

**ANTİMON SELENYUM İNCE FİMLERİN SPUTTER
TEKNİĞİ İLE SENTEZİ VE
KARAKTERİZASYONU**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
ANTIMONY SELENIUM THIN
FILMS USING SPUTTER TECHNIQUE**

AYŞE İREM ÇİFTÇİ

PROF. DR ABDULLAH CEYLAN

Tez Danışmanı

Hacettepe Üniversitesi

Lisansüstü Eğitim-Öğretim ve Sınav Yönetmeliğinin

Temiz Tükenmez Enerjiler Anabilim Dalı için Öngördüğü

YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak hazırlanmıştır.

ÖZET

ANTİMON SELENYUM İNCE FİLMLERİN SPUTTER TEKNİĞİ İLE SENTEZİ VE KARAKTERİZASYONU

Ayşe İrem ÇİFTÇİ

Yüksek Lisans, Temiz Tükenmez Enerjiler Ana Bilim Dalı

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Abdullah CEYLAN

Eylül 2024, 51 sayfa

Bu tez çalışmasında, güneş gözelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılmak üzere antimon selenyum (Sb_2Se_3) sentezi ve karakterizasyonu araştırılmıştır. Bu malzemenin şu ana kadar var olan soğurucu tabalara göre avantajlı güçlü bir alternatif olduğu düşünülmektedir. Sb_2Se_3 ince filmlerinin sentezi, iki aşamada gerçekleştirilmiştir. Öncelikle RF magnetron sputter yöntemiyle, soda kireç cam üzerine farklı altaş sıcaklıklarında antimon (Sb) biriktirilerek ince film Sb üretilmiştir. Sonrasında kuartz boru içine Sb ince filmleri ve seramik pota içine yerleştirilen selenyum (Se) tozu ile beraber konularak $250\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 1 saat ısıtım işlemi uygulanarak selenizasyon işlemi yapılmıştır. Elde edilen örneklerin; yapısal analizi için X-ışınları kırınım (XRD) deseni, Raman saçılması ölçümleri ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntüleri elde edilmiştir. Yapı içindeki Sb ve Se oranlarının belirlenmesi için enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) ölçümü yapılmıştır. Elde edilen XRD desenlerinin tümü ortorombik Sb_2Se_3 yapısıyla tamamen eşleşmiştir. SEM ile incelendiğinde oda sıcaklığı, 200 ve 225

°C’de biriktirilen örneklerde [hk0] yönünde büyümenin baskın olduğu aksine 250, 275 ve 300 °C’de kaplanan örneklerde [hk1] ve [hk2] yönünde büyümenin baskın olduğu gözlenmiştir. Raman analizinde ortorombik Sb₂Se₃ yapısına uygun pikler elde edilmiştir. Son olarak EDS analiziyle Sb:Se atomik oranı elde edilmiştir ancak bu değer istenilen oranda değildir. Tüm analiz yöntemlerinden çıkan sonuçlar göz önüne alındığında alttaş tutucunun 250 °C olduğu örneğin ortorombik Sb₂Se₃ yapıya en uygun olduğu gözlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Sb₂Se₃ ince film soğurucu tabaka, RF magnetron sputter, selenizasyon, iki aşamalı üretim

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ANTIMONY SELENIUM THIN FILMS USING SPUTTER TECHNIQUE

Ayşe İrem ÇİFTÇİ

Master of Science, Renewable Energy Program

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Abdullah CEYLAN

September 2024, 51 pages

In this thesis study, the synthesis and characterization of antimony selenium (Sb_2Se_3) for use as an absorber layer in photovoltaic panels were investigated. This material is considered a strong alternative to the existing absorber layers due to its advantages. The synthesis of Sb_2Se_3 thin films was carried out in two stages. First, Sb was deposited on soda lime glass using the RF magnetron sputtering method, and then these Sb thin films were subjected to selenization in a single-zone tubular furnace. In the RF magnetron sputtering system, the deposition process was performed with different substrate holder temperatures for each sample. However, all parameters were the same during the selenization process. The obtained samples were then analyzed based on XRD, Raman, SEM, and EDS analyses. All XRD patterns matched completely with the orthorhombic Sb_2Se_3 structure. SEM analysis showed that growth in the $[\text{hk}0]$ direction was dominant for the samples deposited at room temperature, 200 and 225 °C, whereas growth in the $[\text{hk}1]$ and $[\text{hk}2]$ directions was dominant for the samples deposited at 250, 275 and 300

°C. Raman analysis revealed peaks corresponding to the orthorhombic Sb_2Se_3 structure. Finally, EDS analysis determined the Sb: Se atomic ratio, but this value was not at the desired ratio. Considering the results from all analysis methods, it was observed that the sample with the substrate holder temperature of 250 °C was the most suitable for the orthorhombic Sb_2Se_3 structure.

Keywords: Sb_2Se_3 thin film absorber layer, RF magnetron sputtering, selenization, two-stage production

TEŐEKKÖR

Tez alıőmamn baőında bana bu imkanı sağlayıp, bu yolda bana destek olan değerli danıőman hocam Sayın Prof.Dr. Abdullah CEYLAN'a,

Bu programa baőladıęım günden bu yana yardımlarını esirgemeyen Temiz Tüklenmez Enerjiler Anabilim Dalı Baőkanı Sayın Prof.Dr. Akın BACIOğLU'na,

Yüksek lisans öğrencisi değerli arkadaőım Oğul Deha KESİK'e, Araő.Gör. Adnan Müslim MENEVŞE' ve tüm SNTG laboratuvar çalıőanlarına,

Ayrıca SNTG laboratuvarında bilgilerini esirgemeyen Sayın Doç.Dr Telem ŐİMŐEK'e ve Dr. Mehmet Burak KAYNAR'a

Bu süreçte desteğini her zaman hissettiğim kıymetli arkadaőım Araő.Gör. Recep KESKİN'e

Her türlü baőarımda yanımda oldukları kadar; baőaramadıęımda da arkamda duracaklarından emin olduğum tüm aile fertlerime ve özellikle değerli yeğenim Ayza Nur ÇİFTÇİ'ye sonsuz teőekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

| | |
|---|------|
| ÖZET | i |
| ABSTRACT | iii |
| TEŞEKKÜR | v |
| İÇİNDEKİLER..... | vi |
| ŞEKİLLER DİZİNİ..... | viii |
| ÇİZELGELER DİZİNİ..... | x |
| SİMGELER VE KISALTMALAR | xi |
| 1. GİRİŞ..... | 1 |
| 2. GENEL BİLGİLER..... | 6 |
| 2.1. Güneş Gözelerinin Tarihçesi | 6 |
| 2.2. Güneş Işığının Özellikleri | 6 |
| 2.2.1. Foton | 7 |
| 2.2.2. Elektromanyetik Spektrum | 7 |
| 2.2.3. Güneş Radyasyonu..... | 9 |
| 10 | |
| 2.3. Güneş Gözesi ve Türleri | 10 |
| 2.3.1. Birinci Nesil Güneş Gözeleri | 11 |
| 2.3.2. İkinci Nesil Güneş Gözeleri | 12 |
| 2.3.3. Üçüncü Nesil Güneş Gözeleri..... | 13 |
| 2.4. Güneş Gözelerinin Katmanları | 14 |
| 2.4.1. Yansıtma Kaplama | 14 |
| 2.4.2. Ön ve Arka Kontak | 14 |
| 2.4.3. Soğurucu Tabaka..... | 14 |
| 2.5. İnce Filmlerin Sentezi | 18 |
| 2.6. Sentezlenen İnce Filmlerin Karakterizasyon Yöntemleri..... | 20 |
| 2.6.1. X-Işını Kırınımı (XRD) | 20 |
| 2.6.2. Raman Spektroskopisi (RS)..... | 21 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.6.3. | Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) | 21 |
| 2.6.4. | Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)..... | 23 |
| 3. | SB ₂ SE ₃ SOĞURUCU TABAKA..... | 25 |
| 4. | DENEYSEL BÖLÜM | 28 |
| 4.1. | Sb ₂ Se ₃ İnce Filmlerinin Sentezi | 28 |
| 4.1.1. | Sb İnce Filmlerin Biriktirilmesi..... | 28 |
| 4.1.2. | Selenizasyon..... | 30 |
| 5. | SONUÇLAR | 33 |
| 5.1. | XRD Analizi | 33 |
| 5.2. | Raman Analizi | 36 |
| 5.3. | SEM Analizi | 37 |
| 5.4. | EDS Analizi | 38 |
| 6. | YORUM..... | 41 |
| 7. | KAYNAKLAR | 44 |
| | ÖZGEÇMİŞ..... | 51 |

ŞEKİLLER DİZİNİ

| | | |
|------------|--|----|
| Şekil 1.1 | Farklı enerji türlerine göre CO ₂ emisyon miktarları[7]..... | 2 |
| Şekil 1.2 | IRENA 2023 raporlarına göre fotovoltaik kurulum gücünün tahmini artışı. 4 | |
| Şekil 2.1 | Elektromanyetik dalga diyagramı[7]..... | 7 |
| Şekil 2.2 | Elektromanyetik spektrum[26]..... | 8 |
| Şekil 2.3 | Güneş ışığı spektrumu[30]..... | 10 |
| Şekil 2.4 | a) monokristal silisyum güneş gözesi b) polikristal silisyum güneş gözesi c) monokristal silisyum güneş gözesinin kristal yapısı d) polikristal silisyum güneş gözesinin kristal yapısı[32,33] | 11 |
| Şekil 2.5 | p tipi güneş gözelerinin katmanları[29]. | 14 |
| Şekil 2.6 | a) iletken b) yarı iletken c) yalıtkan bant diyagramı[2,43]..... | 15 |
| Şekil 2.7 | a) p tipi katkılama b) n tipi katkılama[44]. | 16 |
| Şekil 2.8 | p n eklemi[46]. | 17 |
| Şekil 2.9 | RF magnetron sputter sisteminin şematik gösterimi[50]. | 19 |
| Şekil 2.10 | Hedef malzemenin yüzeyinden atom koparılmasının sembolik gösterimi[50]. | 19 |
| Şekil 2.11 | X-ışını Kırınım sisteminin temsili şeması[2]. | 20 |
| Şekil 2.12 | Taramalı elektron mikroskopunun iç yapısını temsili gösterimi[52]..... | 23 |
| Şekil 3.1 | CdTe'nin kristal yapısı [54] | 26 |
| Şekil 3.2 | Sb ₂ Se ₃ 'nin kristal yapısı [54] | 26 |
| Şekil 3.3 | Sb ₂ Se ve diğer Sb içeren ince film güneş pillerinin 2020 yılına kadarki en yüksek verimlilikleri [20]..... | 27 |
| Şekil 4.1 | Temizlenen camların bakır plaka üzerine yerleştirilmesi. | 28 |
| Şekil 4.2 | RF magnetron sputter sisteminde, hedef malzeme ile alttaş tutucunun arasındaki mesafenin ayar vidası ile ayarlanması. | 29 |
| Şekil 4.3 | Bakır plaka üzerine maske ile sabitlenerek sputter yöntemi ile antimon kaplanan cam alttaşlar. | 30 |
| Şekil 4.4 | Vakumlu selenizasyon sistemi. | 31 |
| Şekil 4.5 | Vakumlu selenizasyon sistemi şeması[55]..... | 31 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Şekil 5.1 | SS _{RT} , SS ₂₀₀ , SS ₂₂₅ , SS ₂₅₀ , SS ₂₇₅ , SS ₃₀₀ XRD desenleri. | 34 |
| Şekil 5.2 | SS _{RT} , örneği için fit edilmiş veri. | 35 |
| Şekil 5.3 | SS ₂₀₀ , örneği için fit edilmiş veri. | 35 |
| Şekil 5.4 | SS ₂₂₅ , örneği için fit edilmiş veri. | 35 |
| Şekil 5.5 | SS ₂₇₅ , örneği için fit edilmiş veri. | 36 |
| Şekil 5.6 | SS _{RT} , SS ₂₀₀ , SS ₂₂₅ , SS ₂₅₀ , SS ₂₇₅ , SS ₃₀₀ Raman kaymaları. | 37 |
| Şekil 5.7 | a) SS _{RT} , b) SS ₂₀₀ , c) SS ₂₂₅ , d) SS ₂₅₀ , e) SS ₂₇₅ , f) SS ₃₀₀ SEM görüntüleri. . | 38 |
| Şekil 5.8 | a) SS _{RT} , b) SS ₂₀₀ , c) SS ₂₂₅ , d) SS ₂₅₀ , e) SS ₂₇₅ , f) SS ₃₀₀ EDS parametre grafikleri. | 39 |

ÇİZELGELER DİZİNİ

| | |
|--|----|
| Çizelge 4.1 Sb ince film örneklerinin selenizasyon parametreleri..... | 32 |
| Çizelge 5.1 SS _{RT} , SS ₂₀₀ , SS ₂₂₅ , SS ₂₅₀ , SS ₂₇₅ , SS ₃₀₀ için $I_{(211)}/I_{(002)}$ ve $I_{(221)}/I_{(002)}$ oranları, kristalit boyutları ve hücre parametreleri | 34 |
| Çizelge 5.2 SEM görüntülerinden elde edilen ortalama parçacık boyutu..... | 38 |
| Çizelge 5.3 SS _{RT} , SS ₂₀₀ , SS ₂₂₅ , SS ₂₅₀ , SS ₂₇₅ , SS ₃₀₀ EDS parametreleri..... | 40 |

SİMGELER VE KISALTMALAR

Simgeler

| | |
|------------------|-------------------|
| g/kWh | gram/kilowattsaat |
| W/m ² | watt/metrekare |
| GW | gigawatt |
| E | Enerji |
| h | Plank Sabiti |
| c | Işık Hızı |
| λ | Dalga Boyu |
| J.s | Joule.Saniye |
| m/s | metre/saniye |
| eV | elektron-volt |
| q | elektron yükü |
| C | Coulomb |
| Hz | hertz |
| EHZ | ekzahertz |
| nm | nanometre |
| v | frekans |
| K | Kelvin |
| AM | Hava Kütlesi |
| μ | mikro |
| MHz | megahertz |

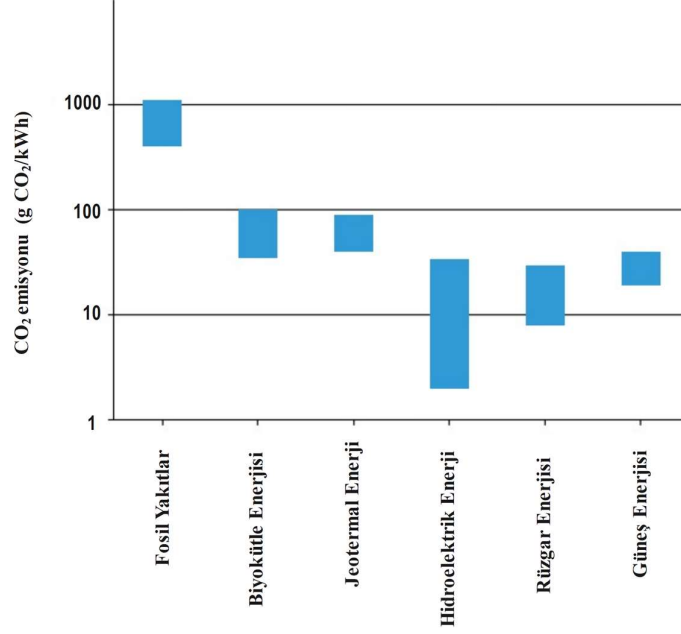
Kısaltmalar

| | |
|-------|--|
| IEA | Uluslararası Enerji Ajansı |
| PV | Fotovoltaik |
| IRENA | Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı |
| a-Si | Amorf Silisyum |
| GaAs | Galyum Arsenik |
| CIGS | Bakır İndiyum Galyum Selenid |
| CdTe | Kadmiyum Tellürid |
| SI | Uluslararası Enerji Birimi |
| IRENA | Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı |
| CdS | Kadmiyum Sülfür |

1. GİRİŞ

Geçmişten günümüze yaşamsal faaliyetler için enerjiye ihtiyaç duyulmaktadır[1]. Nüfusun çoğalması enerji ihtiyacının artmasının en önemli etkenlerinden biridir. 2040 yılında dünya nüfusunun 9 milyara ulaşacağı tahmin edilmektedir[2]. Ayrıca modern hayatın bir getirisi olarak teknoloji kullanımının yaygınlaşması da enerji ihtiyacının artışına neden olan bir diğer etmendir. Enerji farklı kaynaklardan elde edilebilmekte ve bu kaynaklar üç sınıfta kategorize edilmektedir. Fosil yakıtlar, yenilenebilir kaynaklar ve nükleer kaynaklar[3].

Fosil yakıtlara örnek olarak; petrol, doğal gaz, kömür vb verilebilir. Bu kaynaklar çok eski çağlardan günümüze kadar değişime uğrayan hayvan ve bitki kalıntılarında meydana gelir. Bu nedenle bu kaynaklar zaman içinde tükenmekte ve kısa sürede tekrar kendini yenileyememektedir. Tarihte ilk kömür madeninin çıkarılması 1750 olarak kayıtlara geçmiştir. Kömür, odun/odun kömürüne göre daha fazla enerjiye sahiptir. Bu ticari hamleden sonra fosil yakıt kullanımı başladığı kabul edilir[4]. Ancak fosil yakıtlar artan enerji talebini karşılamak için yetersiz kalmaktadır. 2021 yılında yapılmış bir çalışmaya göre, günümüz tüketim hızıyla artış devam ettiği varsayılarak kömürün 119 yıl, doğalgazın 60 yıl ve petrolün 47 yıl sonra tükeneceği öngörülmektedir[2]. Günümüzde dünya enerji talebinin %70'inden fazlası fosil yakıtlardan karşılanmasına rağmen[5] bu kaynakların dezavantajları olduğu bilinmektedir. Fosil yakıtlar hidrokarbon ve yüksek oranda karbon içerir ve buna bağlı olarak yanarken CO₂, NO_x, SO_x egzoz gazları ortaya çıkarır. Egzoz gazları atmosferde birikerek güneşten gelen ışığın homojen bir şekilde yansımaları engeller ve bu da küresel ısınmayı tetikleyen sera gazı etkisini meydana getirir[6]. Atmosferdeki CO₂ oranı son 171 yılda yaklaşık %48 oranında artmıştır[2]. Üretilen kWh başına oluşan CO₂ miktarları Şekil 1.1'de verilmiştir. Şekil 1.1'de de görüldüğü gibi fotovoltaik sistemlerde CO₂ emisyonu oldukça düşüktür yani 30 g/kWh'nin altındadır. Bu oran kömür termik santrallerinde ise 800 g/kWh'dir[7]. Buna ek olarak, özellikle petrolden elde edilen benzin hem küresel hem de lokal olarak büyük çatışmalara neden olmaktadır.



Şekil 1.1 Farklı enerji türlerine göre CO₂ emisyon miktarları[7].

Nükleer enerji, nükleer füzyon veya fisyon reaksiyonları sonucunda elde edilir. Karbon salımının olmadığı bir enerji üretim yöntemi olmasına rağmen bazı dezavantajları bulunmaktadır. İnsan ve doğa için zararlı olabilecek atıklar oluşmasına neden olur. Bu ürünlerin doğru şekilde depolanması günümüzde hala üzerinde çalışılan bir konudur. Ayrıca bu reaksiyonlar için kullanılan elementler dünya üzerinde sınırlı miktarda bulunmaktadır.

Doğada bulunan, belirli bir limiti olmayan ve kendini kısa sürede yenileyebilen enerjiye, yenilenebilir enerji denilmektedir[8]. Fosil ve nükleer enerji kaynaklarının sorunları göz önüne alındığında son yıllarda yenilenebilir enerjiye olan talep artmaktadır. Yenilenebilir enerji hidroelektrik enerji, biyokütle enerjisi, rüzgar enerjisi, jeotermal enerji, gelgit enerjisi ve güneş enerjisi olmak üzere kategorize edilir.

Hidroelektrik, belirli bir yükseklikten akan suyun potansiyel enerjisinden faydalanılarak elektrik üretilmesidir[9]. Elde edilen enerji miktarı suyun akış hızına göre farklılık gösterir. IEA (Uluslararası enerji ajansı) verilerine göre 2023 yılında dünya çapındaki elektrik üretiminin %14,2'si hidroelektrik santrallerinden elde edilmiştir. Bu enerji türü de karbonsuz enerji olarak anılmakla birlikte doğa için bazı sorunlara neden olmaktadır. Hidroelektrik santralleri kurulurken baraj sistemi kullanıldığı için suyun doğal akışı üzerine müdahale edilmesi nedeniyle bu ortamda yaşayan canlılar riske girebilir veya taşkınlara neden olabilir.

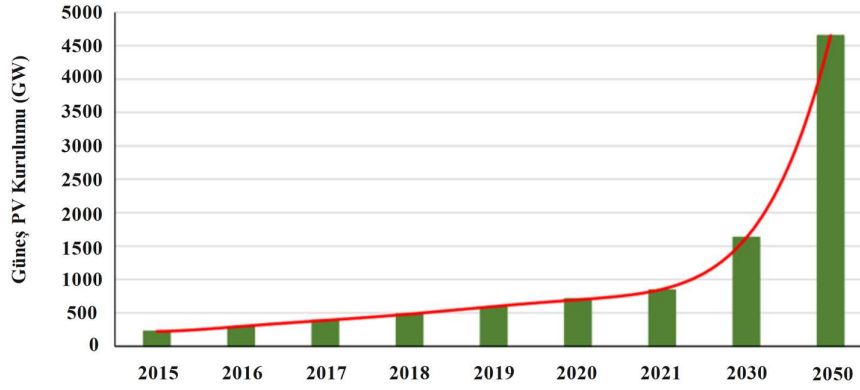
Biyokütle enerjisi bitkisel ve hayvansal kaynaklı organik atıklardan elde edilir. Biyokütleden elde edilen biyoyakıtlar kullanılarak veya biyokütlenin doğrudan yakılmasıyla ısı ve elektrik üretimi sağlanır[10]. Kullanılan ürünler atık veya kalıntı olmasından dolayı avantajlıdır. Ancak metan gazına neden olduğu için diğer yenilenebilir enerji türleri kadar temiz değildir.

Güneşin yeryüzünü homojen olmayan şekilde ısıtıp soğumasından dolayı oluşan hava hareketine rüzgar denir. Bu hava akımının sahip olduğu hareket enerjisi ise rüzgar enerjisi olarak adlandırılır. Rüzgar enerjisi, rüzgar türbinleri kullanılarak mekanik enerjiye dönüşür[3]. Ancak şehir merkezlerine kurulamadığı için kurulum yerleri sınırlıdır. Ayrıca uygun rüzgar şiddetine ihtiyaç duyulduğu için her yere kurulum yapılamaz ve kurulum maliyeti çok yüksektir. Bunlara rağmen hem Avrupa ülkelerinde hem de Türkiye’de rüzgar türbinlerinin sayısı gün geçtikçe artmaktadır. IEA’nın 2023 raporuna göre dünya çapındaki elektrik üretiminin rüzgar enerjisinin payı %7.8’dir.

Jeotermal enerji, dünyanın alt katmanlarında elde edilen ısıdır[11]. Bu ısı su veya buhar ile yeryüzüne taşınır. Jeotermal kaynaklardan elde edilen akışkan buhar ve su olarak ayrıştırılır daha sonra türbin ve jeneratör ile elektrik enerjisi elde edilir. Bu sistem yalnızca jeotermal kaynakların olduğu bölgelerde kurulabildiği için her alanda uygulanmaya uygun değildir.

Rüzgarın okyanusun üzerinden geçmesiyle yüzey dalgaları oluşur. Bu dalgaların enerjisi rüzgarın hızına ve süresine bağlı olmak üzere değişir. Bu dalgaların enerjisi türbine aktarılarak elektrik enerjisi elde edilir. İlk üniteler İngiltere-SeaGen ve Portekiz-Pelamis’te 2008 yılında kurulmuştur[4].

Güneş Dünya’nın temel enerji kaynağıdır. Güneş’in çekirdeğindeki fiziksel süreç “füzyon” tarafından elde edilen radyasyon enerjisine karşılık gelir. Yüzeydeki Güneş radyasyonunun yoğunluğu yaklaşık olarak $6,33 \times 10^7 \text{ W/m}^2$ ’dir[5]. Bu enerjinin bir kısmı Dünya yüzeyine kadar gelebilmektedir. Gelen bu enerji doğrudan veya dolaylı olarak elektrik üretiminde kullanılabilir. Doğrudan elektrik üretmek için fotovoltaik (PV) hücreler kullanılır. Dünya çapındaki elektrik üretiminde Güneş enerjisinin payı IEA’nın 2023 raporuna göre %5,4’tür. Ayrıca her geçen gün bu oran hızla artmaktadır. Şekil 1.2’de verilen IRENA (Uluslararası yenilenebilir enerji ajansı) 2023 raporlarına göre, 2050 yılına kadar 4500 GW’a ulaşan önemli bir küresel büyüme öngörülmektedir[12].



Şekil 1.2 IRENA 2023 raporlarına göre fotovoltaik kurulum gücünün tahmini artışı.

Günden güne artış yaşayan Güneş enerjisi sistemlerinde yaygın olarak kullanılan güneş pillerinin soğurucu tabakası üretilirken hammadde olarak silisyum kullanılır ve ticari olarak kullanılan güneş gözelerinin yaklaşık olarak %95'ini oluşturmaktadır[13]. Ancak bu hücrelerin üretim maliyeti ve kullanılan hammadde miktarı yüksektir[14]. Bu nedenle silisyum tabanlı güneş pillerine alternatif olarak ince film güneş gözeleri geliştirilmiştir. İnce film güneş gözeleri, silisyum tabanlı güneş gözelerine göre daha ince olması nedeniyle üretim esnasında daha az malzemeye ihtiyaç duymaktadır[15]. Böylece hem üretim maliyeti düşürülebilmekte hem de fotovoltaik sistemin ömrü tamamlandıktan sonra ortaya çıkacak olan atık madde miktarı düşürülebilmektedir. Ayrıca ince film güneş gözeler esnek yüzeylerde de biriktirilebildiği için ergonomik açıdan da avantaj sağlayabilmektedir.

İnce film güneş pilleri birçok malzemeyle üretilmesine karşın yaygın olarak; Amorf Silisyum (a-Si), Galyum Arsenit (GaAs), Bakır İndiyum Galyum Selenid (CIGS), Kadmiyum Tellürid (CdTe) güneş pilleri kullanılmaktadır[15,16]. Bu güneş gözelerinde kullanılan malzemelerin zor bulunur olması ve toksik madde içermesi nedeniyle yeni malzeme arayışları devam etmektedir[17]. Bu malzemelere alternatif olarak önerilen Sb_2Se_3 'ün ilerleyen zamanlarda yoğun ilgi göreceği düşünülmektedir. Uygun bant aralığı, yüksek soğurma katsayısı, toksik olmaması ve kolay bulunabilirliği sayesinde ön plana çıkan bu malzeme üzerine yapılan çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır[17,18].

1950'li yıllarda Sb_2Se_3 üzerine çalışmalar başlamış olsa da 2009'da yapılan %0,66 dönüşüm verimliliğine sahip çalışma Sb_2Se_3 ince filmleriyle ilgili ilk rapor olarak kabul edilmektedir[19][20]. Daha sonra 2014 yılında yapılan çalışmada %2,26'lık bir verim elde edilmiş[21] ve o dönemden günümüze kadar çalışmalar kapsamlı bir şekilde devam

ettirilerek 2017'de %6[22], 2018'de %7,6[23] ve 2019'da %9,2[24] verime ulaşarak yıldıan yıla hızla verimliliği artmıştır.

Bu alışmada Sb_2Se_3 ince film yapısını elde etmek için iki aşamalı proses gerçekleştirilmiştir. Alttaş tutucunun sıcaklığı değiştirilerek sputter tekniğiyle elde edilen örnekler aynı koşullarda selenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Elde edilen örneklerin karakterizasyon değerleri incelenmiş ve alttaş tutucunun sıcaklığının Sb_2Se_3 yapısına etkisi üzerine tartışılmıştır.

2. GENEL BİLGİLER

2.1. Güneş Gözelerinin Tarihçesi

Güneş ışığı Dünya yüzeyindeki en yaygın ve en erişilebilir enerji biçimidir. Güneş'ten gelen enerjiyle elektrik üretimi, kolay erişilebilir olması ve günlük hayata entegrasyonunun kolay olması nedeniyle diğer yenilebilir enerji kaynaklarına göre bir adım öne çıkmaktadır. Özellikle ana şebekeye uzak kesimlerde bölgesel çözümler üretmekte oldukça başarılıdır. Günümüz dünyasında kırsal kesimlerde yaşan 2,7 milyar insanın 1,4'ünün elektriğe erişiminin olmadığı bilinmektedir. 2030 yılında bu sayının 2,8 milyara çıkacağı tahmin edilmektedir[4]. Güneş radyasyonundan faydalanarak elektrik enerjisi elde etme fikri çok eski tarihlerde ortaya atılmıştır. Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Fransız fizikçi A. Edmond Becquerel tarafından keşfedilmiştir[7]. Ardından 1873 yılında Willoughby Smith yaptığı araştırmalarda selenyumun fotovoltaik etkisini keşfetmiştir. Kısa süre sonra 1876'da ise William G. Adams ve bir öğrencisi selenyum ve platinin oluşturduğu bir eklemin fotovoltaik olduğunu ortaya koymuştur. Bu iki buluş sonucunda 1877 yılında ilk selenyum güneş gözesi üretildi. Günümüzde yaygın olarak kullanılan hücrelerin temelini oluşturan monokristal silisyum üretimi 1918 yılında Jan Czochralski tarafından gerçekleştirildi. Modern fotovoltaik temelleri 1950'li yıllarda Bell Telefon Laboratuvarı'nın verimli, tek kristalli Sisolar hücre geliştirmesiyle doğmuştur. Başlangıçta elektrik enerjisine dönüşüm verimliliği %1'in bile altında olan bu hücreler günümüze kadar gelişerek gelmiştir[25]. İlk günden bugüne güneş gözeleri üzerinde çeşitli çalışmalar yapılmış; verimi artırılmaya, maliyeti düşürülmeye ve ömrü uzatılmaya çalışılmıştır. Güneş gözeleriyle ilgili çalışmaların artmasındaki bir nedense 1973'te yaşanan petrol krizinde, petrole alternatif olarak yeni enerji üretim şekilleri arayışına girilmesidir.

2.2. Güneş Işığının Özellikleri

Güneş ışığının özelliklerini anlamak için önce ışığın temel özelliklerinin bilinmesi gerekir.

2.2.1. Foton

Max Planck ve Albert Einstein sırasıyla 1900 ve 1905 yıllarında ışığın parçacıklardan oluştuğunu öne sürmüşlerdir. 1920'lerin sonunda bu parçacıklar foton olarak adlandırılmıştır. Bir fotonun içerdiği enerji;

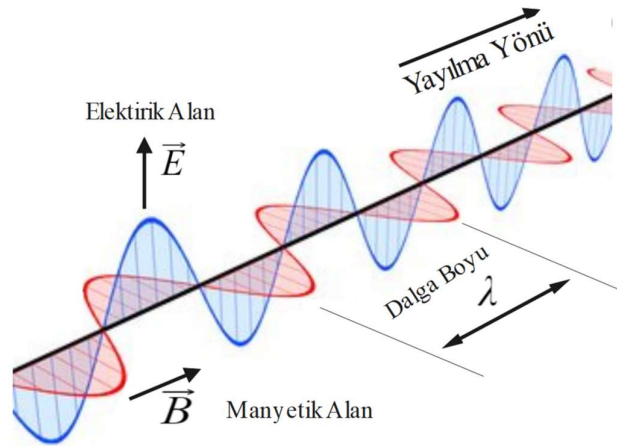
$$E = hc / \lambda \quad (2.1)$$

Burada λ dalga boyu (m cinsinden), h Planck sabiti ($6,626 \times 10^{-34}$ J.s) ve c ışık hızıdır ($2,998 \times 10^8$ m/s).

Bir fotonun sahip olduğu enerji oldukça düşük olduğu için SI (Uluslararası enerji birimi) sistemde yaygın olarak kullanılan enerji birimi Joule (J) yerine elektron-volt (eV) birimi ile ifade edilir. Bir elektron-volt, bir elektronun 1 voltluk elektrik potansiyel farkı boyunca ivmelendirildiğinde kazandığı enerjidir. Bir elektronun yükü $q=1,602 \times 10^{-19}$ C olduğu için $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19}$ J'ye eşit olur[7].

2.2.2. Elektromanyetik Spektrum

Fotonlar enerjisini elektromanyetik radyasyon olarak yayarlar. Elektromanyetik spektrum elektrik alan ve manyetik alan olmak üzere iki bileşenden oluşur ve Şekil 2.1'de gösterildiği gibi elektrik vektörü ile manyetik vektörü birbirine diktir.



Şekil 2.1 Elektromanyetik dalga diyagramı[7].

Elektromanyetik spektrum dalga boyuna/frekansa bağlı olarak gruplandırılır. Dalga boyu Şekil 2.1'de gösterilen iki tepe arasındaki mesafesi ve elektromanyetik spektrumda nanometre (nm) ($1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m) cinsinden ifade edilir. Frekans ise birim zamanda tamamlanan titreşim sayısı olarak tanımlanır. Dalga boyu ve frekans arasındaki bağıntı;

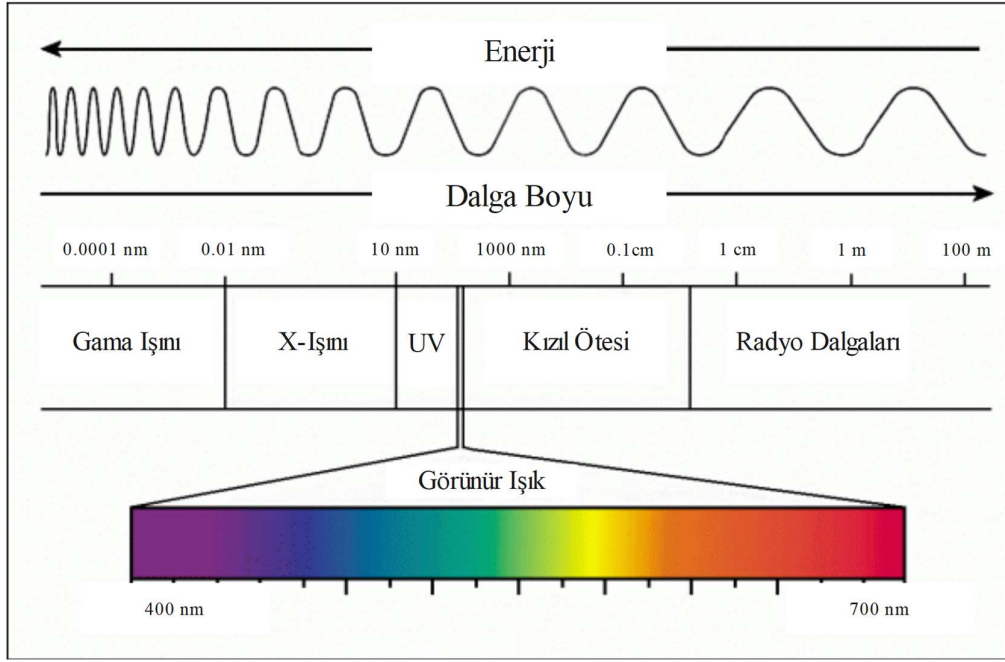
$$v = c / \lambda \quad (2.2)$$

Burada v frekans, c ışık hızı ve λ dalga boyudur.

Radyasyonun enerjisi dalga boyu ile ters, frekans ile doğru orantılıdır. Yani dalga boyu arttıkça radyasyonun enerjisi azalır veya dalga boyu azaldıkça radyasyonun enerjisi artar. Radyasyon enerjisini bulurken kullanılan formülde h Plack sabiti ve c ışık hızı değerleri sabit oldukları için bu formül sadeleştirilebilir.

$$E \text{ (eV cinsinden)} = 1,24 / \lambda \quad 2.3$$

Elektromanyetik radyasyon enerjiye bağlı olarak bölgelere ayrılır. Bu bölgeler dalga boyu ve frekansa bağlı olarak Şekil 2.2’de verilmiştir.



Şekil 2.2 Elektromanyetik spektrum[26].

Gama ışınları en küçük dalga boyuna ve maksimum enerjiye sahiptir. Bu ışınlar süpernova patlamaları, nükleer patlamalar, radyoaktif bozulmalar vs. tarafından üretilir. Aynı zamanda yüksek enerjileri nedeniyle ortamdaki geçtiklerinde ortamı iyonize ederler ve bu nedenle iyonlaştırıcı radyasyon olarak da adlandırılır. Bir molekülün üzerine düştüklerinde çekirdeğin konfigürasyonunu değiştirir. Gama ışınlarını görünür bölgedeki ışınlarla karşılaştırsak 10.000 kat daha fazla enerjiye sahip olduklarını gözlemleyebiliriz[27].

X-ışını bir molekülle etkileşime girdiğinde molekülün elektron dağılımında değişime neden olur. Açığa çıkan enerji farkı ortama X-ışını yayar. Gama ışınlarının aksine X-ışınları yapay olarak da üretilebilirler[27].

Morötesi ışınlar X-ışınları gibi elektron dağılımında değişikliğe neden olur. Aralarındaki fark ise X-ışını bir molekülün iç yörüngesindeki elektron uyarılırken, morötesi ışınlar da moleküller orbitaldeki elektron uyarılır[27].

Görünür bölge ise elektromanyetik spektrumun insan gözüyle algılanabilir bölümünü temsil etmektedir. Bu aralık yaklaşık 400 nm ile 700 nm arasındadır.

Kızılötesi ışınlar bir molekülün üzerine düşüp emildiğinde, molekülün titreşiminde ve dönüşünde değişikliklere neden olur. Bu nedenle dönme-titreşim spektrumu olarak da adlandırılır. Bu titreşimlerden ve dönüşlerden açığa çıkan enerji elektromanyetik radyasyon olarak yayılır[27].

Mikrodalga ışınlarında ise moleküle düşüp emilen radyasyon yalnızca dönüşe sebep olur. Bu nedenle rotasyonel spektrum olarak da adlandırılır. Bu dönüşlerden açığa çıkan enerji elektromanyetik radyasyon olarak yayılır[27].

Son olarak radyo dalgaları ise yüklü parçacıkların hızlandırılmasıyla elde edilir.

2.2.3. Güneş Radyasyonu

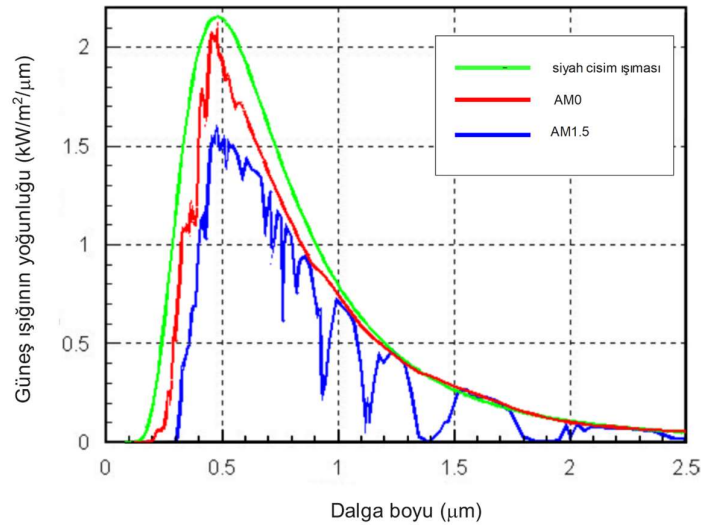
Güneş bir yıldızdır ve enerjisinin %95'ini radyasyon olarak yayar[28]. Bu radyasyon görünür bölge spektrumunu içermekle beraber morötesi ve kızılötesi spektrumlarının da bir kısmını içermektedir. Radyasyonun zirvesi ise görünür bölgede bulunan yeşil kısmındadır. Doğada birçok canlı yeşil ışın radyasyonu ile uyum sağladığı için en iyi bu aralıkta çalışır.

Farklı bir açıdan bakıldığında Güneş yeryüzünde mevcut olan enerjisinin büyük bir kısmından sorumludur. Hidroelektrik etki güneşin ısı sayesinde buharlaşma ile mümkün olur, rüzgar güneşin dünya atmosferini düzensiz ısıtmasından kaynaklanır ve fosil yakıtlar daha önce güneş tarafından beslenen organik kalıntılardır[28].

Güneş'in çekirdeğinde gerçekleşen "füzyon" olayından elde edilen radyasyon enerjisine Güneş enerjisi denir. Güneş'in yüzey sıcaklığının yaklaşık olarak 5500 ile 6000 K arasında olduğu bilinmektedir. Ancak tam olarak sabit bir sıcaklığı olmadığından ve farklı bölgelerinde farklı sıcaklık ölçüldüğünden dolayı ortalama olarak 5800 K olarak

hesaplamalarda kullanılır. Güneş sıcaklığı 5800 K olarak alındığında Stefan-Boltzmann Yasası'ndan yüzeydeki güneş radyasyonu yoğunluğunu $6,33 \times 10^7 \text{ W/m}^2$ elde edilir[29]. Güneşin yüzeyinden atmosferin dışına kadar gelen enerjiye AM0 (hava kütlesi sıfır) olarak standartlaştırılır. Buradaki 0 değeri Zenith açısıdır. AM0 $1366,1 \text{ W/m}^2$ 'ye eşittir ancak bu enerjinin bir kısmı atmosfer içinde kayıplara uğrar[29]. X-ışınlarının neredeyse tamamı atmosfere ulaşmadan ve morötesi radyasyonun büyük bir kısmı atmosferde soğrulur, Bazı radyasyonlar ise atmosfere gelmeden bazıları ise atmosfer tarafından saçılır[28].

Yaşanan bu kayıplar da göz önüne alınarak karasal uygulamalar için AM1.5 değeri standartlaştırılmıştır. Güneş ışınları Dünya yüzeyine 37° açıyla gelir ve Zenith açısı $48,19^\circ$ 'dir[7]. AM1,5'in değeri 1000 W/m^2 olarak kabul edilir[29].



Şekil 2.3 Güneş ışığı spektrumu[30]

2.3. Güneş Gözeli ve Türleri

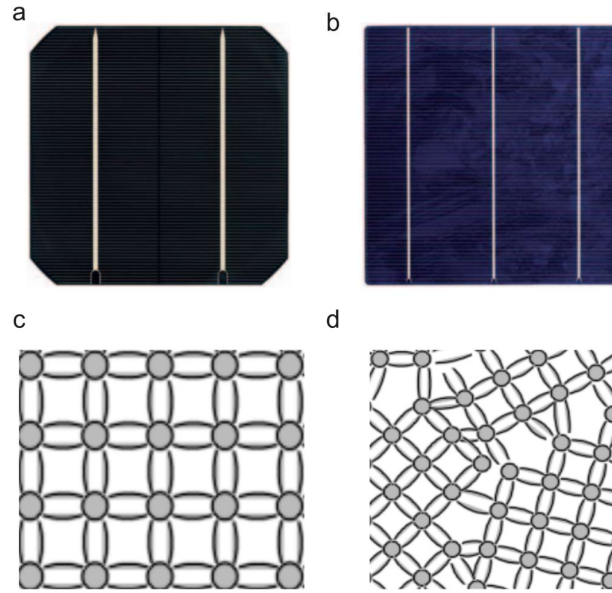
Güneş gözeli gelişim teknolojilerine göre 3 sınıfta değerlendirilir. Birinci nesil olarak değerlendirilen kristal hücreler, tek kristal Si ve polikristal Si olarak ikiye ayrılır. İkinci nesil olarak değerlendirilen a-Si, GaAs, CIGS ve CdTe ise ince film olarak adlandırılır. Son olarak üzerinde hala çalışmaların devam ettiği üçüncü nesil yani yeni teknolojiler sınıfı bulunmaktadır. Bu kategoride perovskit güneş gözeli, organik güneş gözeli, hibrit güneş gözeli, gibi farklı malzeme ve teknolojilerle geliştirilmiş güneş gözeli bulunmaktadır.

2.3.1. Birinci Nesil Güneş Gözeleri

Ticari olarak üretilen güneş panellerinin büyük çoğunluğunu oluşturan silisyum hücrelerin hammaddesi silisyumdur ve 1,12 eV'lik bant aralığı değerine sahiptir[31]. Silisyumun yeryüzünde çok bulunan bir element olması onu ulaşılabilir kılmasına ve %26,8 dönüşüm verimliliğine sahip olmasına rağmen doğada saf olarak bulunmadığı için öncelikle saflaştırılması gerekmektedir[31]. Saflaştırma işlemi ise oldukça zahmetli ve maliyetlidir. Kristal güneş gözeleri mevcut tüm güneş gözelerinin yaklaşık %95'ini oluşturur ve ikiye ayrılır; monokristal silisyum ve polikristal silisyum[13].

Güneş gözesi üretiminde en eski ve en pahalı teknoloji olmasına rağmen hala yüksek oranda verime sahip monokristal silisyum hücreleridir. Şekil 2.4 a) ve c)'de gösterildiği gibi monokristal silisyum hücrelerin yapıları homojendir ve kristal silisyum güneş göze üretiminin yaklaşık %84'ünü oluşturmaktadır[13].

Polikristal silisyum hücreler ise temelde monokristal hücrelere benzer şekilde üretim aşamalarına sahip olmasına rağmen üretim esnasında takip ve kontrol olmadığı için kristal düzenlenimi farklı yönelimlerde olur. Verimlilik değeri monokristale göre daha düşüktür. Şekil 2.4 b) ve d) görüldüğü üzere yapı çok kristalli olduğu için ışığın kırılmasından dolayı yüzeyi homojen değildir ve bu güneş gözesinin yüzeyine bakıldığında çıplak gözle fark edilebilir.



Şekil 2.4 a) monokristal silisyum güneş gözesi b) polikristal silisyum güneş gözesi c) monokristal silisyum güneş gözesinin kristal yapısı d) polikristal silisyum güneş gözesinin kristal yapısı[32,33]

2.3.2. İkinci Nesil Güneş Gözeleri

İnce film güneş pilleri olarak da adlandırılır ve yarı iletken malzemenin cam üzerine biriktirilmesiyle elde edilir[16]. Mevcut güneş pillerinin yaklaşık %5'lik kısmını CIGS ve CdTe ince film güneş pilleri oluşturmaktadır[13]. İkinci nesil olarak sınıflandırılan bu güneş pillerinde esas amaç silisyum güneş pillerine göre daha az malzemeyle üretim yapmaktır. Örneğin CdTe katmanlarının kalınlığı, gelişen teknolojiyle 2 μm 'den 0,5 μm 'ye düşürülmüştür. Bu da kullanılan kadmiyum miktarını 5,5 g/m^2 'den 0,55 g/m^2 'ye düşmesine yani 10'da 1'i kadar malzeme kullanımına karşılık gelmektedir[34].

İnce filmlerde daha az malzeme kullanılmasının bir diğer nedeni ise kullanılan malzemelerin soğurma katsayısı, kristal silisyumla üretilen malzemelere oranla yaklaşık 100 kata kadar daha yüksektir[5].

İnce film teknolojisi nispeten uygun maliyetlidir yine de geleneksel kristal teknolojisiyle kıyaslandığında daha az verimliliğe sahiptir. Ancak halen devam eden çalışmalara bakarak ince film güneş gözelerinin daha yüksek verimliliklere ulaşabileceği düşünülmektedir.

İnce film teknolojisinin en eski türü amorf silisyum güneş gözelerinin tarihi 1970'lere dayanmaktadır. Amorf silisyum hücrelere direkt bant aralığına ve amorf yapıya olduğu için kristal silisyum hücrelere göre daha yüksek soğurma gerçekleştirir. Kristal silisyum hücrelerden bir diğer farkı ise p-n eklemi değil p-i-n eklemi kullanılmaktadır. Bu sayede oldukça büyük bir elektrik alan elde edilir. Ancak verimlilik konusunda dezavantaja sahiptir. Literatürde kaydedilen en yüksek verim %14'tür[5].

GaAs 1,42 eV bant aralığına sahip nispeten yüksek soğurma yapabilen bir malzeme ve %28,8 dönüşüm verimliliğine sahip olmasına rağmen yüksek maliyetli olmasından dolayı kullanım alanı çok geniş değildir[16].

CIGS de ikinci nesil güneş gözeleri arasında yer alan ve %23,6 dönüşüm verimliliğine sahip bir yapıdır[35]. Bant aralığı 1,4-1,5 eV arasında olan bu yapıda İndiyum'un nadir bulunan bir malzeme olması ticari uygulamada yaygınlaşması için bir engeldir[36]. Ayrıca seri üretim için uygun olan iki aşamalı prosesinde metal öncülleri selenize etmek için H_2S gazı kullanılır ve bu gaz hem ölümcül derecede zehirli hem de yanıcıdır[37].

CdTe güneş gözelerinde soğurucu tabaka yaklaşık 1,5 eV bant aralığına sahip p tipi bir yarı iletkendir[5]. Görünür bölgede soğurma katsayısının yüksek olması sayesinde (dalga boyu 700 nm'de $>10^5 \text{ cm}^{-1}$) fotonların çoğunun sığ derinlikte soğurulmasını sağlar. n tipi

kadmiyum sülfür (CdS) ile kombinasyonu yaygın olarak kullanılır. CdTe güneş gözesi için en yüksek verim %22,1 olarak kabul edilmektedir[5]. Ancak Cd'nin toksik bir madde olması ve Te'nin hafif toksik olmakla birlikte nadir bulunur olması nedeniyle CdTe güneş gözelerinin kullanım alanlarını kısıtlamaktadır[13].

2.3.3. Üçüncü Nesil Güneş Gözeleri

Üçüncü nesil güneş gözeleri, güneş enerjisinden elektrik üretmek için kullanılmak üzere alternatif olarak geliştirilen farklı malzeme ve teknolojiler kullanılan hücrelerdir. Diğer güneş gözelerinde olduğu gibi bu türde de temel amaçlar yüksek verimlilik, düşük maliyet ve uzun kullanım ömrü elde etmektir. Bu kategori perovskit güneş gözeleri, organik güneş gözeleri ve hibrit güneş gözeleri gibi çok çeşitli hücre türleri içermektedir[27,38,39].

Perovskit güneş gözeleri yüksek fotoelektrik performansı, düşük maliyeti ve üretim kolaylığı nedeniyle yeni nesil güneş gözeleri arasında potansiyel olarak görülmektedir. 2009 yılından bu zamana verimliliğinin %3,8'den %25,5'e arttığı gözlenmiştir[40]. Bununla birlikte nem, ultraviyole radyasyonu ve oksijen gibi çevresel koşullara maruz kaldığında kararlılıkları ve ticari uygulanabilirliklerine yönelik önemli sorunlarla karşı karşıya kalmaktadır[41]. Bunun yanı sıra bazı perovskit güneş gözeleri toksik madde içerdiğinden dolayı doğa için zararlıdır[38].

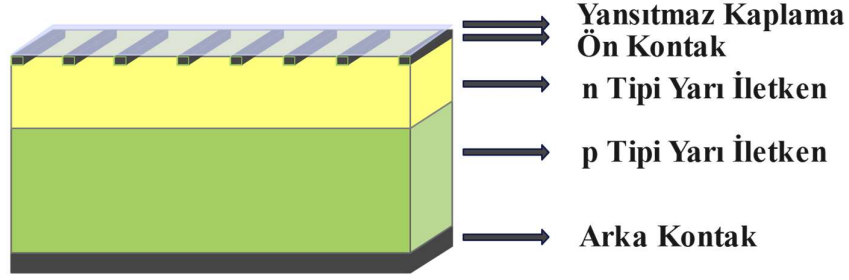
Bir diğer üçüncü nesil güneş gözesi türü organik güneş gözeleridir. Düşük maliyetli olması ve toksik madde içermemesi nedeniyle yeni teknolojiler arasında ön plana çıkar[27]. Hafif ve esnek olmaları kullanım alanlarını genişletmesine rağmen verimleri diğer hücrelere göre düşük kalmaktadır. Tek eklemlili organik güneş gözeleri için %19'luk bir verim kaydedilmiş olsa da verimliliklerini arttırmak üzere çalışmalar hala devam etmektedir[28].

Hibrit güneş gözeleri de üçüncü nesil güneş gözesi olarak anılmaktadır. Bu tip hücrelerde organik malzemelerin düşük maliyetli üretimini kullanmanın yanı sıra inorganik malzemelerin verimliliğinden faydalanarak avantaj elde etmeye çalışmaktadır. Yüksek verimlilik potansiyeline sahip olduğu düşünülse de bu zamana kadar elde edilen verimlilikler oldukça düşüktür. Yapılan çalışmalarda mevcut verimliliğin %10 olduğu görülmektedir[39].

İkinci ve üçüncü nesil güneş gözeleri hala gelişmekte oldukları için farklı malzemelerle üretilen güneş gözelerinin zamanla artması beklenmektedir.

2.4. Güneş Gözelerinin Katmanları

Güneş gözeleri kendi içinden birden çok katmandan oluşmaktadır. Şekil 2.5’da gösterilen tabakaların her birinin farklı görevi bulunmaktadır.



Şekil 2.5 p tipi güneş gözelerinin katmanları[29].

2.4.1. Yansıtma Kaplama

En üst tabakada yansıtma kaplama olan özel bir malzeme bulunmaktadır[31]. Güneşten gelen ışık yüzeye ulaştığında, ulaştığı yüzeyin kırılma indisine bağlı olarak kırılabilir ya da yansır. Yansıtma kaplama tabakası bu kaybı en aza indirmeyi sağlar. Güneş gözelerinin içerisinde kullanılan soğurucu malzemenin hangi dalga boyunda daha verimli olduğu incelenerek, o dalga boyunda minimum yansımaya sağlayacak kırılma indisli malzeme seçilirse yansımaya azaltılmış olur. Bu tabakanın kırılma ve çatlamasını önlemek için ise transparan ve cam tabakalar kullanılır[28].

2.4.2. Ön ve Arka Kontak

Koruyucu katmanların altında ve en alt tabakada, ön kontak ve arka kontak olarak adlandırılan yapılar vardır. Bu iki yapı yarı iletkenin içinde oluşan elektronların ve hollerin aktarımını sağlar. Ancak ön kontak tasarlanırken güneşten gelen ışığı engellemeyecek şekilde tasarlanmalıdır[28].

2.4.3. Soğurucu Tabaka

Güneş gözelerinde Güneş’ten gelen enerjinin elektrik enerjisine dönüştürülmesi bu katmanda gerçekleşmektedir. Bu dönüşümün gerçekleşmesi için fotoelektrik etkinin sağlandığı yarı iletkenler kullanılır. Tabakanın görevini anlamak için yarı iletken prensibinin bilinmesi gerekmektedir[42].

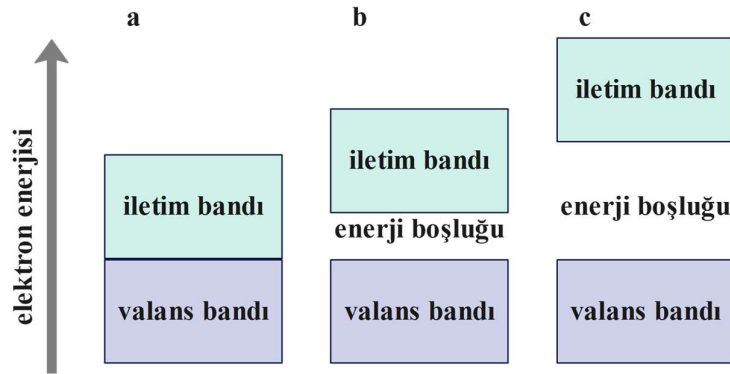
2.4.3.1. Yarı İletkenler

Malzemeler elektriksel özelliklerine göre sınıflandırılırken iletken, yalıtkan ve yarı iletken olmak üzere 3'e ayrılırlar. Bu kavramları açıklamak için bant teorisi kullanılır.

Atomlar, çekirdek ve etrafındaki yörüngelerde dizili elektronlardan oluşur. Çekirdeği çevreleyen elektron yörüngelerindeki çekirdeğe en yakın elektronlar, çekirdeğin çekim kuvvetinden dolayı serbest hale gelebilmek için daha fazla enerjiye ihtiyaç duymaktadır.

Son yörüngede bulunan elektronlar ise çekirdeğe yakın olan elektronlara oranla daha az enerjiyle yörüngeden koparılabilir. Son yörüngede bulunan elektronlar valans elektron olarak adlandırılır.

Bir malzemede iletimin olabilmesi için hiçbir atomla bağı olmayan serbest elektronun, bant teorisinde sembolize edilen valans banttıan iletım bandına geçmesi gerekmektedir. Bu geçişin sağlanabilmesi için malzemeye dış etki manyetik, ısı, elektriksel, potansiyel veya ışık olarak gelmelidir. İletkenlerde valans bant ile iletım bandı arasında bir enerji boşluğu olmaması nedeniyle dışarıdan gelen enerjiyle valans bantta bulunan elektronun bağı kırılarak serbest elektron daha yüksek enerjili olan iletım bandına kolaylıkla geçer. Yalıtkan malzemeler de ise valans bant ve iletım bandı arasında bulunan enerji boşluğu çok büyüktür (>3 eV). Bu nedenle serbest elektronun iletım bandına geçmesi için çok yüksek enerjiye ihtiyacı vardır. Bu da malzemenin yapısını bozduğu için iletım başarıyla gerçekleştirilemez[2,43]



Şekil 2.6 a) iletken b) yarı iletken c) yalıtkan bant diyagramı[2,43].

Yarı iletkenlerde ise valans bant ve iletım bandı arasında görece olarak daha küçük enerji boşluğu bulunmaktadır (1 – 3 eV). Bu nedenle dışarıdan gelen enerjiyle bağı koparılan serbest elektron iletım bandına atlayabilir ve akıma katkıda bulunabilir. Şekil 2.6'de

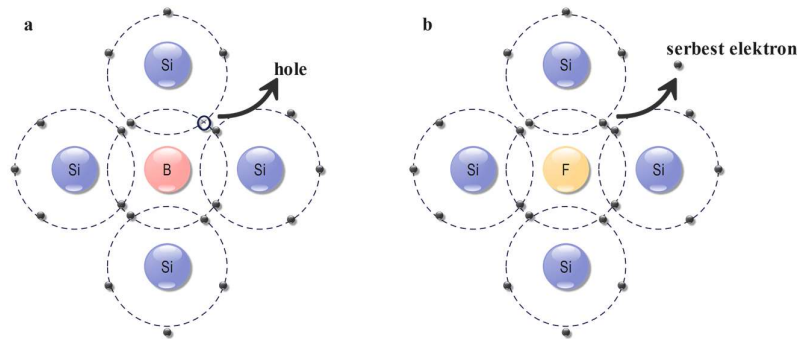
iletken, yarı iletken ve yalıtkanların bant diyagramı görselinde bu malzemeler arasındaki farklılıklar temsili olarak gösterilmiştir. Ayrıca uyarılarak bağı koparılan serbest elektron iletim bandına geçtikten sonra bu elektronun koptuğu bölge boş kaldığı için hol olarak adlandırılır. [2,43]

2.4.3.2. p Tipi ve n Tipi Yarı İletken

Yarı iletkenlerde, iletkenliği arttırmak için safsızlık eklenebilir. Böylece serbest elektron ve hol sayısı artırılır. Bu durum katkılama olarak adlandırılır. İki çeşit katkılama türü vardır.

IIIA grubu elementlerinin valans elektron sayısı 3'tür. Örneğin Şekil 2.7 a)'daki bor atomu son yörüngesindeki 3 elektronla bağ kurabilir. Bu nedenle bir bağ açık pozisyonda kalır. Bu açık pozisyon pozitif yüklü olarak tanımlanır. Yani fazladan hol elde edilmiş olur. Bu katkılama türüne p tipi katkılama denir. p tipi malzemelerde çoğunluk yük taşıyıcılar hol, azınlık yük taşıyıcılar ise elektronlardır.

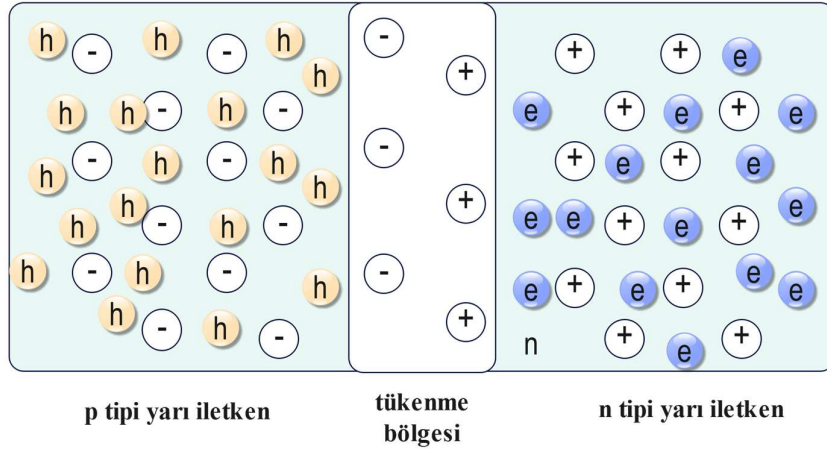
VA grubu elementlerinin valans elektron sayısı ise 5'tir. Örneğin Şekil 2.7 b)'deki fosfor atomu son yörüngesindeki 5 elektronla 4 bağ yapabilir. Bu nedenle bir elektron bağ yapmamış olur. Böylece fazladan serbest elektron elde edilmiş olur. Bu katkılama türüne n tipi katkılama denir. n tipi malzemelerde çoğunluk yük taşıyıcıları elektronlar, azınlık yük taşıyıcıları ise hollerdir[44].



Şekil 2.7 a) p tipi katkılama b) n tipi katkılama[44].

2.4.3.3. p n Eklemi

p tipi ve n tipi yarı iletken malzemelerin teması ile Şekil 2.8'deki gibi p n eklemi oluşur. Bu eklem aynı tip yarı iletken malzemelerden oluşuyorsa bu bağlantıya homoeklem farklı malzemelerden oluşuyorsa heteroeklem denilmektedir. Temas eden malzemeler arasında elektronlar n tipi bölgeden p tipi bölgeye difüze olurlar. Difüzyon sonucunda malzemelerin birleşme noktasında n tipi malzemeden p tipi malzeme doğru yapısal elektrik alan oluşur. Bu bölge tükenme bölgesi olarak adlandırılır[45].



Şekil 2.8 p n eklemi[46].

2.4.3.4. Güneş Gözelerinde Yarı İletken Soğurucu Tabaka

Ön ve arka kontak yapılarının ortasında ise n tipi ve p tipi yarı iletkenler bulunur. Akıma katkı sağlayacak olan elektron-hol çiftlerinin oluşumu bu katmanlarda meydana gelir. Güneşten gelen fotonun enerjisi, yarı iletkenin yasak enerji bandına eşitse veya büyükse soğrulur[31]. Soğrulma gerçekleşirken fotondan gelen enerji yarı iletken malzemede bulunan son yörüngedeki valans elektronun bağıntı kırarak, elektronun bir üst seviyedeki enerji düzeyine geçmesini sağlar. Elektronun koparıldığı bölge ise artı yüklü gibi davranacağı için bu bölge hol olarak adlandırılır. Akıma katkı sağlayabilmek için oluşan serbest elektronların n tipi yarı iletken tabakasında, hollerin ise p tipi yarı iletken tabakasında birikmesi gerekmektedir. Bu noktada gelen fotonun yarı iletken tabakaların hangi bölgesinde soğrulduğu önemlidir. Soğrulmanın derinliği gelen fotonun dalga boyuna ve kullanılan yarı iletken malzemenin soğurma katsayısına bağlı olarak değişir[5].

n tipi ve p tipi malzemelerin birleşme noktasında serbest yüklerden arınmış yalnızca çakılı yüklerin olduğu bir alan oluşur. Bu bölge p-n eklemimin içindeki tek yüklü bölgedir. Bu nedenle pozitif yükten negatif yüke doğru bir yapısal elektriksel alan oluşur. Oluşan

elektron hol çifti eğer bu bölgede soğrulursa elektrik alanın etkisiyle elektronlar kolaylıkla n tipi malzemeye holler ise kolaylıkla p tipi malzemeye birikecektir. Bu bölgenin dışında oluşan elektron hol çiftleri, rastlantısal olarak termal hızıyla bir difüzyon uzunluğu mesafede hareket ederken elektriksel alana girerse akıma katkıda bulunurlar. Ancak bu süreçte rekombine olabilir böylece akıma katkı sağlayamayabilir.

Yarı iletken tabakalarda soğrulan fotonlardan maksimum verimi elde etmek için elektron hol çiftlerinin en çok yapısal elektrik alanda oluşması istenir fakat güneşten gelen ışık farklı dalga boylarına sahip olduğu için bütün çiftlerin burada oluşması mümkün değildir. Gelen ışığın dalga boyuna bağlı olarak çok derin veya çok sığ bölgelerde soğrulabilir. Bu da akıma katkı sağlama olasılığını düşürür. Ayrıca gelen ışığın dalga boyu çok küçükse yarı iletken malzeme içinde soğrulmadan tekrar üst yüzeyden yansıyabilir. Bu nedenle kullanılan yarı iletken malzemenin kalınlığı da önemlidir. Kalınlık belirlenirken güneşten gelen ışığı ne kadarını soğurabileceğine dikkat edilir. Ancak malzemenin kalınlığının artması maliyeti arttıracığı için tüm fotonları soğurmasından ziyade akıma katkı sağlayacak dalga boyundaki fotonların soğrulması baz alınır.

2.5. İnce Filmlerin Sentezi

Son yıllarda hem üretim maliyetini düşürmek hem daha az malzeme kullanarak oluşacak atıkları engellemek, hem de daha hızlı üretim sağlamak adına ince film üzerine çalışmalar yapılmaktadır. İnce film sentezlemenin birçok yöntemi olmakla beraber genel olarak; hidrotermal ve kimyasal banyo biriktirme, döndürmeli kaplama, hızlı ısı buharlaştırma, kapalı alan süblimasyonu, buhar aktarımı biriktirme, termal buharlaştırma ve magnetron sputter biriktirme olarak sınıflandırılabilir[47]. Bu yöntemlerle elde edilen Sb_2Se_3 ince filmlerinin verimliliği genellikle %7 ile %9 arasında kalmaktadır[48].

İnce film biriktirme yöntemlerinde sputter yaygın olarak kullanılan bir tekniktir.

Şekil 2.9'da RF magnetron sputter sisteminin şematik gösterimi verilmiştir. Sputter yöntemlerinden biri olan RF magnetron sputter sisteminde ise genellikle 13,56 MHz frekansında bir güç kaynağı kullanılır. Bu RF gücü hedef malzeme (katot) ve alttaş (anot) arasında bir elektrik alan oluşturur. İyonize atom elde etmek için genellikle Ar gazı kullanılır. Bunun nedeni Ar gazının iyonlaşma enerjisinin düşük olması, inert bir gaz olması ve maliyetinin düşük olmasıdır. Elektrik alanın etkisiyle Ar atomları elektron kaybederek pozitif yüklenirler. Bu Ar^+ atomları ve ortamdaki serbest elektronlar arasındaki çarpışmalar sonucu plazma oluşur. Plazmadaki Ar^+ iyonları, hedef

2.6. Sentezlenen İnce Filmlerin Karakterizasyon Yöntemleri

Bu çalışmada Sb_2Se_3 ince filmler X-ışını kırınımı, raman spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopu ve enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi yöntemleri kullanılarak incelenmiştir.

2.6.1. X-Işını Kırınımı (XRD)

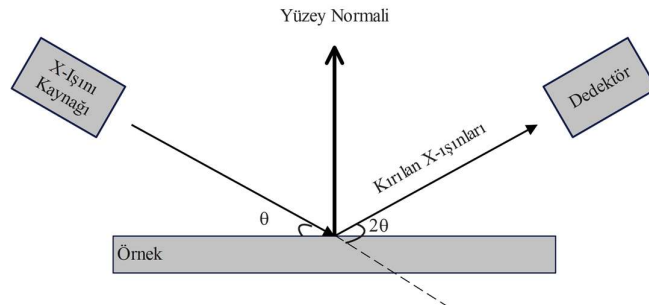
X-Işını kırınımı malzemelerin kristal yapısını analiz etmek için kullanılan ve malzemede herhangi bir deformasyona neden olmayan bir yöntemdir. Malzemenin kristal örgü yapısını anlamak fiziksel özelliklerini anlamayı sağlar.

X-Işınları 0,1 ile 10 nm arasında dalga boyuna sahiptir ancak X-Işını kırınımı için yalnızca 0,03 ile 0,25 nm arasındaki dalga boyu kullanılır. Sistemde kullanılan X-Işını genellikle monokromatik olduğu için bu değerlerde X-Işını elde etmek için radyasyon filtrelenmesi gerekir[2].

X-Işını kırınımının temel prensibi Bragg Yasası'dır. Atomik düzlemler arasındaki mesafe d ve gelen ışının açısı θ olarak alındığında, iki ışın arasındaki fark $2d\sin\theta$ 'ya eşit olur. Bu ışınları aynı fazda tutabilmek için yol farkının bir veya birden fazla X-ışını dalga boyuna ($n\lambda$) eşit olması gerekir[2].

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad \text{Bragg yasası} \quad (4.1)$$

Şekil 2.11'de gösterildiği gibi üzerine düşen X-Işını kırınımına uğrayarak dedektöre gelir. Yansıyan ışının geliş açısı her malzemeye göre karakteristiktir. Böylece malzemenin kristal yapısının belirlenmesi sağlanır.



Şekil 2.11 X-ışını Kırınım sisteminin temsili şeması[2].

2.6.2. Raman Spektroskopisi (RS)

Spektroskopi, elektromanyetik dalgalarla malzemelerin etkileşiminin incelenmesidir. Birçok spektroskopik ölçüm yöntemi vardır. Bazı yöntemlerde monokromatik bazılarında ise polikromatik ışık kullanılır. Örneğin üzerine düşürülen ışık madde ile etkileşerek ışınma, soğurma veya saçılma yapabilir. Bu çalışmada spektroskopik yöntem olarak Raman spektroskopisi ölçümü alınmıştır. Raman spektroskopisi ölçümlerinde monokromatik lazer ışığı örneğin üzerine düşürülür. Bu ölçüm türünde ışığın saçılması incelenerek sonuç elde edilir. Gönderilen monokromatik ışığın geliş frekansı ile yansıyan ışığın frekansı eşit ise bu Rayleigh saçılması olarak adlandırılır ve bu saçılmanın olma olasılığı oldukça yüksektir. Ancak gerçekleşme ihtimali daha düşük olan, gelen ışığın frekansı daha yüksek veya daha düşük olabilir. Foton enerjisindeki bu kayma eğer azalma yönünde ise Stokes, artma yönünde ise Anti-Stokes kayması olarak adlandırılır[51].

Rayleigh saçılmasında gelen ışığın ve yansıyan ışığın frekansı aynı olduğu için enerji değişimi yoktur. Stokes saçılmasında frekans azaldığı için negatif enerji farkı vardır. Anti-Stokes saçılmasında ise frekans arttığı için pozitif yönde enerji farkı vardır. Gönderilen foton enerjisini E_0 , enerji farkını E_v ve saçılan foton enerjisini E olarak tanımlarsak[51];

$$\text{Rayleigh Saçılması} \quad E = E_0 \quad (4.2)$$

$$\text{Stokes} \quad E = E_0 - E_v \quad (4.3)$$

$$\text{Anti-Stokes} \quad E = E_0 + E_v \quad (4.4)$$

2.6.3. Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM)

Laboratuvar çalışmalarında yaygın olarak kullanılan ışık mikroskopları yaklaşık olarak 400-700 nm dalga boyunda ışık kullanarak görüntüleme sağlarlar. Bir ışık mikroskopunun çözünürlüğü kullanılan ışığın dalga boyuna ve sayısal diyafram açıklık katsayısına bağlıdır. Ancak ışık mikroskopunun çözünürlüğü belirli bir noktaya kadar arttırılabilir. Buna karşılık elektronların hızı arttırılarak fotonlardan daha küçük dalga boyuna sahip olabilirler. Böylece çözünürlük arttırılır.

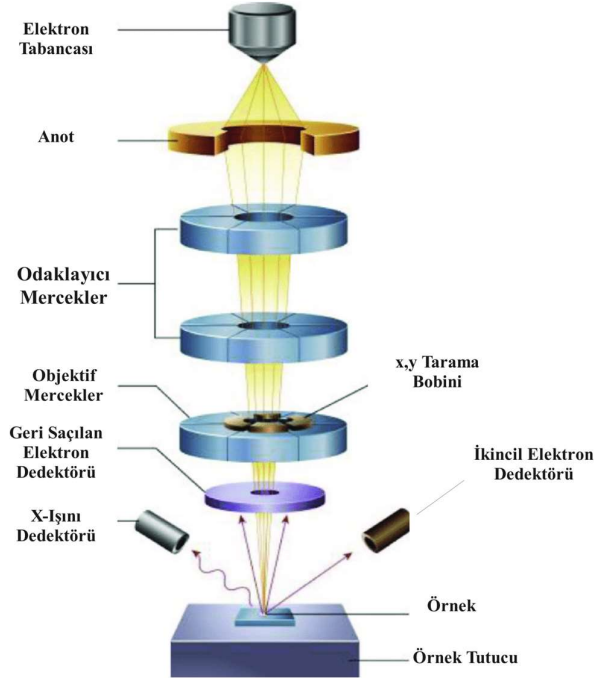
Elektron mikroskoplarının çalışma prensibi ışık mikroskoplarının çalışma prensibine oldukça benzerdir. Işık kaynağı yerine elektron kaynağı kullanılır. Elektron kaynağından

fırlatılan elektron demetini incelten manyetik lensler kullanılarak, demetin odaklanması sağlanır. Odaklanan elektron demeti örneğin üzerine düşürülerek görüntüleme sağlanır.

Taramalı elektron mikroskobu elektron mikroskoplarının en yaygın kullanılan türüdür[2]. Manyetik lens ile odaklanarak örneğin üzerine düşen elektronlardan bir kısmı emilebilir, geri saçılabilir, örnekten elektron koparabilir ve/veya örnekten geçebilir. Kaynaktan gelen elektronlar birincil elektronlar olarak adlandırılır. Birincil elektronlar örneğe çarpıp geri saçılabilir ve bu elektronlar geri saçılan elektron olarak adlandırılır. Birincil elektronlar örneğe çarpıp elektron kopmasına neden olabilir ve kopan elektronlar ikincil elektron olarak adlandırılır. Ayrıca hızla örneğe çarpan elektronlar sayesinde örnekten X-ışınları elde edilebilir. Diğer bir açıdan eğer örnek nanometre düzeyinde incesse bazı elektronlar örnekten geçebilir. Örnekten geçen elektronlar direk olarak geçebilir veya saçılabilir. Saçılan elektronlar eğer enerjisini kaybetmeden yön değiştiriyorsa bunlar elastik saçılma, enerjilerini kaybederek yön değiştiriyorsa inelastik saçılma olarak adlandırılır. Son olarak elektron kaynağından gelen elektronların örnek tarafından emilmesi istenilen bir durum değildir. Çünkü örnekte serbest elektronların olması yanlış görüntülemeye neden olabilir. Bunu önlemek için eğer görüntülemek istediğimiz örnek iletkense görüntüleme almadan önce örneğe uygun bir yapı ile kaplanmalıdır.

Taramalı elektron mikroskoplarında görüntü alırken geri yansıyan elektronlardan veya ikincil elektronlardan faydalanılır. Eğer örneğin bileşimi veya kristal yapısı görülmek isteniyorsa geri saçılan elektronlar kullanılarak görüntü alınır. Örneğin üzerine düşen elektron, düştüğü noktadaki atomun ağırlığı ne kadar yüksekse o kadar çok elektron geri yansır. Yansıyan elektronlar dedektörde toplanarak görüntü elde edilir. Dedektörde toplanan elektron miktarı arttıkça dedektörde elde edilen sinyali arttırır ve görüntüde bu bölgelerin daha parlak görülmesini sağlar. Eğer amaç topografiyi görüntülemekse ikincil elektronlar kullanılır. Örnekten koparılan ikincil elektronlar yüzeyin yükseklik farkına bağlı olarak dedektörde toplanır. Bu sayede topografik görüntü elde edilir. Şekil 2.12'de Taramalı elektronn mikroskobunun iç yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

Taramalı elektron mikroskoplarının geniş bir ölçüm aralığı vardır. Son teknoloji ölçüm cihazlarında yaklaşık 1-2 nm düzeyinde ölçümler alınabilmektedir. Sistem vakuma alınarak çalıştığı için yalnızca kuru örnekler görüntülenebilir. Islak bir örnek koyulursa sistemin vakumlanmasına engel olacağı için bu örnekler çevresel elektron taramalı mikroskopla görüntülenmelidir[52].



Şekil 2.12 Taramalı elektron mikroskopunun iç yapısını temsili gösterimi[52].

2.6.4. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Enerji dağılımlı X-Işını spektroskopisi, taramalı elektron mikroskopunun bir alt koludur. Bu ölçüm yöntemiyle malzemenin kimyasal bilgilerini ve elementel analizleri elde edilmektedir.

Elektron mikroskoplarında bahsedildiği üzere, elektron kaynağından gelen elektronlar X-ışını oluşumuna sebep olabilir. Bu oluşan X-ışınları karakteristiktir yani hangi atomdan geldiği analiz edilebilir. Bu analiz yapılırken ise elektronların enerji düzeylerinden faydalanılır. Her atomun kendine ait karakteristik bir enerji dizilimi vardır. Taramalı elektron mikroskopunda elektron kaynağından elektron demeti örnek üzerine düşürüldüğünde örnekten elektron koparabilir. Bu elektrona ikincil elektron adı verilmektedir. Kopan elektronunun oluşturduğu boşluğa, minimum enerji yasasından dolayı üst enerji seviyesinde bulunan elektron geçer. Arada oluşan enerji fazlalığı ise

foton olarak saçılır. Bu fotonun frekansına bakıldığında elektromanyetik spektrumdaki X-ışını skalasına denk geldiği görülebilmektedir. Oluşan X-ışını dedektör tarafından toplanır. Böylece örnek içinde hangi atomdan hangi miktarda olduğu söylenebilir[53].

3. SB₂SE₃ SOĞURUCU TABAKA

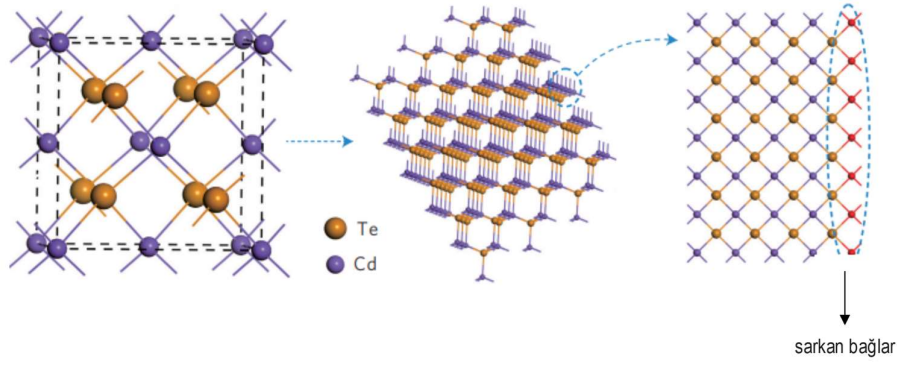
CIGS, CdTe, GaAs, a-Si ve diğer inorganik malzemelerle üretilen ince film güneş gözeleri önemli derecede ilerleme kaydetmiştir. Ancak In ve Ga'nın yüksek maliyeti, Cd'nin toksitesi, Te rezervlerinin azlığı ve a-Si güneş pillerinin düşük verimliliği bu ince filmlerin kullanımını sınırlayabilmektedir[15,48]. Ayrıca bu yaygın olarak bilinen ince filmlerin kristal yapısının 3 boyutlu olması da yüzey rekombinasyonlarına neden olmaktadır[54].

2016'da Londra Metal Borsası'nın yaptığı araştırmaya göre Sb ve Se'nin alım fiyatları yaklaşık 5,3 \$/kg ve 19,4 \$/kg olup, In ve Te fiyatları ise sırasıyla 280 \$/kg ve 35 \$/kg'dır. Bu fiyatlar üzerinden değerlendirildiğinde 1 µm kalınlığında 1m² Sb₂Se₃ ince film biriktirmek için hammadde maliyeti sadece 5 Cent'tir[55].

2024 Haziran Türkiye Maden Mühendisleri Odası'nın raporuna göre ise Sb ve Se'nin fiyatı sırasıyla 20,55 \$/kg ve 22,01 \$/kg, Cu ve Cd'nin sırasıyla fiyatı 98,52 \$/kg ve 48,35 \$/kg'dır[56]

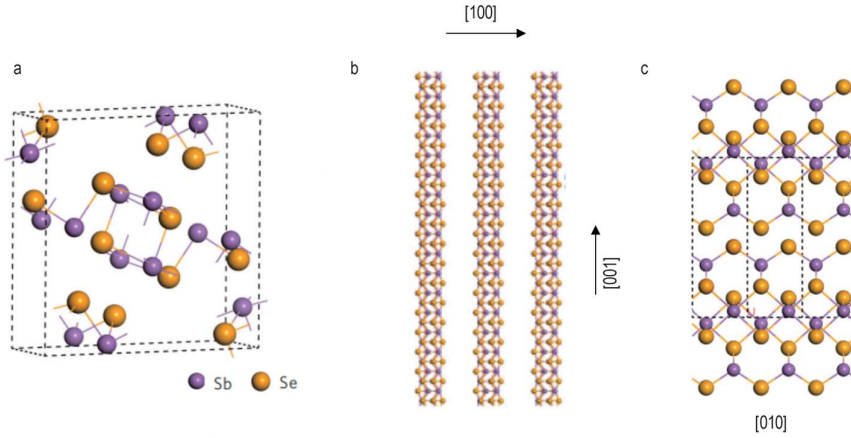
Çin, ABD ve Avrupa Birliği düzenlemelerinde kıstas olarak alınan, yüksek derecede toksik veya kanserojen malzemeler listesi olan LD50'de ve LCT50'de yer almaması nedeniyle Sb₂Se₃'ün düşük toksiteye sahip olduğu düşünülmektedir[55].

Fotovoltaik panellerde 3 boyutlu kristal yapısı dezavantaj olarak değerlendirilmektedir. İnce film güneş gözelerinin öncüleri olarak bilinen CIGS, CdTe, GaAs; 3 boyutlu kristal yapıya sahiptir yani tane sınırlarında sarkan bağlar kaçınılmazdır. Bu bağlar rekombinasyona sebep olarak hücrenin veriminin düşmesine neden olur. Sarkan bağların pasivasyonu ise ilave maliyet getirmektedir. Ayrıca 3 boyutlu kristal yapı izotropik bir taşınımı garanti eder. Örneğin Şekil 3.1'de gösterilen CdTe'de tane sınırlarında sarkan bağlar rekombinasyona sebep olmaktadır. En iyi pasivasyon yöntemleri kullanıldığında bile verimliliğin düşmesi kaçınılmazdır. Buna karşılık tek boyutlu kristal yapıya sahip malzemeler uygun şekilde yönlendirildikleri takdirde hücrenin verimliliğini arttıracaktır[54].



Şekil 3.1 CdTe'nin kristal yapısı [54]

Sb_2Se_3 'in kristal yapısı Şekil 3.2'de gösterilmiştir. (001) yönü boyunca güçlü Sb-Se kovalent bağlarına sahip iken, (100) ve (010) yönlerinde $(Sb_4Se)_n$ şeritleri arasında van der Waals bağı bulunmaktadır. Şeritlerin alt tabakaya dikey olarak yönlendirilmesiyle elde edilecek Sb_2Se_3 yapıları, taşıyıcıların (001) eksenini boyunca verimli bir şekilde hareket etmesini sağlanarak verimin artmasına neden olur. Bu yapı anizotropik bir taşıma özelliğini sağlar. Ayrıca tek boyutlu yapılarda büyük ölçüde sarkan bağlar olmayacağı için rekombinasyon oranı düşerek de verimin artmasına katkıda bulunur[47,54].

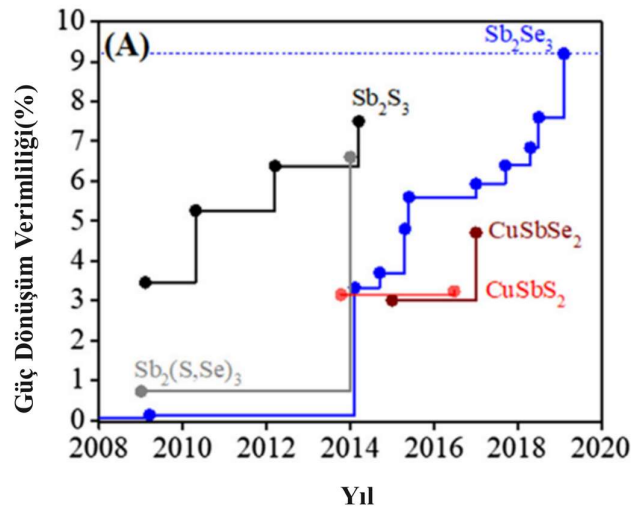


Şekil 3.2 Sb_2Se_3 'nin kristal yapısı [54]

Sb_2Se_3 termoelektrik[57], topolojik yalıtkanlık[58] ve süperiletkenlik[59] gibi çeşitli özellikleri olduğu bilinen V2-VI3 bileşiklerini (Bi_2S_3 , Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 , Sb_2Se_3 , Sb_2Te_3K) arasında yer almaktadır[55]. [58]'de yapılan araştırmada Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 ve Bi_2Se_3 'ün güçlü topolojik yalıtkan olduğu ancak Sb_2Se_3 'ün olmadığı sonucuna varılmıştır. Buna karşılık olarak [59]'de yapılan çalışmada ise Sb_2Se_3 'ün yüksek basınç altında topolojik yalıtkanla dönüşebileceği deneysel çalışmalarla rapor edilmiştir.

2009'da yapılan ve ilk rapor olarak kabul edilen %0,66 dönüşüm verimliliğine sahip çalışmanın ardından Sb_2Se_3 üzerine çalışmalar artmıştır.[19]. Ardından 2014 yılında yayınlanan raporda %2,26'lık bir verim elde edilmiş[21] ve her geçen gün çalışmalar hız kazanmış, 2017'de %6[22], 2018'de %7,6[23] ve 2019'da %9,2[24] verime ulaşarak Sb_2Se_3 'e olan ilgi gün geçtikçe artmaktadır.

Şekil 3.3'te Sb_2Se ve diğer Sb içeren ince film güneş pillerinin 2020 yılına kadarki en yüksek verimlilikleri verilmiştir. Görüldüğü üzere $Sb_2(S,Se)_3$, Sb_2S_3 , $CuSbS_2$ ve $CuSbSe_2$ sırasıyla %6,6, %7,5, %3,2 ve %5 verimliliğe ulaşabilmiştir. Genel olarak Sb içeren ince film soğurucu tabakaların PV uygulamaları için uygun olduğu gözlenirken, mevcut en yüksek verimlilik Sb_2Se_3 soğurucu tabakalı güneş gözesine aittir[20].



Şekil 3.3 Sb_2Se ve diğer Sb içeren ince film güneş pillerinin 2020 yılına kadarki en yüksek verimlilikleri [20]

Bu nedenle yaygın bulunabilirliği, düşük toksik olması, görünür bölgede yüksek soğurma katsayısına sahip olan ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ve uygun bant aralığına sahip olan (1,1-1,3 eV) basit ikili kombinasyonu ve mükemmel kararlılığa sahip olan Sb_2Se_3 güneş gözeleri için yoğun ilgi toplayan alternatif bir malzemedir[48].

Son zamanlarda, Sb_2Se_3 kalkojenit ince filmlere ilgi arttıkça bu konudaki araştırmalar da son on yılda iki katına çıkmıştır. Çalışmalar bu ikili bileşiğin iyi elektrokimyasal ve optoelektrik özelliklere sahip olduğunu göstermiştir[60]

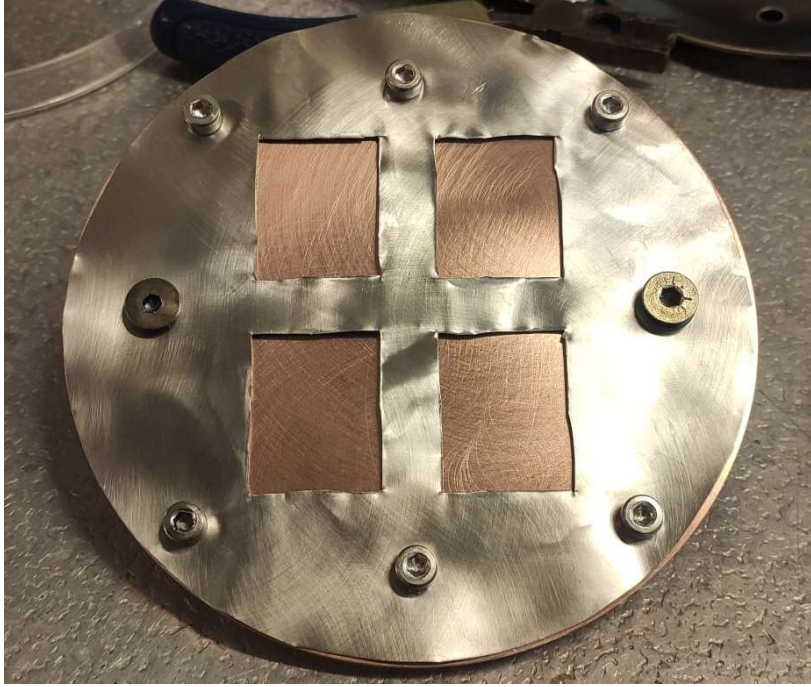
4. DENEYSEL BÖLÜM

4.1. Sb₂Se₃ İnce Filmlerinin Sentezi

Sb₂Se₃ ince filmleri iki aşamada elde edilmiştir. Öncelikle RF magnetron sputter yöntemiyle cam alttaş üzerine Sb biriktirilmiştir. Daha sonra yüksek sıcaklık fırınında selenizasyon işlemine tabi tutulmuştur.

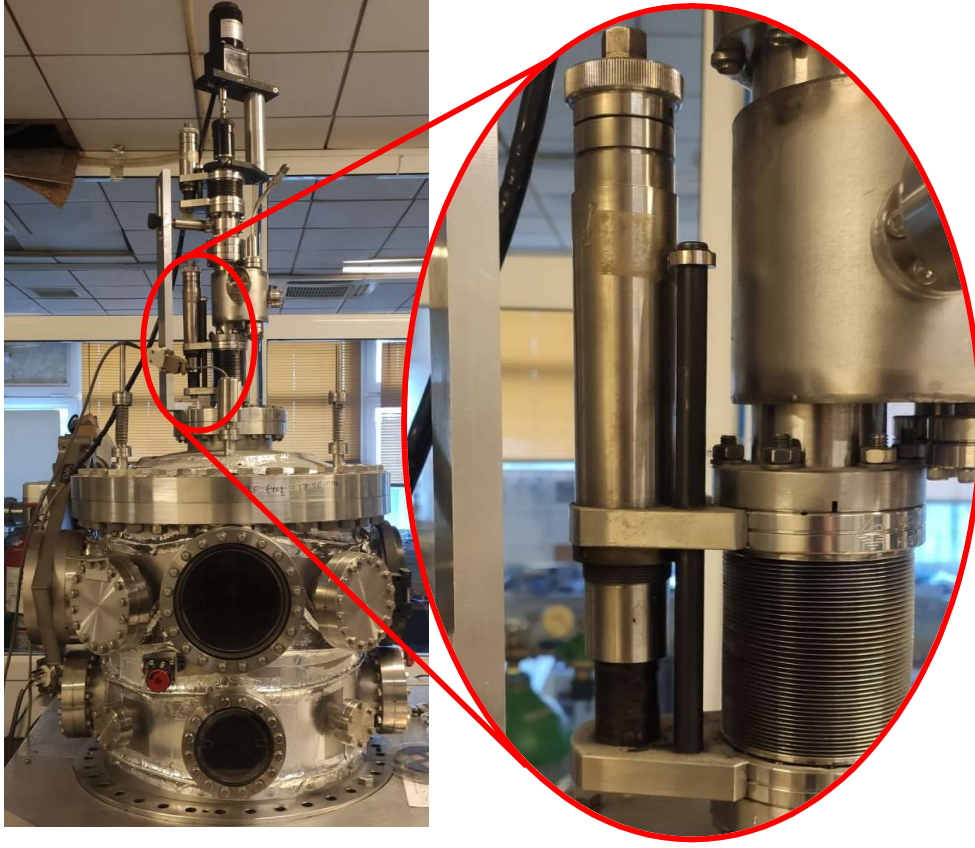
4.1.1. Sb İnce Filmlerin Biriktirilmesi

Sb ince filmleri, yarı iletken malzemeleri biriktirmek için uygun olan RF magnetron sputter yöntemiyle biriktirilmiştir. Soda kireç camlar sırasıyla aseton, alkol, iyonize suda 5'er dakika ultrasonik titreşim cihazında temizlenmiş ve N₂ gazıyla kurutulmuştur. Temizliği tamamlanan camlar bakır plaka üzerine yerleştirilip Şekil 4.1'de gösterildiği gibi maskeyle sabitlenmiştir.



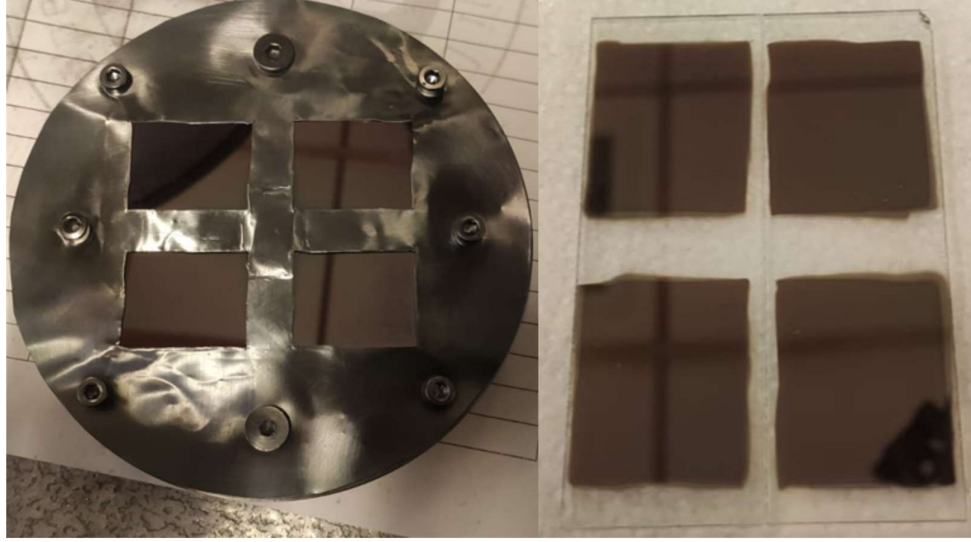
Şekil 4.1 Temizlenen camların bakır plaka üzerine yerleştirilmesi.

Homojen örnekler elde etmek adına dönen bir alttaş tutucu kullanılmıştır. Alttaş tutucu ile hedef malzeme arasındaki mesafe, Şekil 4.2'de gösterildiği gibi ayar vidası ile 67 mm olarak ayarlanmıştır.



Şekil 4.2 RF magnetron sputter sisteminde, hedef malzeme ile alttaş tutucunun arasındaki mesafenin ayar vidası ile ayarlanması.

Daha sonra sistemin basıncının 10^{-5} mbar'ın altına düşmesi için mekanik ve turbomoleküler pompa ile vakuma alınmıştır. Vakuma alınan sisteme, ortamda bulunan artık gazların kısmi basınçlarını azaltmak için Ar gazıyla üç kez flaşlama işlemi yapılmıştır. Sisteme 8 mTorr Ar akışı ile 40 W RF güç uygulanmış ve plazma elde edilmiştir. Plazma oluşumundan sonra, 5 dk boyunca ön sputter işlemi yapılarak hedef malzeme üzerindeki olası safsızlıkların yok edilmesi amaçlanmıştır. Bu işlem sırasında hedef malzemenin üzerindeki shutter kapalıdır. Ön sputter işlemi tamamlandıktan sonra objektif kapağı açılarak 60 dk boyunca kaplama yapılmıştır. Kaplama işlemleri yapılırken alttaş tutucunun sıcaklığının etkisini anlamak için alttaş tutucu sırasıyla; oda sıcaklığı, 200, 225, 250, 275 ve 300 °C olacak şekilde ayarlanmıştır. Şekil 4.3'te elde edilen örneklerin görseli verilmiştir.



Şekil 4.3 Bakır plaka üzerine maske ile sabitlenerek sputter yöntemi ile antimon kaplanan cam alttaşlar.

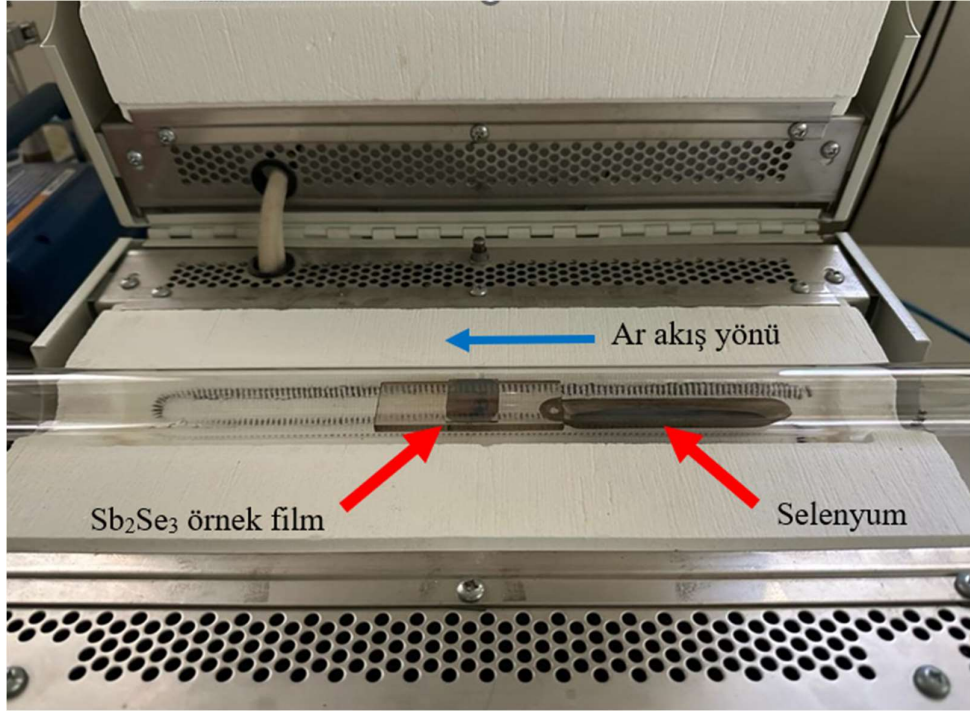
4.1.2. Selenizasyon

Selenizasyon, yüksek sıcaklık altında bir maddenin yüzeyine selenyum tabakasını difüze ederek kristalizasyonu arttırmak amacıyla gerçekleştirilen bir termal difüzyon yöntemidir.

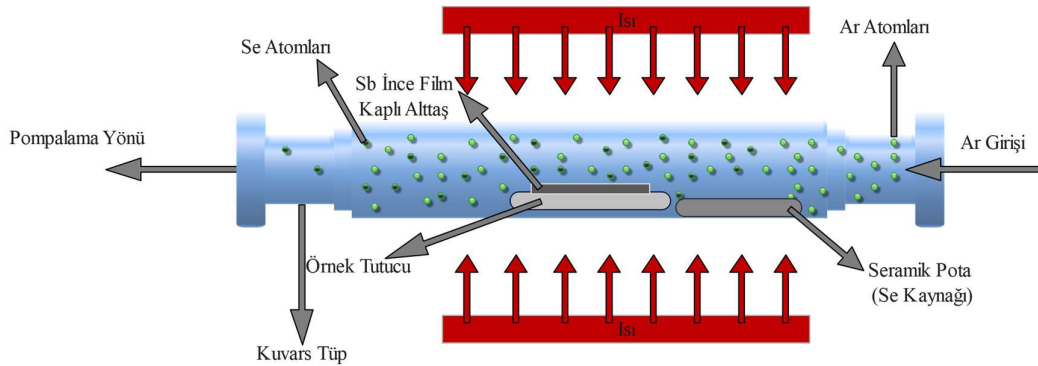
Bu çalışmada RF magnetron sputter sisteminden farklı alttaş tutucu sıcaklıklarıyla elde edilen örnekler Şekil 4.4'te gösterildiği gibi aynı koşullar altında selenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Öncelikle kuvars tüp sırasıyla aseton ve alkol ile temizlenir. Tüpün içine alkolle temizlenmiş örnek tutucunun üzerine konulmuş SLG/Sb örneği, tüpün orta noktasına gelecek şekilde yerleştirilir. Daha sonra yine sırasıyla asetonla ve alkolle temizlenmiş selenyum kaynağı seramik kayığın için 3 g Se konularak örnek tutucunun yanına konumlandırılır. Daha sonra mekanik pompayla vakuma alınan sistemin basıncının 10^{-1} mbar'ın altına düşmesi beklenir.

İstenilen basınca düşen sistemin sıcaklık ayarları yapılır. Bu çalışmada tüm örnekler 250 °C'de 60 dk selenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Sıcaklık artışı 7 °C/dk olacak şekilde ayarlanmıştır. Selenizasyon işlemi gerçekleşirken Se buharının homojen şekilde taşınması ve örneklerin oksitlenmesini önlemek amaçlı sabit Ar akışı sağlanmıştır. İğne vana kullanılarak kontrol edilen Ar akışı bu çalışmada 250 mTorr Ar basıncı olarak

ayarlanmıştır. Ayrıca selenizasyon işlemi sonlandırıldıktan sonra sistem sıcaklığı yaklaşık 100 °C'ye düşene kadar bu Ar akışı kesilmemiştir. Daha sonra Ar akışı kesilerek 60 °C'ye kadar mekanik pompa çalışarak soğutulmuştur. En son olarak hem mekanik pompa hem Ar akışı kesilerek sistemin doğal şartlarda oda sıcaklığına düşmesi beklenmiştir. Kullanılan sistemin şematşk gösterimi Şekil 4.5'de verilmiştir. Elde edilen örneklerin isimleri Çizelge 4.1'de verilmiştir.



Şekil 4.4 Vakumlu selenizasyon sistemi.



Şekil 4.5 Vakumlu selenizasyon sistemi şeması[55].

Çizelge 4.1 Sb ince film örneklerinin selenizasyon parametreleri.

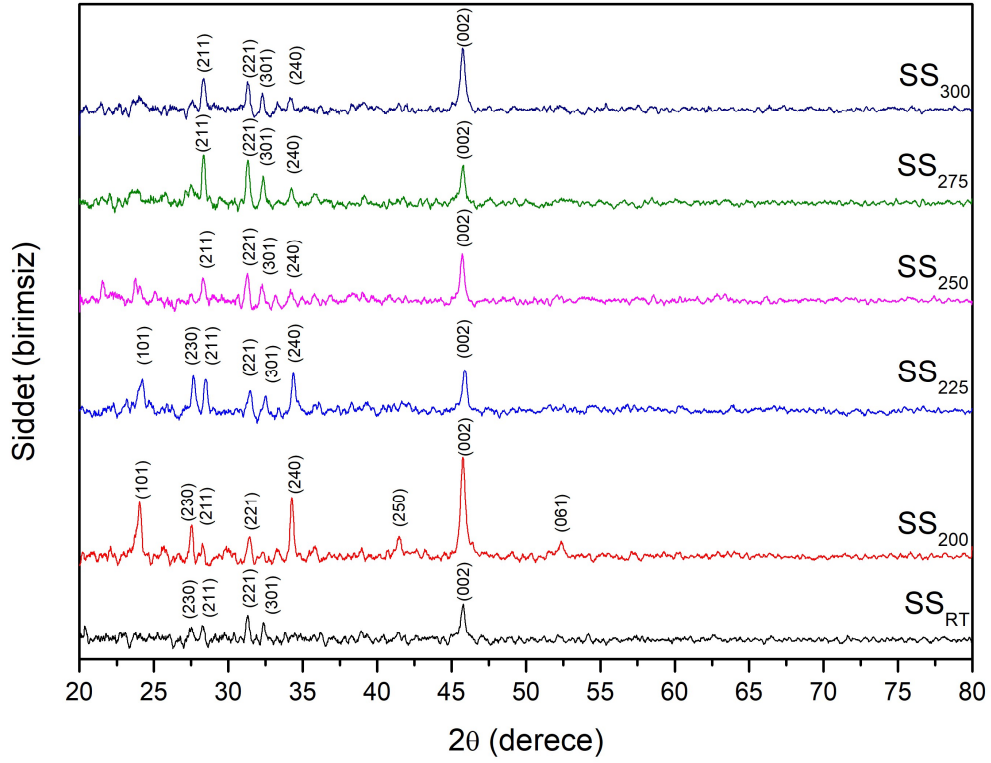
| ÖRNEK ADI | Kaplama Yapılırken Alttaş Tutucunun Sıcaklığı (°C) | Selenyum Miktarı (g) | Selenizasyon Süresi (dk) | Selenyum Kaynağı Sıcaklığı (°C) | Basınç (mTorr) |
|-------------------|---|-----------------------------|---------------------------------|--|-----------------------|
| SS _{RT} | RT | 3 | 60 | 250 | 250 |
| SS ₂₀₀ | 200 | 3 | 60 | 250 | 250 |
| SS ₂₂₅ | 225 | 3 | 60 | 250 | 250 |
| SS ₂₅₀ | 250 | 3 | 60 | 250 | 250 |
| SS ₂₇₅ | 275 | 3 | 60 | 250 | 250 |
| SS ₃₀₀ | 300 | 3 | 60 | 250 | 250 |

5. SONUÇLAR

Bu bölümde RF Magnetron sputter yöntemiyle biriktirilen Sb ince filmler ve selenizasyon işlemiyle elde edilen Sb_2Se_3 ince filmler için karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Analiz yapılırken kristal yapıyı incelemek için XRD, yüzey morfolojisini görüntülemek için SEM, moleküler yapı ve kimyasal bileşim hakkında bilgi almak için Raman ve son olarak malzemenin elementel bileşimini öğrenmek için EDS verilerinden faydalanılmıştır.

5.1. XRD Analizi

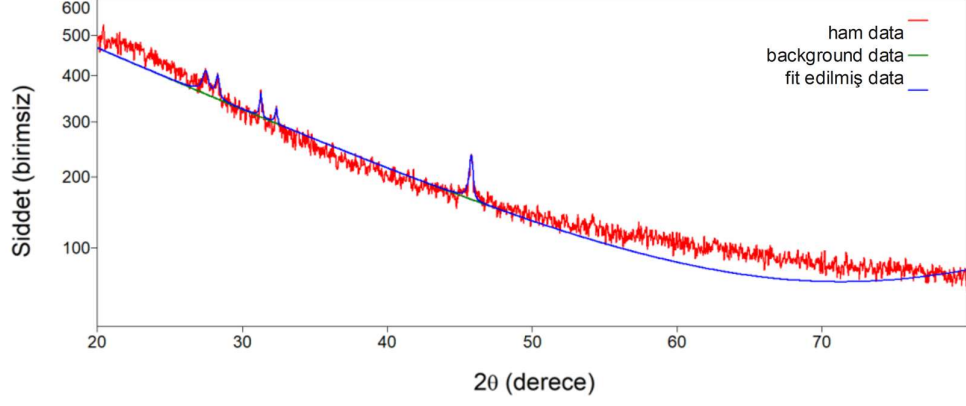
Bu bölümde RF magnetron sputter ile soda kireç camı üzerine farklı sıcaklıklar altında biriktirilen yaklaşık 160 nm kalınlığındaki Sb örneklerinin selenizasyon sonrası karakterizasyon sonuçları verilmiştir. Oda sıcaklığı, 200, 225, 250, 275, ve 300 °C’de biriktirilen tüm örnekler 60 dk boyunca 250 °C’de işleme tabi tutulmuş ve XRD’de incelenmiştir. Farklı sıcaklıklarda biriktirilen örneklerin XRD desenleri Şekil 5.1’de verilmiştir. XRD desenindeki pikleri, ortorombik kristal yapıya sahip olan Sb_2Se_3 yapısının XRD analizinde sıklıkla kullanılan PDDF#00-015-0861 veri kartı ile kıyaslanmıştır. Bu kartta birim hücre parametrelili olan $a=11,633\text{Å}$ $b=11,780\text{Å}$ ve $c=3,985\text{Å}$ parametreleri ile bulunan düzlemler arası mesafe d_{hkl} değeri ile Bragg yasası ile elde edilen d_{hkl} ’nin kıyaslanması ile hkl indisleri belirlenmiştir. Örneklerin XRD desenlerinde elde edilen piklerin literatürde bulunan pikler ile uyum içinde olduğu gözlemlenmiştir. Bütün örneklerde en baskın pik (002) düzleminde gelmektedir. SS_{RT} örneğinde pik şiddetleri diğer örneklerinkine göre daha düşük çıkmıştır. 200 °C’de kaplanan SS_{200} örneğinin desenine bakıldığında diğer örneklerde görülmeyen (061) ile (250) ve (101) düzlemlerinden gelen pikler görülmektedir. SS_{200} ’de SS_{RT} örneğinde görülmeyen (240) düzleminin büyüdüğü ve görece bu düzlemden gelen piklerin oranı ikinci en baskın pik olarak görülmektedir. Ancak (240) piki, sıcaklık artışıyla birlikte SS_{225} , SS_{250} , SS_{275} ve SS_{300} örneklerinde şiddetini kaybetmiştir. SS_{225} adlı örneğe bakıldığında genel olarak bütün piklerin şiddetinin düştüğü ve (250) ile (061) düzlemlerinin tamamen kaybolduğu görülmektedir. Ayrıca (250) ve (061) pikleri 200 °C’nin üzerinde biriktirme yapılan örneklerde gözlemlenmemiştir. SS_{250} , SS_{275} , SS_{300} adlı örneklere bakıldığında sıcaklığın artması ile $[hk0]$ yönelimdeki (230) pikinin kaybolduğu ve kristal yapının $[hk1]$ yöneliminde büyümeyi tercih ettiği anlaşılmaktadır.



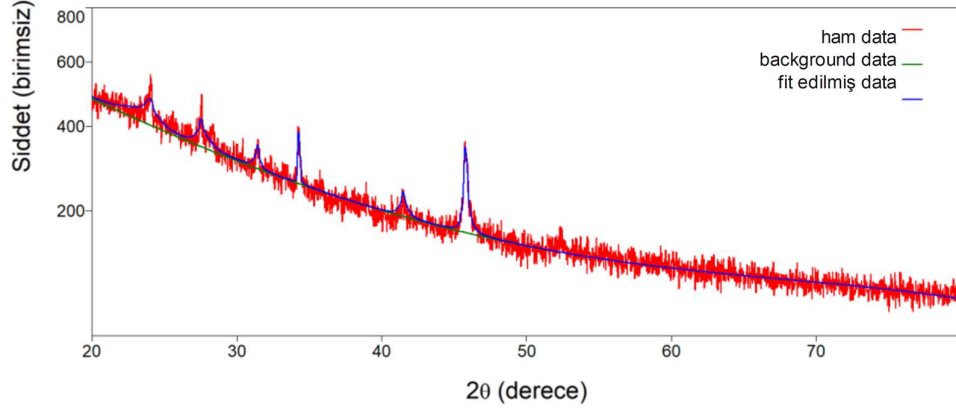
Şekil 5.1 SS_{RT}, SS₂₀₀, SS₂₂₅, SS₂₅₀, SS₂₇₅, SS₃₀₀ XRD desenleri.

Çizelge 5.1 SS_{RT}, SS₂₀₀, SS₂₂₅, SS₂₅₀, SS₂₇₅, SS₃₀₀ için $I_{(211)}/I_{(002)}$ ve $I_{(221)}/I_{(002)}$ oranları, kristalit boyutları ve hücre parametreleri

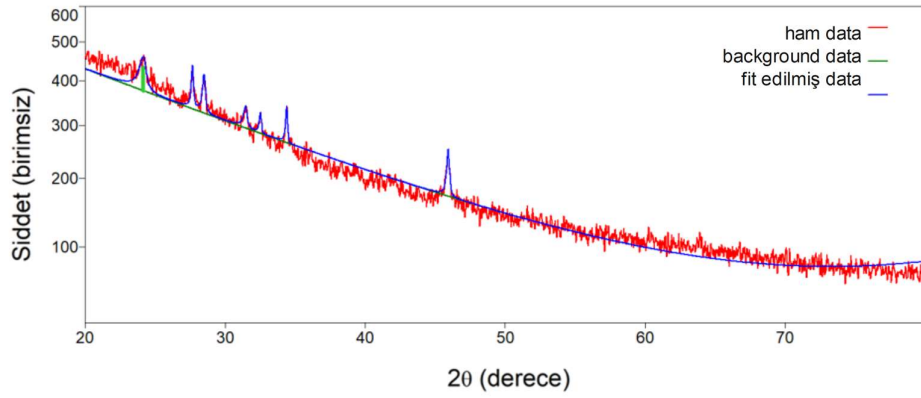
| ÖRNEK | $I_{(211)}/I_{(002)}$ | $I_{(221)}/I_{(002)}$ | Kristalit Boyutu (nm) | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------|-------|-------|
| SS _{RT} | 0,87 | 0 | 6,74 | 11,56 | 11,67 | 3,96 |
| SS ₂₀₀ | 0,29 | 0,25 | 15,56 | 11,93 | 11,60 | 3,91 |
| SS ₂₂₅ | 0,97 | 0 | 14,08 | 11,53 | 11,68 | 3,94 |
| SS ₂₅₀ | 0,42 | 0,91 | 26,14 | | | |
| SS ₂₇₅ | 0,97 | 1,17 | 18,46 | 11,62 | 11,77 | 3,96 |
| SS ₃₀₀ | 0,48 | 0,45 | 18,30 | | | |



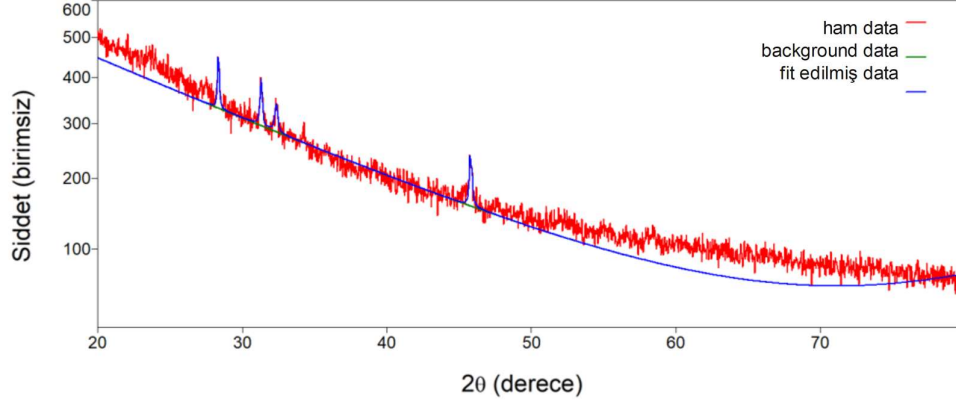
Şekil 5.2 SS_{RT}, örneği için fit edilmiş veri.



Şekil 5.3 SS₂₀₀, örneği için fit edilmiş veri.



Şekil 5.4 SS₂₂₅, örneği için fit edilmiş veri.

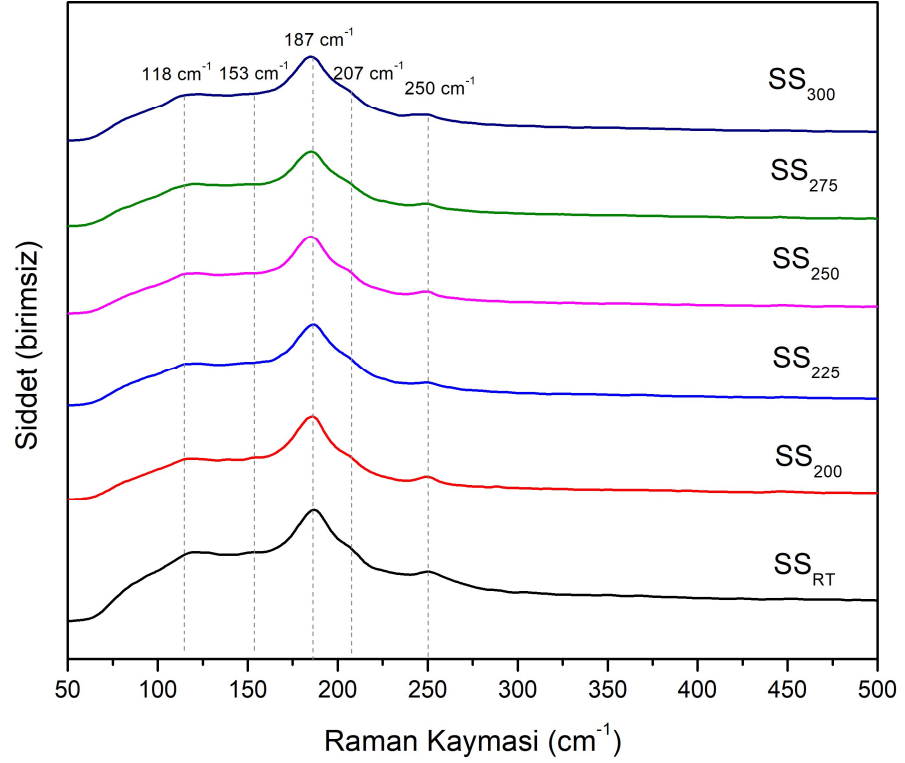


Şekil 5.5 SS₂₇₅, örneği için fit edilmiş veri.

Örneklerin XRD desenleri karşılaştırıldığında (211) ve (221) yönelimli piklerin daha fazla yoğunluğa sahip olduğu görülmektedir. Çizelge 5.1’de verilen $I_{(211)}/I_{(002)}$ ve $I_{(221)}/I_{(002)}$ oranları incelendiğinde yapıda istediğimiz c eksenin büyümenin olduğu görülmektedir. Sıcaklık artışına bağlı olarak kristal boyutu artmaktadır. Ortalama kristal boyutu Scherrer formülüyle hesaplanmış ve en büyük kristal boyutunun SS₂₅₀ örneği olduğu görülmüştür.

5.2. Raman Analizi

Kristal fazların daha detaylı incelenmesi için Sb₂Se₃ örneklerin tümünün Raman spektrumları incelenmiştir. Şekil 5.6’de soda kireç camı üzerine farklı sıcaklıklarda biriktirilen yaklaşık 160 nm kalınlığındaki Sb örneklerinin, aynı koşullar altında selenizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen Sb₂Se₃ örneklerinin Raman spektrumları verilmiştir. Şekle bakıldığında 153, 187 ve 207 cm⁻¹ civarında pikler olduğu görülmüştür. Bu pikler literatürde ortorombik Sb₂Se₃ fazına karşılık gelmektedir[61].

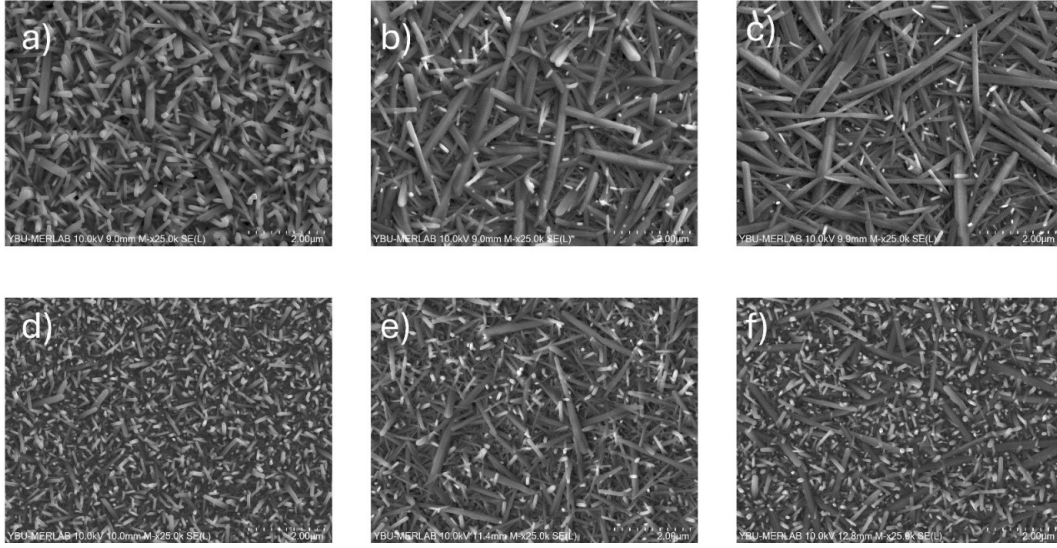


Şekil 5.6 SS_{RT}, SS₂₀₀, SS₂₂₅, SS₂₅₀, SS₂₇₅, SS₃₀₀ Raman kaymaları.

5.3. SEM Analizi

Şekil 5.7’te soda kireç camı üzerine farklı sıcaklıklarda biriktirilen yaklaşık 160 nm kalınlığındaki Sb örneklerinin, aynı koşullar altında selenizasyon işlemine tabi tutulmasıyla elde edilen Sb₂Se₃ örneklerinin SEM görüntüleri verilmiştir. SEM görüntüleri incelendiğinde SS_{RT}, SS₂₀₀ ve SS₂₂₅ örneklerinde kristalin yatay düzlem boyunca baskın bir şekilde büyümeye neden olduğu görülmektedir. Buna karşılık SS₂₅₀, SS₂₇₅ ve SS₃₀₀ örneklerinde taneciklerinin alttaş üzerinde baskın olarak dikey düzlem boyunca büyüdüğü görülmektedir.

Ayrıca SEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutları Çizelge 5.2’de verilmiştir. Elde edilen veriler SS₂₅₀’ye kadar olan tüm örneklerde yatay düzlem boyunca büyüdüğünü desteklemektedir.



Şekil 5.7 a) SS_{RT}, b) SS₂₀₀, c) SS₂₂₅, d) SS₂₅₀, e) SS₂₇₅, f) SS₃₀₀ SEM görüntüleri.

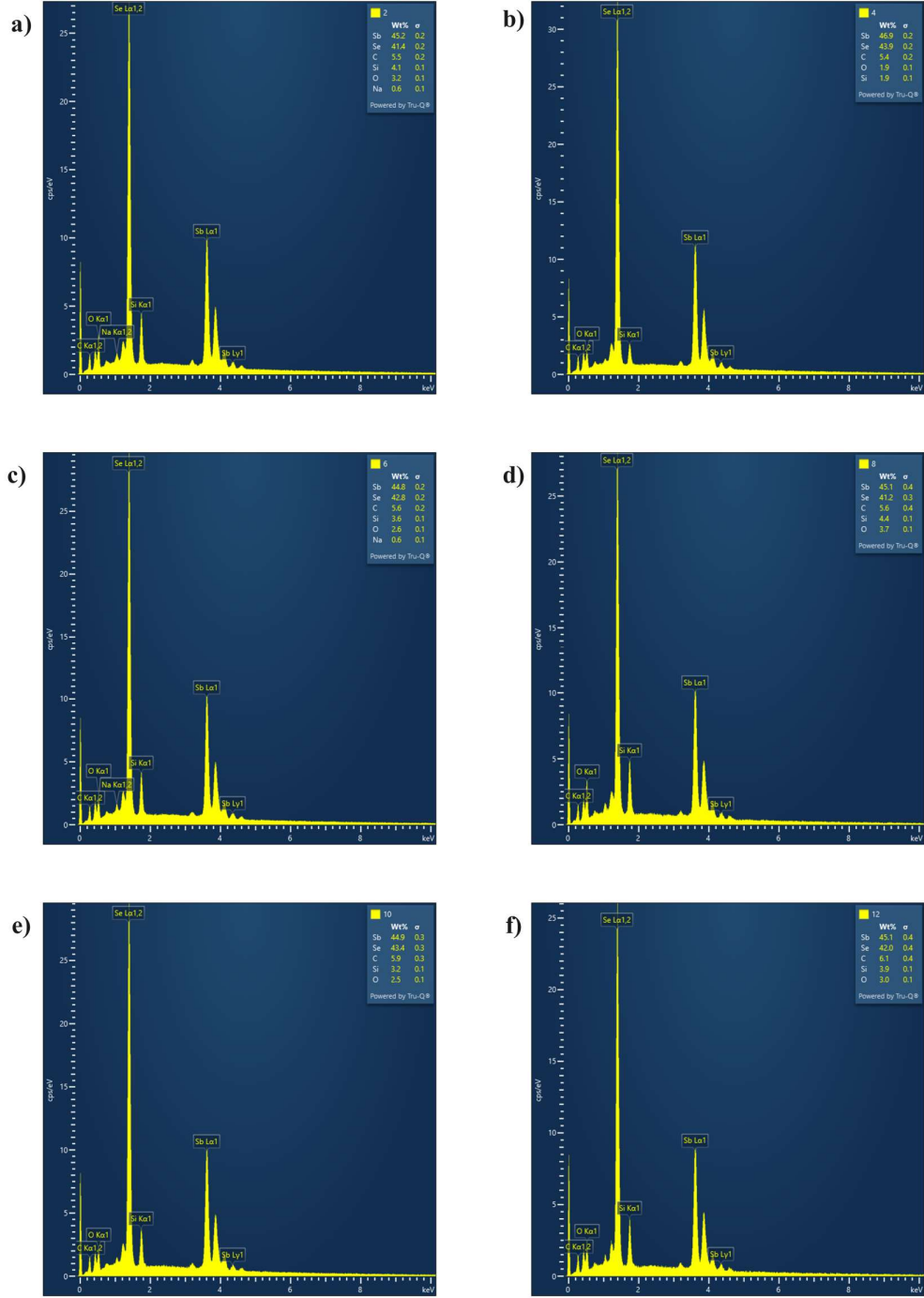
Çizelge 5.2 SEM görüntülerinden elde edilen ortalama parçacık boyutu.

5.4. EDS Analizi

Son olarak selenizasyona tabi tutulan tüm örneklerin içeriğindeki atomları analiz etmek için EDS sonuçları

| Örnek | Dikey Çubuklar | | Yatay Çubuklar | |
|-------------------|----------------|--------|----------------|--------|
| | L (nm) | D (nm) | L (nm) | D (nm) |
| SS _{RT} | 259,00 | 80,67 | 1280,33 | 140,00 |
| SS ₂₀₀ | 423,67 | 48,00 | 2605,67 | 211,67 |
| SS ₂₂₅ | 344,67 | 60,33 | 2201,67 | 227,33 |
| SS ₂₅₀ | 461,67 | 54,33 | 640,67 | 95,33 |
| SS ₂₇₅ | 463,33 | 52,33 | 1524,00 | 163,33 |
| SS ₃₀₀ | 323,67 | 73,00 | 1490,00 | 198,00 |

'te ve Şekil 5.8'de verilmiştir. Ayrıca örneğin içindeki Sb ve Se'nin dışındaki elementler de yüzdelik dilimini etkilemiştir.



Şekil 5.8 a) SS_{RT}, b) SS₂₀₀, c) SS₂₂₅, d) SS₂₅₀, e) SS₂₇₅, f) SS₃₀₀ EDS parametre grafikleri.

Çizelge 5.3 SS_{RT}, SS₂₀₀, SS₂₂₅, SS₂₅₀, SS₂₇₅, SS₃₀₀ EDS parametreleri.

| ÖRNEK ADI | %Sb | %Se | Sb/Se | Diğer |
|-------------------------|------------|------------|--------------|--------------|
| SS_{RT} | 45,20 | 41,40 | 1,09 | 13,40 |
| SS₂₀₀ | 46,90 | 43,90 | 1,06 | 9,20 |
| SS₂₂₅ | 44,80 | 42,80 | 1,04 | 12,40 |
| SS₂₅₀ | 45,10 | 41,20 | 1,09 | 13,70 |
| SS₂₇₅ | 44,93 | 43,43 | 1,03 | 11,63 |
| SS₃₀₀ | 45,00 | 42,00 | 1,07 | 13,00 |

6. YORUM

Bu tezde iki aşamalı prosesle Sb_2Se_3 ince filmlerin sentezlenmesi, üretilen ince filmlerin karakterizasyonu ve karakterizasyon sonuçlarına göre malzemenin fotovoltaik sistemler için avantaj ve dezavantaj açısından değerlendirilmesini amaçlanmıştır.

Sb öncüllerinin biriktirilmesi için RF magnetron sputter yöntemi ile soda kireç cam üzerine biriktirme işlemi yapılmıştır. Biriktirme işlemi yapılırken alttaş tutucunun sıcaklığının etkisini anlamak için kaplama işlemi oda sıcaklığı, 200, 225, 250, 275 ve 300 °C olacak şekilde farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilmiştir. Diğer tüm parametreler bütün örnekler için aynıdır.

Daha sonra bütün örnekler aynı koşullar altında selenizasyon işlemine tabi tutulmuştur. Bunlara bağlı olarak alttaş tutucunun sıcaklığının ince filmin yapısal ve morfolojik büyümesi üzerindeki etkisi incelenebilir.

Bu tezin deneysel çalışmalarına yaklaşık 160 nm kalınlığında, farklı alttaş tutucu sıcaklıklarında biriktirilen Sb ince filmlerinin selenizasyonu ile başlanılmıştır. Farklı alttaş tutucu sıcaklıklarıyla elde edilen tüm örneklerin XRD desenleri incelendiğinde herhangi bir safsızlık veya ikincil faza karşılık gelen başka bir kırınım piki gözlenmemiştir bu da bileşiğin ikili doğası ve dikkate alınan sıcaklık aralığında yüksek termodinamik kararlılığı ile tutarlı görünmektedir. En baskın pik (002) düzleminde görülmektedir. Ayrıca bütün örneklerde [hk1] düzlemleri [hk0] düzlemlerinden oransal olarak fazla olduğu görülmektedir. Bu sebep ile örneklerin ağırlıklı olarak [hk1] yöneliminde c-ekseni boyunca güçlü Sb-Se kovalent bağ yaparak büyüdüğü düşünülmektedir.

Antimon selenyum, c-ekseni boyunca güçlü Sb-Se kovalent bağlar ile istiflenir. Bu istiflenme [hk1] ve [hk2] düzlemleri ile gerçekleşir. Diğer yandan a- ve b- eksenleri boyunca Sb-Se zayıf van der Waals kuvvetleri ile birbirlerine bağlanırlar. Böylelikle Sb_2Se_3 kristalleri anizotropik davranış sergilerler[54]. [hk1] yöneliminde istiflenen (221),(001) ve (211) kristal düzlemleri malzemenin elektron taşınımına önemli katkı sağlarken [hk0] yöneliminde olan (020), (120), (230) ve (240) kristal düzlemleri bu yönden zayıftır[49]. [hk0] yöneliminde olan düzlemler daha düşük oluşup enerjilerine sahip oldukları için [hk1] ve [hk2] yönelimindeki düzlemlere kıyasla, alttaş üzerinde kristal büyürken daha çok bu yönelimi tercih etmektedir.

SS_{RT} örneğinde pik şiddetleri diğer örneklerinkine göre daha düşük çıktığı XRD deseninde görülmüştür. SS₂₀₀ örneğinde ise [hk0] ve [hk1] yönelimde büyümelerin arttığı ancak (002) düzleminde gelen pikin şiddetine bakıldığında bu büyümenin daha çok [hk1] yöneliminde olduğu düşünülmektedir. SS₂₂₅ adlı örneğe bakıldığında genel olarak bütün piklerin şiddetinin düştüğü bu nedenle yapı hem yatay düzlemde hem dikey düzlemde karışık bir biçimde büyüme sergilediği düşünülmektedir. SS₂₅₀, SS₂₇₅, SS₃₀₀ adlı örnekler bakıldığında sıcaklığın artması ile [hk0] yönelimdeki düzlemlerim kaybolduğu ve kristal yapının [hk1] yönelimi boyunca büyümeyi tercih ettiği anlaşılmaktadır. Ancak SS₂₇₅ adlı örnekte SS₂₅₀ ve SS₃₀₀ örneklerinde kıyasla yapıda yatay düzlemde büyümenin daha fazla olduğu düşünülmektedir. Bu veriler ışığında c-ekseni boyunca büyümenin en fazla olduğu kaplama sıcaklığının 250 °C olduğu düşünülmektedir.

Kristal fazların daha detaylı incelenmesi için örneklerin Raman spektrumları incelenmiştir. Sb₂Se₃ örneklerinin Raman spektrumları incelendiğinde 153, 187 ve 207 cm⁻¹ civarında pikler olduğu görülmüştür. Bu pik değerleri literatürde Sb₂Se₃ fazına karşılık gelmektedir. Aynı zamanda < 150 cm⁻¹ altında olan pikler genellikle ağır Sb atomunun titreşim hareketi olarak tanımlanmaktadır. 118 cm⁻¹'deki kayma Se-Se bükülme hareketine karşılık gelmektedir. Bununla birlikte 153 cm⁻¹'deki Raman piki Sb-Sb A_{2u} titreşim moduna karşılık gelmektedir. 187 cm⁻¹ ve 207 cm⁻¹ civarındaki titreşimler Sb₂Se₃ örneklerinde Sb-Se-Sb Ag titreşim modunun görüldüğünü göstermektedir. Ayrıca 250 cm⁻¹ civarındaki titreşimler α -Sb₂O₃ pikine karşı gelmektedir. Buradan yapı içinde antimon oksit olduğu ve XRD sonucunda elde edildiği belirtilen safsızlığın olmadığını göstermektedir.

SEM görüntüleri incelendiğinde XRD analizinde SS_{RT}, SS₂₀₀ ve SS₂₂₅ örneklerinde görülen [hk0] piklerinin, kristalin yatay düzlem boyunca baskın bir şekilde büyümeye neden olduğu ilgili SEM görüntülerince desteklenmektedir. Şekil 5.3 a), b), c)'de tanecik yapılarının alttaş yüzeyine yatay olarak istiflendiği görülmektedir. Buna karşılık SS₂₅₀, SS₂₇₅ ve SS₃₀₀ örneklerinde taneciklerinin alttaş üzerinde baskın olarak c-ekseni boyunca [hk1] ve (002) düzlemlerinin boyunca büyüdüğü görülmektedir. XRD analizinde SS₂₇₅ örneğinde [hk0] yöneliminin arttığı öngörüsü Şekil 5.3 e) ile desteklenmektedir. XRD analizinde paralel olarak en iyi kaplama sıcaklığının 250 °C olduğu düşüncesi SEM görüntüleriyle de desteklenmektedir.

SEM görüntülerinden elde edilen parçacık boyutları incelendiğinde sıcaklık artışının örneklerin kompozisyonu üzerinde yatay ve dikey çubukların varlığı ile direkt olarak

etkili olduğu görülmüştür. Oda sıcaklığından 225 °C'ye kadar olan örneklerde yatay çubukların sayılarında ve boyutların artış olduğu gözlenirken dikey çubuklarda durum tam tersi olarak gözlenmiştir. 250 °C'de hazırlanmış örnek incelendiğinde yapı üzerinde dikey çubuklar oldukça fazla olup yatak çubukların varlığının minimum olduğu görülmektedir. Aynı zamanda en küçük çapa sahip dikey çubuklar 250 ve 275 °C'de hazırlanan örneklerde görülmüştür. Ancak bu iki örnek arasındaki fark; 275 °C'de hazırlanan örnekte yatay çubuklar daha belirgin olarak gözlenmiştir. 300 °C'de hazırlanan örnekte ise dikey çubukların varlığı net bir şekilde görölüyor olsa da 250 °C'de hazırlanan örneğe göre daha çok yatay çubuklar gözlenmiştir. Bu bağlamda yapmış olduğumuz parçacık boyutu analizinde SS₂₅₀'örneğin sonuçlarının diğer analiz sonuçlarıyla uyum içinde olduğu görülmüştür.

Son olarak Sb₂Se₃ yapısının atomik Sb/Se oranını hesaplamak için EDS ile incelenmiştir. Yapının atomik Sb/Se oranı 0,66 olmasına rağmen elde Çizelge 5.1'de verilen oranlar bu değere yakın değildir. Selenizasyon işlemi sırasında Se'nin buharlaşmış olma ihtimalinin bu oranı değiştirmiş olabileceği düşünölmüştür.

Bu tezin özeti olarak Sb₂Se₃ ince filmlerin elde edilmesi için RF magnetron sputter yöntemiyle biriktirilen Sb ince filmleri üzerine aynı parametrelerle selenizasyon işlemi uygulanmıştır. Biriktirme işleminde alttaş tutucunun sıcaklığının etkisini anlamak için tüm örnekler farklı alttaş tutucu sıcaklığına sahiptir. Fotovoltaik uygulamalar için kalınlık, kristal yapı ve morfolojik olarak uygun örnekler elde edilmiştir. Bu sonuçlar ışığında çalışmanın SbSe ince film soğurucu tabaka ile ilgili yapılacak çalışmalara katkı sağlaması umulmaktadır.

7. KAYNAKLAR

- [1] T. Abbasi, M. Premalatha, S.A. Abbasi, The return to renewables: Will it help in global warming control?, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 891–894. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.09.048>.
- [2] K. Çelen, Synthesis And Characterization Of Sb₂Se₃ Thin Films For Photovoltaic Applications, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.
- [3] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, S. Kothari, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1513–1524. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>.
- [4] P.A. Owusu, S. Asumadu-Sarkodie, A review of renewable energy sources, sustainability issues and climate change mitigation, *Cogent Eng* 3 (2016) 1167990. <https://doi.org/10.1080/23311916.2016.1167990>.
- [5] S.H. Kurtuldu, Sb₂Se₃ Absorber Layered Solar Cell Fabrication And Characterization, Master of Science, İzmir Institute of Technology, 2021.
- [6] E.E. (Stathis) Michaelides, Environmental and Ecological Effects of Energy Production and Consumption, in: *Alternative Energy Sources*, 2012: pp. 33–82.
- [7] A. Reinders, Pierre. Verlinden, W. van. Sark, Alexandre. Freundlich, *Photovoltaic Solar Energy: From Fundamentals to Applications*, John Wiley & Sons Ltd, 2017.
- [8] A. Verbruggen, M. Fishedick, W. Moomaw, T. Weir, A. Nadaï, L.J. Nilsson, J. Nyboer, J. Sathaye, Renewable energy costs, potentials, barriers: Conceptual issues, *Energy Policy* 38 (2010) 850–861. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2009.10.036>.
- [9] R. Baños, F. Manzano-Agugliaro, F.G. Montoya, C. Gil, A. Alcayde, J. Gómez, Optimization methods applied to renewable and sustainable energy: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1753–1766. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.12.008>.

- [10] M. Hoogwijk, A. Faaij, B. Eickhout, B. De Vries, W. Turkenburg, Potential of biomass energy out to 2100, for four IPCC SRES land-use scenarios, *Biomass Bioenergy* 29 (2005) 225–257. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2005.05.002>.
- [11] E. Barbier, Geothermal energy technology and current status: an overview, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 6 (2002) 3–65. www.elsevier.com/locate/rser.
- [12] S. Preet, S.T. Smith, A comprehensive review on the recycling technology of silicon based photovoltaic solar panels: Challenges and future outlook, *J Clean Prod* 448 (2024) 141661. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.141661>.
- [13] P.A. Petroli, P.S.S. Camargo, R.A. de Souza, H.M. Veit, Assessment of toxicity tests for photovoltaic panels: A review, *Curr Opin Green Sustain Chem* 47 (2024) 100885. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2024.100885>.
- [14] M. Aghaei, M. Imamzai, Y. Hanum, M. Thayoob, M. Forouzanfar, A Review on Comparison between Traditional Silicon Solar Cells and Thin-Film CdTe Solar Cells, in: *Proceedings of National Graduate Conference*, 2012: pp. 1–5.
- [15] A.G. Aberle, Thin-film solar cells, *Thin Solid Films* 517 (2009) 4706–4710. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.056>.
- [16] Z. Ngagoum Ndalloka, H. Vijayakumar Nair, S. Alpert, C. Schmid, Solar photovoltaic recycling strategies, *Solar Energy* 270 (2024) 112379. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2024.112379>.
- [17] X. Liang, X. Chen, Z. Li, G. Li, J. Chen, L. Yang, K. Shen, Y. Xu, Y. Mai, Effect of deposition pressure on the properties of magnetron sputtering-deposited Sb₂Se₃ thin-film solar cells, *Appl Phys A Mater Sci Process* 125 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-2677-7>.
- [18] G. Liang, X. Chen, R. Tang, Y. Liu, Y. Li, P. Luo, Z. Su, X. Zhang, P. Fan, S. Chen, Spark plasma sintering of Sb₂Se₃ sputtering target towards highly efficient thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 211 (2020) 110530. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110530>.

- [19] S. Messina, M.T.S. Nair, P.K. Nair, Antimony Selenide Absorber Thin Films in All-Chemically Deposited Solar Cells, *J Electrochem Soc* 156 (2009) H327. <https://doi.org/10.1149/1.3089358>.
- [20] A. Mavlonov, T. Razykov, F. Raziq, J. Gan, J. Chantana, Y. Kawano, T. Nishimura, H. Wei, A. Zakutayev, T. Minemoto, X. Zu, S. Li, L. Qiao, A review of Sb₂Se₃ photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells, *Solar Energy* 201 (2020) 227–246. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.03.009>.
- [21] Y. Zhou, M. Leng, Z. Xia, J. Zhong, H. Song, X. Liu, B. Yang, J. Zhang, J. Chen, K. Zhou, J. Han, Y. Cheng, J. Tang, Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells, *Adv Energy Mater* 4 (2014) 1301846. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301846>.
- [22] L. Wang, D.B. Li, K. Li, C. Chen, H.X. Deng, L. Gao, Y. Zhao, F. Jiang, L. Li, F. Huang, Y. He, H. Song, G. Niu, J. Tang, Stable 6%-efficient Sb₂Se₃ solar cells with a ZnO buffer layer, *Nat Energy* 2 (2017) 17046. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.46>.
- [23] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, G. Niu, J. Tang, Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency, *Nat Commun* 9 (2018) 2179. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04634-6>.
- [24] Z. Li, X. Liang, G. Li, H. Liu, H. Zhang, J. Guo, J. Chen, K. Shen, X. San, W. Yu, R.E.I. Schropp, Y. Mai, 9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells, *Nat Commun* 10 (2019) 2179. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-07903-6>.
- [25] L.L. Kazmerski, The 70th anniversary of the Bell Telephone Laboratories “Solar Battery” discovery, *Solar Compass* 10 (2024) 100073. <https://doi.org/10.1016/j.solcom.2024.100073>.
- [26] O.D., Ph.D. Donald C. Pitts, *The Electromagnetic Spectrum*, in: 1993.
- [27] K. Sridharan, *The Electromagnetic Spectrum*, in: *Spectral Methods in Transition Metal Complexes*, Elsevier, 2016: pp. 1–12. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809591-1.00001-3>.

- [28] P. Hersch, K. Zweibel, S. Energy Research Institute, Basic Photovoltaic Principles and Methods, Solar Energy Research Inst.(SERI), United States, 1982.
- [29] Z. Şen, Solar energy fundamentals and modeling techniques: Atmosphere, environment, climate change and renewable energy, Springer London, 2008. <https://doi.org/10.1007/978-1-84800-134-3>.
- [30] Atmospheric Effects – PVEducation, (n.d.). <https://www.pveducation.org/pvcdrom/properties-of-sunlight/atmospheric-effects> (accessed September 30, 2024).
- [31] M.J. Hossain, M. Sun, K.O. Davis, Photon management in silicon photovoltaic cells: A critical review, 267 (2024) 112715. <https://doi.org/10.6084/m9.figsh>.
- [32] M. Di Vece, Using nanoparticles as a bottom-up approach to increase solar cell efficiency, KONA Powder and Particle Journal 36 (2019) 72–87. <https://doi.org/10.14356/kona.2019005>.
- [33] S. Kumar Sharma, H. Im, R.M. Mehra, S.K. Sharma, D. Young Kim, Review on Se-and S-doped hydrogenated amorphous silicon thin films, Article in Indian Journal of Pure & Applied Physics 52 (2014) 293–313.
- [34] A. GOK, Reliability and Ecological Aspects of Photovoltaic Modules Edited by, 2020.
- [35] M.A. Green, E.D. Dunlop, M. Yoshita, N. Kopidakis, K. Bothe, G. Siefer, X. Hao, Solar cell efficiency tables (Version 63), Progress in Photovoltaics: Research and Applications 32 (2024) 3–13. <https://doi.org/10.1002/pip.3750>.
- [36] C. Yuan, X. Jin, G. Jiang, W. Liu, C. Zhu, Sb₂Se₃ solar cells prepared with selenized dc-sputtered metallic precursors, Journal of Materials Science: Materials in Electronics 27 (2016) 8906–8910. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4917-3>.
- [37] C.H. Huang, W.J. Chuang, C.P. Lin, Y.L. Jan, Y.C. Shih, Deposition technologies of high-efficiency cigs solar cells: Development of two-step

- and co-evaporation processes, *Crystals (Basel)* 8 (2018) 296. <https://doi.org/10.3390/cryst8070296>.
- [38] J. Il Kwak, T.Y. Lee, Y.J. An, Assessing the potential toxicity of hazardous material released from Pb-based perovskite solar cells to crop plants, *J Clean Prod* 423 (2023) 138856. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138856>.
- [39] M. Wright, A. Uddin, Organic-inorganic hybrid solar cells: A comparative review, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 107 (2012) 87–111. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2012.07.006>.
- [40] L. Qiu, D. Mei, W.H. Chen, Y. Yuan, L. Song, L. Chen, B. Bai, P. Du, J. Xiong, Organic-inorganic hybrid electron transport layer of PVP-doped SnO₂ for high-efficiency stable perovskite solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 248 (2022) 112032. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2022.112032>.
- [41] G.G. Njema, J.K. Kibet, S.M. Ngari, A review of interface engineering characteristics for high performance perovskite solar cells, *Measurement: Energy* 2 (2024) 100005. <https://doi.org/10.1016/j.meane.2024.100005>.
- [42] S. Chattopadhyay, Y.F. Huang, Y.J. Jen, A. Ganguly, K.H. Chen, L.C. Chen, Anti-reflecting and photonic nanostructures, *Materials Science and Engineering R: Reports* 69 (2010) 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2010.04.001>.
- [43] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [44] J.A. Röhr, *Electron Transport in Solution Processed Antimony Sulphide Thin Films made from a Xanthate Precursor*, MRes thesis, 2014.
- [45] S. Bowden, K. Ghosh, C. Honsberg, Non PN junction solar cells using carrier selective contacts, in: *Physics, Simulation, and Photonic Engineering of Photovoltaic Devices II*, SPIE, 2013: p. 86200T. <https://doi.org/10.1117/12.2004259>.
- [46] pn-junction, (n.d.). <https://www.pveducation.org/pvcdrom/pn-junctions/pn-junction-diodes> (accessed September 30, 2024).
- [47] K. Li, R. Tang, C. Zhu, T. Chen, Critical Review on Crystal Orientation Engineering of Antimony Chalcogenide Thin Film for Solar Cell

Applications, Advanced Science 11 (2024).
<https://doi.org/10.1002/advs.202304963>.

- [48] Y. Zhao, S. Wang, C. Li, B. Che, X. Chen, H. Chen, R. Tang, X. Wang, G. Chen, T. Wang, J. Gong, T. Chen, X. Xiao, J. Li, Regulating deposition kinetics via a novel additive-assisted chemical bath deposition technology enables fabrication of 10.57%-efficiency Sb₂Se₃ solar cells, *Energy Environ Sci* 15 (2022) 5118–5128. <https://doi.org/10.1039/d2ee02261c>.
- [49] Krishna. Seshan, Handbook of thin-film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications, Noyes Publications/William Andrew Pub, 2002.
- [50] H. Fager, Growth and Characterization of Amorphous Multicomponent Nitride Thin Films, Linköping University Electronic Press, 2014. <https://doi.org/10.3384/diss.diva-106576>.
- [51] A.M. Menevşe, Amorf Silisyumun Alüminyum Ve Altın Etkileşimli Kristalleştirilmesi, Elektriksel Ve Soğurma Özelliklerinin İncelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2021.
- [52] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, in: 2007: pp. 1–40.
- [53] D. Piccinotti, Chalcogenide platforms for photonic metamaterials, Doctoral dissertation, University of Southampton, 2018.
- [54] Y. Zhou, L. Wang, S. Chen, S. Qin, X. Liu, J. Chen, D.J. Xue, M. Luo, Y. Cao, Y. Cheng, E.H. Sargent, J. Tang, Thin-film Sb₂Se₃ photovoltaics with oriented one-dimensional ribbons and benign grain boundaries, *Nat Photonics* 9 (2015) 409–415. <https://doi.org/10.1038/nphoton.2015.78>.
- [55] K. Zeng, D.J. Xue, J. Tang, Antimony selenide thin-film solar cells, *Semicond Sci Technol* 31 (2016) 063001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/6/063001>.
- [56] Metal Maden Fiyatları, Madencilik Bülteni (2024).
- [57] R. Venkatasubramanian, E. Siivola, T. Colpitts, B. O’quinn, Thin-film thermoelectric devices with high room-temperature figures of merit, *Nature* 413 (2001). www.nature.com.

- [58] H. Zhang, C.X. Liu, X.L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang, Topological insulators in Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Sb₂Te₃ with a single Dirac cone on the surface, *Nat Phys* 5 (2009) 438–442. <https://doi.org/10.1038/nphys1270>.
- [59] P.P. Kong, F. Sun, L.Y. Xing, J. Zhu, S.J. Zhang, W.M. Li, Q.Q. Liu, X.C. Wang, S.M. Feng, X.H. Yu, J.L. Zhu, R.C. Yu, W.G. Yang, G.Y. Shen, Y.S. Zhao, R. Ahuja, H.K. Mao, C.Q. Jin, Superconductivity in strong spin orbital coupling compound Sb₂Se₃, *Sci Rep* 4 (2014) 6679. <https://doi.org/10.1038/srep06679>.
- [60] T.M. Razykov, A. Bosio, K.M. Kouchkarov, R.R. Khurramov, M.S. Tivanov, D.S. Bayko, A. Romeo, N. Romeo, Effect of substrate temperature on structure, morphology and optical properties of Sb₂Se₃ thin films fabricated by chemical-molecular beam deposition method from Sb and Se precursors for solar cells, *Thin Solid Films* 791 (2024) 140218. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2024.140218>.
- [61] S.M. Govindharajulu, A.K. Jain, M. Piraviperumal, Tuning the crystalline orientation of quasi 1D anisotropic Sb₂Se₃ as a function of growth temperature for thin film photovoltaic applications, *J Alloys Compd* 980 (2024) 173588. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.173588>.