu_2SnS_3 and Cu_4SnS_4 thin films via chemical deposition for photovoltaic application. *Journal of the Electrochemical Society*, 157(6), D346–D352.
- Awadallah, O., and Cheng, Z. (2018). Study of the fundamental phase formation mechanism of sol-gel sulfurized $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films using in situ Raman spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 176, 222-229.
- Babu, G. S., Kumar, Y. K., Reddy, Y. B. K. and Raja, V. S. (2006). Growth and characterization of Cu_2SnSe_3 thin films. *Materials chemistry and physics*, 96(2-3), 442-446.
- Baranowski, L. L., Zawadzki, P., Lany, S., Toberer, E. S. and Zakutayev, A. (2016). A review of defects and disorder in multinary tetrahedrally bonded semiconductors. *Semiconductor Science and Technology*, 31(12), 123004.
- Belaqziz, M., Medjnoun, K., Djessas, K., Chehouani, H. and Grillo, S. E. (2018). Structural and optical characterizations of Cu_2SnS_3 (CTS) nanoparticles synthesized by one-step green hydrothermal route. *Materials Research Bulletin*, 99 (November 2017), 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.004>.
- Berg, D. M., Djemour, R., Gütay, L., Siebentritt, S., Dale, P. J., Fontane, X., Izquierdo-Roca, V. and Pérez-Rodríguez, A. (2012). Raman analysis of monoclinic Cu_2SnS_3 thin films. *Applied Physics Letters*, 100(19), 0–4. <https://doi.org/10.1063/1.4712623>.
- Beşergil, B. (2015). Enstrümantal Analiz, Temel İlkeler. Gazi Kitabevi, ISBN: 978-605-344-249-3, 833 s., 471-500, 305-320.

- Bhaskar, P. U., Babu, G. S., Kumar, Y. B. K. and Raja, V. S. (2011). Investigations on co-evaporated Cu_2SnSe_3 and $\text{Cu}_2\text{SnSe}_3\text{-ZnSe}$ thin films. *Applied Surface Science*, 257(20), 8529–8534.
- Bodeux, R., Leguay, J. and Delbos, S. (2015). Influence of composition and annealing on the characteristics of Cu_2SnS_3 thin films grown by cosputtering at room temperature. *Thin Solid Films*, 582, 229-232.
- Bodeux, R. and Diouf, M. W. (2018). Physicochemical characterizations of $\text{Cu}_2\text{Sn}_{0.7}\text{Si}_{0.3}\text{S}_3$ made from sputtered precursors for thin film solar cell applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 741, 855-860.
- Cafer, T. (2000). Katihal Elektroniği. Yıldız Teknik Üniversitesi Basım- Yayın Merkezi, Yayın No: YTÜVAK.FE.DK-2000.002, ISBN: 975-461-266-8, 36 s., 233s., 100-113.
- Cheng, K., Suo, H., Gao, X., Zhang, Z., Liu, Z., Shen, Q., Liu, J., Liu, X., Du, Z. (2021). Performance enhancement of $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ solar cells by post-selenization of absorber layer in thermal-cracked selenium atmosphere. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 219, 110806.
- Chalapathi, U., Poornaprakash, B. and Park, S. H. (2016). Influence of Cu/Sn ratio on the structural, microstructural and optical properties of spray deposited Cu_2SnS_3 thin films. *Chalcogenide Letters*, 13(7), 325-330.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S. and Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677.
- Chen, Q., Maeda, T. and Wada, T. (2018). Optical properties and electronic structures of Cu_2SnS_3 , Cu_2GeS_3 , and their solid solution $\text{Cu}_2(\text{Ge},\text{Sn})\text{S}_3$. *Japanese Journal of Applied Physics*, 57(8S3), 08RC20.
- Chino, K., Koike, J., Eguchi, S., Araki, H., Nakamura, R., Jimbo, K. and Katagiri, H. (2012). Preparation of Cu_2SnS_3 thin films by sulfurization of Cu/Sn stacked precursors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 51(10S), 10NC35.
- Dias, S. and Krupanidhi, S. B. (2014). Temperature dependent electrical behaviour of Cu_2SnS_3 films. *AIP Advances*, 4(3), 037121.
- Dias, S., Murali, B. and Krupanidhi, S. B. (2015a). Solution processible Cu_2SnS_3 thin films for cost effective photovoltaics: Characterization. *Materials Chemistry and Physics*, 167, 309-314.
- Dias, S., Murali, B. and Krupanidhi, S. B. (2015b). Transport properties of solution processed $\text{Cu}_2\text{SnS}_3/\text{AZnO}$ heterostructure for low cost photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 152-158.

- Dhankhar, M., Singh, O. P. and Singh, V. N. (2014). Physical principles of losses in thin film solar cells and efficiency enhancement methods. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 40, 214-223.
- Dong, Y., He, J., Tao, J., Sun, L., Yang, P. and Chu, J. (2015). Influence of different S/Se ratio on the properties of $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ thin films fabricated by annealing stacked metal precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(9), 6723–6729. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3276-9>.
- Dong, Y., He, J., Li, X., Chen, Y., Sun, L., Yang, P. and Chu, J. (2016). Study on the preheating duration of Cu_2SnS_3 thin films using RF magnetron sputtering technique for photovoltaics. *Journal of Alloys and Compounds*, 665, 69-75.
- Dong, Y., Lu, X., Shen, P., Chen, Y., Yue, F., Xiang, P., Sun, L., Yang, P. and Chu, J. (2018). Strategic improvement of Cu_2SnS_3 thin film by different heating rates and photoluminescence investigation. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 84, 124–130. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2018.05.012>.
- Dökme, İ., Altındal, Ş., Tunç, T. and Uslu, İ. (2010). Temperature dependent electrical and dielectric properties of Au/polyvinyl alcohol (Ni, Zn-doped)/n-Si Schottky diodes. *Microelectronics Reliability*, 50(1), 39-44.
- Elsaeedy, H. I., Qasem, A., Yakout, H. A. and Mahmoud, M. (2021). The pivotal role of TiO_2 layer thickness in optimizing the performance of $\text{TiO}_2/\text{P-Si}$ solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 867, 159150.
- Erol, A. ve Balkan, N. (2015). Yarıiletkenler ve Optoelektronik Uygulamaları. Seçkin-Teknik Yayınevi, Yayın No: 178, 2. Baskı, ISBN: 978-975-02-3101-8, 347s.,155, 180-186.
- Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P. and Da Cunha, A. F. (2010a). A study of ternary Cu_2SnS_3 and Cu_3SnS_4 thin films prepared by sulfurizing stacked metal precursors. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43(21), 215403.
- Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P. and Da Cunha, A. F. (2010b). $\text{Cu}_x\text{SnS}_{x+1}$ ($x= 2, 3$) thin films grown by sulfurization of metallic precursors deposited by dc magnetron sputtering. *Physica Status Solidi C*, 7(3-4), 901-904.
- Fernandes, P. A., Salomé, P. M. P. and Da Cunha, A. F. (2011). Study of polycrystalline $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by Raman scattering. *Journal of alloys and compounds*, 509(28), 7600-7606.
- Fiechter, S., Martinez, M., Schmidt, G., Henrion, W. and Tömm, Y. (2003) Phase relations and optical properties of semiconducting ternary sulfides in the system Cu-Sn-S. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64(9-10):1859–1862, 2003. doi: 10.1016/s0022-3697(03)00172-0.

- Guo, X., Han, J., Zhang, H., Lv, X., Yan, J. and Sun, R. (2017). Sol-gel synthesis of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films under mild conditions. *Journal of Alloys and Compounds*, 697, 361-366.
- Güllü, Ö., Aydoğan, Ş. and Türüt, A. B. D. U. L. M. E. C. İ. T. (2008). Fabrication and electrical characteristics of Schottky diode based on organic material. *Microelectronic Engineering*, 85(7), 1647-1651.
- Güzeldir, B., Sağlam, M., Ateş, A. and Türüt, A. B. D. U. L. M. E. C. İ. T. (2015). Determination of the some electronic parameters of nanostructure copper selenide and $\text{Cu}/\text{Cu}_3\text{Se}_2/\text{n-GaAs}/\text{In}$ structure. *Journal of Alloys and Compounds*, 627, 200-205.
- He, M., Lokhande, A. C., Kim, I. Y., Ghorpade, U. V., Suryawanshi, M. P. and Kim, J. H. (2017). Fabrication of sputtered deposited Cu_2SnS_3 (CTS) thin film solar cell with power conversion efficiency of 2.39%. *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 901-908.
- Hirate, Y., Tampo, H., Minoura, S., Kadowaki, H., Nakane, A., Kim, K. M., Shibata, H., Niki, S. and Fujiwara, H. (2015). Dielectric functions of $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ and Cu_2SnSe_3 semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 117(1), 015702. <https://doi.org/10.1063/1.4905285>.
- Hossain, E. S., Chelvanathan, P., Shahahmadi, S. A., Bais, B., Akhtaruzzaman, M., Tiong, S. K., Sopian, K. and Amin, N. (2019). Fabrication of Cu_2SnS_3 thin film solar cells by sulphurization of sequentially sputtered Sn/CuSn metallic stacked precursors. *Solar Energy*, 177, 262–273. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2018.10.081>.
- Hurma, T. and Kose, S. (2016). XRD Raman analysis and optical properties of CuS nanostructured film. *Optik*, 127(15), 6000-6006.
- Ito, K., and Nakazawa, T. (1988). Electrical and optical properties of stannite-type quaternary semiconductor thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 27(11R), 2094.
- Juskenas, R., Mockus, Z., Giraitis, R., Selskis, A., Stalnionis, G., Kanapeckaitė, S., Drabavičius, A., Kalinauskas, P. and Niaura, G. (2018). Structural and photoelectrochemical characterization of Cu_2SnSe_3 thin films fabricated by electrochemical co-deposition and selenization. *Journal of Alloys and Compounds*, 767, 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.276>.
- Kanai, A., Araki, H., Takeuchi, A. and Katagiri, H. (2015). Annealing temperature dependence of photovoltaic properties of solar cells containing Cu_2SnS_3 thin films produced by co-evaporation. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 252, 1239–1243. <https://doi.org/10.1002/pssb.201400297>.
- Keskenler, E. F., Tomakin, M., Doğan, S., Turgut, G., Aydın, S., Duman, S. and Gürbulak, B. (2013). Growth and characterization of $\text{Ag}/\text{n-ZnO}/\text{p-Si}/\text{Al}$

- heterojunction diode by sol-gel spin technique. *Journal of alloys and compounds*, 550, 129-132.
- Kim, K. M., Tampo, H., Shibata, H. and Niki, S. (2014). Temperature induced phase transformation in coevaporated Cu_2SnSe_3 thin films. *Materials Letters*, 116, 61-63. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.10.100>.
- Kim, J., Lee, J. Y., Jang, J., He, M., Jeong, W. L., Suryawanshi, M. P., Yun, J. H., Lee, D. S. and Kim, J. H. (2017). Influence of selenium doping on the properties of $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ thin-film solar cells fabricated by sputtering. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 172, 154–159.
- Kim, Y., and Choi, I. H. (2018). High pressure Raman scattering of a co-evaporated Cu_2SnSe_3 thin film. *Thin Solid Films*, 647, 9-12.
- Kim, Y. and Choi, I. H. (2019). Characterization of a co-evaporated Cu_2SnS_3 thin-film solar cell. *Thin Solid Films*, 669, 351-354.
- Kuku, T. A. and Fakolujo, O. A. (1987). Photovoltaic characteristics of thin films of Cu_2SnS_3 . *Solar energy materials*, 16(1-3), 199-204.
- Kuo, D. H., Haung, W. D., Huang, Y. S., Wu, J. D. and Lin, Y. J. (2010). Effect of post-deposition annealing on the performance of D.C. sputtered Cu_2SnSe_3 thin film. *Surf. Coat. Technol.*, 205, 196–200. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.07.067>.
- Lee, J. Y., Kim, I. Y., Suryawanshi, M. P., Ghorpade, U. V., Lee, D. S. and Kim, J. H. (2017). Fabrication of Cu_2SnS_3 thin film solar cells using Cu/Sn layered metallic precursors prepared by a sputtering process. *Solar Energy*, 145, 27–32. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.09.041>.
- Li, B., Xie, Y., Huang, J. and Qian, Y. (2000). Synthesis, characterization, and properties of nanocrystalline Cu_2SnS_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 153(1), 170-173.
- Li, J., Xue, C., Wang, Y., Jiang, G., Liu, W. and Zhu, C. (2016a). Cu_2SnSe_3 solar cells fabricated by chemical bath deposition- annealing of SnS/S stacked layers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 144, 281-288. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2015.09.017>.
- Li, J., Wang, H., Luo, M., Tang, J., Chen, C., Liu, W., Liu, F., Sun, Y., Han, J., Zhang, Y. (2016b). 10% Efficiency $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ thin film solar cells fabricated by magnetron sputtering with enlarged depletion region width. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 149, 242-249.
- Lokhande, A. C., Chalapathy, R. B. V., He, M., Jo, E., Gang, M., Pawar, S. A., Lokhande, C. D. and Kim, J. H. (2016). Development of Cu_2SnS_3 (CTS) thin film solar cells by physical techniques: A status review. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 153, 84–107. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.04.003>.

- Long, B., Cheng, S., Zheng, Q., Yu, J. and Jia, H. (2016). Effects of sulfurization time and H₂S concentration on electrical properties of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sol-gel method. *Materials Research Bulletin*, 73, 140-144.
- Ma, T., Yuan, C., Jiang, G., Liu, W. and Zhu, C. (2015). Effect of selenization temperature on the crystalline and electrical properties of Cu₂SnSe₃ thin films obtained from rapid thermal process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26, 8760–8764.
- Mahato, S. and Puigdollers, J. (2018). Temperature dependent current-voltage characteristics of Au/n-Si Schottky barrier diodes and the effect of transition metal oxides as an interface layer. *Physica B: Condensed Matter*, 530, 327-335.
- Mahmood, M., Yousuf, M. A., Baig, M. M., Imran, M., Suleman, M., Shahid, M., Khan, M. A. and Warsi, M. F. (2018). Spinel ferrite magnetic nanostructures at the surface of graphene sheets for visible light photocatalysis applications. *Physica B: Condensed Matter*, 550, 317–323.
- Marcano, G., Rincón, C., López, S. A., Pérez, G. S., Herrera-Perez, J. L., Mendoza-Alvarez, J. G. and Rodríguez, P. (2011). Raman spectrum of monoclinic semiconductor Cu₂SnSe₃. *Solid State Communications*, 151(1), 84-86. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.10.015>.
- Mathews, N. R., Benítez, J. T., Paraguay-Delgado, F., Pal, M. and Huerta, L. (2013). Formation of Cu₂SnS₃ thin film by the heat treatment of electrodeposited SnS–Cu layers. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 24(10), 4060-4067.
- Matsumoto, Y., Aihara, N., Munemura, A. and Tanaka, K. (2016). Preparation of monoclinic Cu₂SnS₃ single crystal by chemical vapor transport with iodine. *Materials Letters*, 170, 213–216.
- Nagoya, A., Asahi, R., Wahl, R. and Kresse, G. (2010). Defect formation and phase stability of Cu₂ZnSnS₄ photovoltaic material. *Physical Review B*, 81(11), 113202.
- Neamen, D. A., (2012). Yarıiletken Fiziği. Aktif Yayınevi. Baskı, ISBN: 978-975-8986-49-1, 540s., Sağlam, M., Ateş, A. (Ç. Ed.), 518-533.
- Olğar, M. A. (2020). Improvement in the structural and optical properties of Cu₂SnS₃ (CTS) thin films through soft-annealing treatment. *Superlattices and Microstructures*, 138, 106366.
- Onoda, M., Chen, X. A., Sato, A. and Wada, H. (2000). Crystal structure and twinning of monoclinic Cu₂SnS₃. *Materials Research Bulletin*, 35(9), 1563-1570.
- Pallavolu, M. R., Banerjee, A. N., Reddy, V. R. M., Joo, S. W., Barai, H. R. and Park, C. (2020). Status review on the Cu₂SnSe₃ (CTSe) thin films for photovoltaic applications. *Solar Energy*, 208, 1001-1030.

- Park, H., Hwang, Y. H. and Bae, B. S. (2013). Sol–gel processed $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films for a photovoltaic absorber layer without sulfurization. *Journal of Sol-gel Science and Technology*, 65(1), 23-27.
- Patel, B., Waldiya, M. and Ray, A. (2018). Highly phase-pure spray-pyrolysed Cu_2SnS_3 thin films prepared by hybrid thermal treatment for photovoltaic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 745, 347–354.
- Pejjai, B., Minnam Reddy, V. R., Gedi, S. and Park, C. (2018). Review on earth-abundant and environmentally benign Cu–Sn–X(X= S, Se) nanoparticles by chemical synthesis for sustainable solar energy conversion. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 60, 19–52. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.09.033>.
- Reddy, T. S. and Kumar, M. S. (2019). Fabrication of visible light photodetector using co-evaporated Cu_2SnS_3 thin films. *Journal Of Ovonic Research*, 15(6).
- Robert, E. V., Gunder, R., De Wild, J., Spindler, C., Babbe, F., Elanzeery, H., El Abid, B., Treharne, R., Miranda, H. P. C., Wirtz, L., Schorr, S. and Dale, P. J. (2018). Synthesis, theoretical and experimental characterisation of thin film $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ternary alloys (x=0 to 1): Homogeneous intermixing of Sn and Ge. *Acta Materialia*, 151, 125-136.
- Sabli, N., Talib, Z. A. and Hilal, H.S. (2017). Effect of under nitrogen annealing on photo-electrochemical characteristics of films deposited from authentic Cu_2SnSe_3 sources by thermal vacuum under argon gas condensation. *International Journal of Hydrogen Energy*. 42, 9003–9010.
- Saragih, A. D. and Kuo, D. H. (2016). Investigation of Mg dopant in Cu_2SnSe_3 thin films for photovoltaic applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 683, 542–546. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.05.085>.
- Sarswat, P. K. and Free, M. L. (2011). Demonstration of a sol–gel synthesized bifacial CZTS photoelectrochemical cell. *Physica status solidi (a), Applications and Materials Science*, 208 (12), 2861-2864.
- Sayed, M. H., Robert, E. V., Dale, P. J. and Gütay, L. (2019). Cu_2SnS_3 based thin film solar cells from chemical spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 669, 436-439.
- Schroder, D. K., (1990). Semiconductor Material and device Characterization. A Wiley-Interscience Publication, John Wiley and Sons, Inc. Bask1, ISBN: 0-471-51104-8, 565s., 43-45.
- Shelke, H. D., Lokhande, A. C., Kim, J. H. and Lokhande, C. D. (2017a). Photoelectrochemical (PEC) studies on Cu_2SnS_3 (CTS) thin films deposited by chemical bath deposition method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 506, 144–153.
- Shelke, H. D., Lokhande, A. C., Raut, V. S., Patil, A. M., Kim, J. H. and Lokhande, C. D. (2017b). Facile synthesis of Cu_2SnS_3 thin films grown by SILAR method: effect

- of film thickness. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(11), 7912-7921.
- Shi, C., Shi, G., Chen, Z., Yang, P. and Yao, M. (2012). Deposition of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by vacuum thermal evaporation from single quaternary compound source. *Materials Letters*, 73, 89-91.
- Siyar, M., Cho, J. Y., Youn, Y., Han, S., Kim, M., Bae, S. H. and Park, C. (2018). Effect of annealing temperature on the phase transition, band gap and thermoelectric properties of Cu_2SnSe_3 . *Journal of Materials Chemistry C*, 6(7), 1780-1788.
- Sohila, S., Rajalakshmi, M., Ghosh, C., Arora, A. K. and Muthamizhchelvan, C. (2011). Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 509, 5843–5847. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.02.141>.
- Son, D. H., Kim, S. H., Kim, S. Y., Kim, Y. I., Sim, J. H., Park, S. N., Jeon, D. H., Hwang, D. K., Sung, S. J., Kang, J. K., Yang, K. J., Kim, D. H. (2019). Effect of solid- H_2S gas reactions on CZTSSe thin film growth and photovoltaic properties of a 12.62% efficiency device. *Journal of Materials Chemistry A*, 7(44), 25279-25289.
- Su, Z., Sun, K., Han, Z., Liu, F., Lai, Y., Li, J. and Liu, Y. (2012). Fabrication of ternary Cu–Sn–S sulfides by a modified successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method. *Journal of Materials Chemistry*, 22(32), 16346-16352.
- Suryawanshi, M. P., Ghorpade, U. V., Shin, S. W., Pawar, S. A., Kim, I. Y., Hong, C. W., Minhao, W., Patil, P. S., Moholkar, A. V. and Kim, J. H. (2016). A simple aqueous precursor solution processing of earth-abundant Cu_2SnS_3 absorbers for thin-film solar cells. *ACS applied materials & interfaces*, 8(18), 11603-11614.
- Tanaka, K., Moritake, N. and Uchiki, H. (2007). Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurizing sol–gel deposited precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(13), 1199-1201.
- Tanaka, K., Kowata, M., Yoshihisa, F., Imai, S. and Yamazaki, W. (2020). Preparation of monoclinic Cu_2SnS_3 thin films by fine channel mist chemical vapor deposition method. *Thin Solid Films*, 697, 137820.
- Tang, Z., Aoyagi, K., Nukui, Y., Kosaka, K., Uegaki, H., Chatana, J., Hironiwa, D. and Minemoto, T. (2015). Reaction path for formation of Cu_2SnSe_3 film by selenization of Cu–Sn precursor. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 143, 311-318.
- Tchognia, J. H. N., Hartiti, B., Ridah, A., Ndjaka, J. M. and Thevenin, P. (2016). Application of Taguchi approach to optimize the sol–gel process of the quaternary $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ with good optical properties. *Optical Materials*, 57, 85-92.
- Thiruvankadam, S., Sakthi, P., Prabhakaran, S., Chakravarty, S., Ganesan, V. and Rajesh, A. L. (2018). Deposition and characterization of spray pyrolysed p-type Cu_2SnS_3 thin film for potential absorber layer of solar cell. *Physica B: Condensed Matter*, 538, 8-12.

- Tiwari, D., Chaudhuri, T. K., Shripathi, T., Deshpande, U. and Rawat, R. (2013). Non-toxic, earth-abundant 2% efficient Cu_2SnS_3 solar cell based on tetragonal films direct-coated from single metal-organic precursor solution. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 113, 165-170.
- Tiwari, D., Chaudhuri, T. K. and Shripathi, T. (2014a). Electrical transport in layer-by-layer solution deposited Cu_2SnS_3 films: Effect of thickness and annealing temperature. *Applied surface science*, 297, 158-166.
- Tiwari, D., Chaudhuri, T. K., Shripathi, T., Deshpande, U. and Sathe, V. G. (2014b). Microwave-assisted rapid synthesis of tetragonal Cu_2SnS_3 nanoparticles for solar photovoltaics. *Applied Physics A*, 117(3), 1139-1146.
- Todorov, T. K., Gunawan, O., Gokmen, T. and Mitzi, D. B. (2013). Solution-processed $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se})_2$ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(1), 82-87.
- Tyagi, A., Shah, A. Y., Kedarnath, G., Wadawale, A., Singh, V., Tyagi, D., Betty, C. A., Lal, C. and Jain, V. K. (2018). Synthesis, characterization and photovoltaic properties of phase pure Cu_2SnSe_3 nanostructures using molecular precursors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29, 8937–8946. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-8912-8>.
- Uluşan, A. B., Tataroğlu, A., Azizian-Kalandaragh, Y. and Altındal, Ş. (2018). On the conduction mechanisms of $\text{Au}/(\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}-\text{PVA})/\text{n-Si}$ (MPS) Schottky barrier diodes (SBDs) using current–voltage–temperature (I–V–T) characteristics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(1), 159-170.
- Umehara, M., Takeda, Y., Motohiro, T., Sakai, T., Awano, H. and Maekawa, R. (2013). $\text{Cu}_2\text{Sn}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_3$ ($x= 0,17$) thin-film solar cells with high conversion efficiency of 6.0%. *Applied Physics Express*, 6(4), 045501.
- URL-1, (2021). https://www.rp-photonics.com/band_gap.html (23 Nisan 2020).
- Weber, A., Krauth, H., Perl, S., Schubert, B., Kötschau, I., Schorr, S. and Schock, H. W. (2009). Multi-stage evaporation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films. *Thin Solid Films*, 517(7), 2524-2526.
- Wang, Y., Li, J., Xue, C., Zhang, Y., Jiang, G., Liu, W. and Zhu, C. (2016). Investigation of the sulfurization process of Cu_2SnS_3 thin films with stacked layers CBD-Cu/SnS by rapid thermal process. *Materials Letters*, 178, 104-106.
- Wang, W., Cai, H., Chen, G., Chen, B., Yao, L., Dong, J., Yu, X., Chen, S. and Huang, Z. (2018). Preparation of Sn loss-free Cu_2SnS_3 thin films by an oxide route for solar cell. *Journal of Alloys and Compounds*, 742, 860-867.

- Wu, C., Hu, Z., Wang, C., Sheng, H., Yang, J. and Xie, Y. (2007). Hexagonal Cu_2SnS_3 with metallic character: Another category of conducting sulfides. *Applied physics letters*, 91(14), 143104.
- Zhai, Y. T., Chen, S., Yang, J. H., Xiang, H. J., Gong, X. G., Walsh, A., Kang, J. and Wei, S. H. (2011). Structural diversity and electronic properties of Cu_2SnX_3 (X= S, Se): A first-principles investigation. *Physical Review B*, 84(7), 075213.
- Zhang, H., Xie, M., Zhang, S. and Xiang, Y. (2014). Fabrication of highly crystallized Cu_2SnS_3 thin films through sulfurization of Sn-rich metallic precursors. *Journal of Alloys and Compounds*, 602, 199-203.
- Zheng, X., Liu, Y., Sun, Y., Li, Q., Zhang, R., Hou, J., Zhang, N., Zhao, G., Fang, Y. and Dai, N. (2017). Bandgap engineering of $\text{Cu}_2\text{Sn}(\text{S},\text{Se})_3$ semiconductor nanocrystals and their applications in thin film solar cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 728, 322–327.
- Zawadzki, P., Baranowski, L. L., Peng, H., Toberer, E. S., Ginley, D. S., Tumas, W., Zakutayev, A. and Lany, S. (2013). Evaluation of photovoltaic materials within the Cu-Sn-S family. *Applied Physics Letters*, 103(25), 253902.