

**T.C.  
YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN SIÇRATMA YÖNTEMİ  
İLE ÜRETİLEN ZnO İNCE FİLMLERDE KATKI  
ELEMENTLERİNİN ETKİSİ**

**ÜMMÜ MUSTAFAOĞLU**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ  
METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
MALZEME PROGRAMI**

**DANIŞMAN  
PROF. DR. AHMET KARAASLAN**

**İSTANBUL, 2017**

**T.C.**  
**YILDIZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE  
ÜRETİLEN ZnO İNCE FİLMERDE KATKI ELEMENTLERİNİN ETKİSİ**

Ümmü MUSTAFAOĞLU tarafından hazırlanan tez çalışması 12.06.2017 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı'nda **YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

**Tez Danışman**

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

**Jüri Üyeleri**

Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN  
Yıldız Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Onuralp YÜCEL  
İstanbul Teknik Üniversitesi

Prof. Dr. Nilgün KUŞKONMAZ  
Yıldız Teknik Üniversitesi



Bu çalışma, Tübitak 1003 Öncelikli Alanlar Ar-Ge Projeleri Destekleme Programı'nın 113M953 numaralı projesi ile desteklenmiştir.

## ÖNSÖZ

---

Lisans ve lisansüstü öğrenimim boyunca derin tecrübeleri ve mesleki bilgisi ile desteğini benden esirgemeyen değerli hocam Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN'a teşekkürlerimi sunarım.

Tezimin deneysel çalışmalarında ve yazım aşamasında teknik bilgisinin yanında ilgisi ve gülyüzü ile her zaman yanımda olan sevgili hocam Dr. Nilüfer EVCİMEN DUYGULU'ya teşekkür ederim.

Tez çalışmam sırasında TÜBİTAK MAM laboratuvarlarının imkanlarını sunan, mesleki birikimi ve görüşleriyle bana yol gösterici olan sayın Doç. Dr. Alp Osman KODOLBAŞ'a ve Dr. Okan YILMAZ'a teşekkürü bir borç bilirim.

Teknik ve manevi açıdan her zaman destek olan güzel arkadaşım ve meslektaşım Birsen Handem ERGÜNHAN'a teşekkür ederim.

Harika bir aile oldukları için kendilerine her zaman minnettar olacağım; bugünlere gelmemde maddi ve manevi desteğini hiçbir zaman benden esirgemeyen, her durumda sabır ve anlayış gösteren sevgili babam Esat MUSTAFAOĞLU'na, canım annem Ürküş MUSTAFAOĞLU'na ve ablalarım Şengül TUNA ile Şeynur MUSTAFAOĞLU'na sonsuz teşekkür ederim.

Son olarak, her zaman ve her durumda yanımda olan nişanlım Esen ÖNDER'e teşekkür ederim.

Haziran, 2017

ÜmmüMUSTAFAOĞLU

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖNSÖZ.....	iv
İÇİNDEKİLER.....	v
SİMGE LİSTESİ.....	viii
ŞEKİL LİSTESİ.....	x
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ÖZET.....	xiv
ABSTRACT.....	xvi
BÖLÜM 1	
GİRİŞ.....	1
1.1    Literatür Özeti.....	1
1.2    Tezin Amacı.....	3
1.3    Hipotez.....	3
BÖLÜM 2	
SAYDAM İLETKEN OKSİT TABAKALAR.....	5
2.1    Saydam İletken Oksitlerin Uygulama Alanları.....	8
2.2    Saydam İletken Oksit Tabakalarda Kullanılan Malzeme Türleri.....	9
2.2.1    Çinko Oksit (ZnO).....	9
2.2.2    İndiyum Katkılı Kalay Oksit (ITO).....	11
2.2.3    Flor Katkılı Kalay Oksit (SnO <sub>2</sub> : F).....	12
2.3    Saydam İletken Oksit Tabakaların Üretim Yöntemleri ve İnce Film Büyütme Süreçleri.....	12
2.3.1    Fiziksel ve Kimyasal Buhar Biriktirme.....	13
2.3.2    Sol-Jel.....	14
2.3.3    Sprey Piroliz.....	15
2.3.4    Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği ile İnce Film Büyütme.....	15
2.3.4.1    Doğru Akım Sıçratma Tekniği (D.C).....	17
2.3.4.2    Radyo Frekansı ile Sıçratma Tekniği (R.F.).....	17

## BÖLÜM 3

ÇİNKO OKSİT FİLMER ve KATKI ELEMENTLERİNİN ETKİSİ.....	18
3.1 Alüminyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Al) İnce Filmler .....	18
3.2 Galyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Ga) İnce Filmler .....	19
3.3 İndiyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:In) İnce Filmler.....	19
3.4 Magnezyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Mg) İnce Filmler .....	20
3.5 İndiyum Katkılı Galyum Çinko Oksit (GaZnO: In ).....	20
3.6 Alüminyum Katkılı Magnezyum Çinko Oksit (MgZnO: Al ) .....	20
3.7 Film Büyütme Sonrası Yüzey İşlemleri .....	21
3.7.1 Isıl İşlem .....	21
3.7.2 Yüzey Pürüzlendirme .....	21
3.7.2.1 Kimyasal Yüzey Pürüzlendirme .....	22

## BÖLÜM 4

FOTOVOLTAİK SİSTEMLER ve GÜNEŞ PİLLERİ.....	25
4.1 Güneş Pillerinin Yapısı ve Çalışma Prensibi .....	25
4.2 Güneş Hücresi Çeşitleri.....	30
4.2.1 Kristal Silisyum Güneş Hücreleri.....	31
4.2.2 İnce Film Güneş Hücreleri .....	32
4.2.3 Amorf Silisyum Güneş Hücreleri.....	32
4.2.4 Kristal yapılı-Mikromorf Fotovoltaik Hücreler .....	33
4.2.5 İnce Katmanlı Heteroeklem Güneş Pilleri ( HIT ) .....	34

## BÖLÜM 5

DENEYSEL ÇALIŞMALAR.....	36
5.1 Saydam İletken Oksit Filmlerin Büyütülmesi.....	36
5.2 Cam Temizleme Prosesi.....	38
5.3 Kimyasal Pürüzlendirme .....	38
5.3.1 ZnO:Al Filmlerin NH <sub>4</sub> Cl ile Pürüzlendirilmesi .....	39
5.3.2 ZnO:Al Filmlerin HCl ile Pürüzlendirilmesi.....	40
5.3.3 ZnO:Ga Filmlerin Pürüzlendirilmesi.....	41
5.4 Fotovoltaik Uygulamalar .....	42
5.5 Analiz Yöntemleri .....	42
5.5.1 Yüzey Direnci Ölçümü (Dört Uçlu Ölçüm Probu) .....	42
5.5.2 Film Kalınlığı ve Yüzey Yapısının İncelenmesi .....	43
5.5.3 Optik Geçirgenlik ve Pusluluk Analizi .....	43
5.5.4 Tane Boyutu Hesabı ve X ışını Difraksiyonu (XRD) .....	45
5.5.5 Başarım Ölçütü Değeri Hesaplama .....	45
5.5.6 Güneş Pili Karakterizasyonu .....	46

## BÖLÜM 6

SONUÇ ve ÖNERİLER.....	49
6.1 NH <sub>4</sub> Cl ile Yüzey Aşındırma Süresinin ZnO:Al Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkisi.....	49
6.2 HCl ile Yüzey Aşındırma Süresinin ZnO:Al İnce Filmler Üzerindeki Etkileri.....	55
6.3 ZnO:Ga Film Özelliklerine HCl ile Aşındırma Süresinin Etkisi .....	61
6.4 ZnO:Ga Film Özelliklerine HF ile Aşındırma Süresinin Etkisi.....	70
6.5 ZnO:Ga Film Özelliklerine NH <sub>4</sub> Cl ile Aşındırma Süresinin Etkisi .....	76
6.6 ZnO:Ga Film Özelliklerine % %0,1'lik HCl ve HNO <sub>3</sub> ile Uygulanan Aşındırmanın Etkisi .....	85
6.7 Fotovoltaik Uygulamaların Geliştirilmesi.....	93
BÖLÜM 7.....	96
GENEL SONUÇLAR.....	96
KAYNAKLAR .....	101

## SİMGE LİSTESİ

---

Al	Alüminyum
°C	Santigrad Derece
Cd	Kadmiyum
CdTe	Kadmiyum Tellür
cm	10 <sup>-2</sup> m
eV	Elektrovolt
Ga	Galyum
HCl	Hidrokorik Asit
HF	Hidroflorik Asit
In	İndiyum
m	metre
Mg	Magnezyum
NH <sub>4</sub> Cl	Amonyum Klorür
nm	Nanometre
Pa	Pascal
Sn	Kalay
Si	Silisyum
SnO <sub>2</sub>	Kalay Oksit
scm	Dakikadaki Stadart Kübik Santimetre
V	Volt
Zn	Çinko
ZnO	Çinko Oksit
ZnO:Al	Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
ZnO:Ga	Galyum Katkılı Çinko Oksit
μ	Mikron

## KISALTMA LİSTESİ

---

AFM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
a-Si: H	Hidrojen ile Katkılandırılmış Silisyum
AZO	Alüminyum Katkılı Çinko Oksit
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Selenid
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
D.C	Doğru Akım
GZO	Galyum Katkılı Çinko Oksit
HIT	İnce Katmanlı Heteroeklem Güneş Pili
IPA	İzopropil Alkol
ITO	İndiyum Katkılı Kalay Oksit
R.f	Radyo Frekansı
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SiO	Saydam İletken Oksit
$\mu$ c-Si: H	Hidrojen ile Katkılandırılmış Mikrokristal Silisyum
UV	Ultraviyole
UV-VIS	Optik Geçirim Spektrometresi

## ŞEKİL LİSTESİ

	Sayfa
Şekil 2.1 Zincite minerali [79].....	9
Şekil 2.2 Çinko oksitin würtzite yapısı [27] .....	10
Şekil 2.3 Fiziksel buhar biriktirme [80].....	13
Şekil 2.4 Kimyasal buhar biriktirme işlemi [46] .....	14
Şekil 2.5 Sol-Jel yöntemi [47] .....	14
Şekil 2.6 Sprey piroliz yöntemi [48].....	15
Şekil 2.7 Fiziksel sıçratma mekanizması [9] .....	16
Şekil 4.1 Üç farklı malzeme için iletkenlik bandı [13].....	25
Şekil 4.2 n -tipi yarı iletken madde [29] .....	27
Şekil 4.3 p-tipi yarı iletken madde [29] .....	28
Şekil 4.4 p ve n eklem bölgesinde elektrik alan oluşumu [30].....	28
Şekil 4.5 Güneş pili bileşenleri [9] .....	30
Şekil 4.6 Fotovoltaik hücre çeşitleri .....	31
Şekil 4.7 Kristal silisyum güneş hücresi [81] .....	32
Şekil 4.8 Amorf silisyum güneş hücresi [17] .....	33
Şekil 4.9 Mikromorf fotovoltaik hücre yapısı .....	34
Şekil 4.10 ITO kullanılarak elde edilmiş HIT güneş pili yapısı [17] .....	35
Şekil 5.1 Manyetik alanda sıçratma sistemi.....	37
Şekil 5.2 Cam temizliğinde uygulanan işlem şeması .....	38
Şekil 5.3 Pürüzlendirme işlemi .....	39
Şekil 5.4 ZnO:Al filmlerin NH <sub>4</sub> Cl ile yüzey pürüzlendirme işlemi .....	40
Şekil 5.5 ZnO:Al ince filmlerin HCl ile kimyasal aşındırma işlemi .....	41
Şekil 5.6 Dört uçlu ölçüm probu.....	42
Şekil 5.7 Ultraviyolete visible spektroskop .....	44
Şekil 5.8 Pusluluk ölçüm cihazı.....	44
Şekil 5.9 X ışınlarının atomlar arası düzlemde kırını [42] .....	45
Şekil 5.10 İdeal I-V Eğrisi .....	46
Şekil 5.11 I-V Karakteristik ölçüm düzeneği şematik gösterimi.....	47
Şekil 5.12 I-V Karakteristik ölçüm düzeneği .....	48
Şekil 6.1 NH <sub>4</sub> Cl ile aşındırılan ZnO:Al filmlerin süre-kalınlık değişimi grafiği .....	50
Şekil 6.2 Farklı aşındırma sürelerinde NH <sub>4</sub> Cl ile pürüzlendirilen ZnO:Al yüzey SEM görüntüleri;(a) referans, (b) 5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk., (f) 25..51	
Şekil 6.3 Farklı aşındırma sürelerinde NH <sub>4</sub> Cl ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin yüzey pürüzlülük değişimi; (a) başlangıç, (b) 5 dk, (c) 10 dk, (d) 15 dk, (e)20 dk ve (f) 25 dk.....	52
Şekil 6.4 Farklı aşındırma sürelerinde NH <sub>4</sub> Cl ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin optik geçirgenlik değişimi .....	53

Şekil 6.5	Farklı aşındırma sürelerinde $\text{NH}_4\text{Cl}$ ile pürüzlendirilen $\text{ZnO}:\text{Al}$ filmlerin pusluluk değişimi .....	54
Şekil 6.6	Farklı sürelerde $\text{HCl}$ ile pürüzlendirilen $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin kesit görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s. ....	56
Şekil 6.7	Farklı sürelerde $\text{HCl}$ ile pürüzlendirilen $\text{ZnO}:\text{Al}$ filmlerin yüzey görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s. ....	57
Şekil 6.8	Farklı sürelerde $\text{HCl}$ ile pürüzlendirilen filmlerin $\text{ZnO}:\text{Al}$ filmlerin AFM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s.....	59
Şekil 6.9	Farklı sürelerde $\text{HCl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Al}$ filmlerin optik geçirgenlik grafiği .....	60
Şekil 6.10	Farklı sürelerde $\text{HCl}$ ile pürüzlendirilmiş $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin kesit görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s., (f) 15 s., (g) 20 s., (h) 30 s. ....	63
Şekil 6.11	Farklı sürelerde $\text{HCl}$ ile pürüzlendirilmiş $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin yüzey görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10 s., (f) 15 s., (g) 20 s., (h) 30 s. ....	65
Şekil 6.13	Farklı sürelerde $\text{HCl}$ ile pürüzlendirilmiş $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin AFM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s., (f) 15s., (g) 20 s., (h) 30 s. ....	67
Şekil 6.14	Farklı sürelerde %0,1'lik $\text{HCl}$ ile aşındırılmış olan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin ortalama optik geçirgenlik grafiği .....	68
Şekil 6.15	$\text{HCl}$ ile farklı sürelerde aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin pusluluk değişimi....	69
Şekil 6.16	$\text{HF}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin süreye bağlı % kalınlık değişimleri ...	71
Şekil 6.17	Farklı sürelerde $\text{HF}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin kesit SEM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 15 s., (c) 30 s., (d) 45 s., (e) 60 s. ....	72
Şekil 6.18	Farklı sürelerde $\text{HF}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin yüzey SEM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 15 s., (c) 30 s., (d) 45 s., (e) 60 s. ....	73
Şekil 6.19	Farklı sürelerde $\text{HF}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin AFM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 15 s., (c) 30 s., (d) 45 s., (e) 60 s. ....	74
Şekil 6.20	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin süreye bağlı % kalınlık değişimleri .....	77
Şekil 6.21	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin yüzey SEM görüntüleri (a) başlangıç, (b)5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk. ve (f) 25 dk. ....	78
Şekil 6.22	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin kesit SEM görüntüleri (a) başlangıç, (b)5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk. ve (f) 25 dk.....	79
Şekil 6.23	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin AFM görüntüleri (a) başlangıç, (b)5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk. ve (f) 25 dk. ....	80
Şekil 6.24	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin ortalama optik geçirgenlik değişimi .....	82
Şekil 6.25	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin pusluluk değişimi.....	83
Şekil 6.26	$\text{NH}_4\text{Cl}$ ile aşındırılan $\text{ZnO}:\text{Ga}$ filmlerin yansıtıcılık değişimi.....	84
Şekil 6.35	$\text{HCl}$ çözeltisine farklı oranlarda $\text{HNO}_3$ eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda kalınlık ve öz direnç değişimi .....	86
Şekil 6.36	$\text{HCl}$ çözeltisine farklı oranlarda $\text{HNO}_3$ eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen kesit SEM görüntüleri: (a) başlangıç, (b) 2:1 oranında, (c) 3:1 oranında, (d) 4:1 oranında ve (e) 5:1 oranında.....	87
Şekil 6.37	$\text{HCl}$ çözeltisine farklı oranlarda $\text{HNO}_3$ eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen yüzey SEM görüntüleri: (a) başlangıç, (b) 2:1 oranında, (c) 3:1 oranında, (d) 4:1 oranında ve (e) 5:1 oranında.....	88

Şekil 6.38	HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO <sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen AFM görüntüleri: (a) başlangıç, (b) 5:1 oranında, (c) 4:1 oranında, (d) 3:1 oranında ve (e) 2:1 oranında .....	89
Şekil 6.39	HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO <sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen optik geçirgenlik değişimi grafiği .....	90
Şekil 6.40	HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO <sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen pisluluk değişimi grafiği.....	91
Şekil 6.41	Güneş Pili akım yoğunluğunu RMS yüzey pürüzlülüğü ile değişimi .....	94
Şekil 6.42	Güneş Pili açık devre geriliminin RMS yüzey pürüzlülüğü ile değişimi ....	94
Şekil 6.43	Referans ITO ve proje kapsamında geliştirilen ZnO:Ga filmler üzerinde büyütülmüş güneş pilinin ölçülen I/V eğrisi .....	95



## ÇİZELGE LİSTESİ

	Sayfa
Çizelge 1.1 ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin pürüzlendirilmesi.....	2
Çizelge 2.1 Yarıiletken SiO malzemeler ve katkıları [17].....	7
Çizelge 2.2 ZnO'nun fiziksel özellikleri [9,34,36].....	10
Çizelge 3.1 ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin pürüzlendirilmesi üzerine literatürde yapılan çalışmalar.....	24
Çizelge 6.1 ZnO:Al filmlerin NH <sub>4</sub> Cl ile aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası öz direnç değerleri, kalınlık ve direnç değişimi.....	49
Çizelge 6.2 ZnO:Al filmlerin NH <sub>4</sub> Cl ile aşındırma süresine bağlı olarak RMS, pisluluk, ortalama geçirgenlik ve başarıml ölçütü değerleri.....	55
Çizelge 6.3 ZnO:Al filmlerin %0.1 HCl çözeltisinde, aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası direnç değerleri.....	55
Çizelge 6.5 ZnO:Ga filmlerin HCl ile aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası direnç değerleri, kalınlık ve direnç değişimi.....	62
Çizelge 6.6 ZnO:Ga filmlerin %0,1 HCl çözeltisinde farklı sürelerde aşındırılması sonucunda ortalama geçirgenlik, pisluluk, ortalama pürüzlülük değeri ve başarıml ölçütü değerleri.....	69
Çizelge 6.7 ZnO:Ga filmlerin HF ile aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası öz direnç değerleri, kalınlık ve direnç değişimi.....	71
Çizelge 6.8 HF ile aşındırma süresine bağlı olarak ZnO:Ga filmlerin ortalama pürüzlülük, pisluluk, ortalama geçirgenlik ve başarıml ölçütü değerleri.....	76
Çizelge 6.9 ZnO:Ga filmlerin %0.5 NH <sub>4</sub> Cl çözeltisinde, aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası direnç ve kalınlık değerleri.....	77
Çizelge 6.10 NH <sub>4</sub> Cl ile farklı sürelerde aşındırılan filmlerin ortalama geçirgenlik ve pisluluk değerleri.....	81
Çizelge 6.11 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO <sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda değişen kalınlık ve öz direnç değerleri.....	85
Çizelge 6.12 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO <sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda değişen ortalama pürüzlülük, ortalama optik geçirgenlik ve pisluluk değerleri.....	91
Çizelge 6.13 Güneş pillerin büyütülmesinde kullanılan gazlar ve ince film tabaka kalınlıkları.....	94

## ÖZET

# SIÇRATMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLEN ZnO İNCE FİMLERİN PÜRÜZLENDİRİLMESİ, KATKI ELEMENTLERİNİN ETKİSİ ve FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR

Ümmü MUSTAFAOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı  
Yüksek Lisans Tezi

Tez Danışmanı: Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN

Saydam iletken oksit filmler (SİO), yüksek elektriksel iletkenlik ve optik özelliklere sahip fotovoltaiik malzemelerdir. Güneş pili, düz panel, dokunmatik ekran, kontrol paneli ve mimari uygulamalarda kullanılmaktadırlar. Yüksek optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenliklerinden dolayı fotovoltaiik uygulamalarda güneş pillerinin ön ve arka yüzey elektrodu olarak tercih edilmektedirler.

Saydam iletken oksitler arasında ZnO yüksek elektriksel ve optik özelliklerinin yanında, geniş bant aralığı, kolay bulunabilirlik, zehirli olmama gibi özellikleri sayesinde günümüzde SİO malzemesi olarak fazlasıyla tercih edilmektedir. ZnO kaplamalardan beklenen özelliklerin uzun vadede ve daha yüksek performanslarla sağlanabilmesi için katkı elementleri ilavesi yapılmaktadır. Çünkü kullanım alanı gün geçtikçe genişleyen ince filmlerden elde edilen performans oldukça önemli bir parametredir ve bu performans film üretim tekniği ve film büyütme sonrasında uygulanan işlemler ile doğrudan ilişkilidir. Bu nedenle ZnO filmlere Al ve Ga gibi element ilaveleri yapılmaktadır.

ZnO filmleri birçok biriktirme tekniğiyle elde etmek mümkündür. Bu tekniklerden birisi olan manyetik alanda sıçratma; işlem kolaylığı, enerji tasarrufu ve elde edilen sonuçlar bakımından oldukça avantajlı bir yöntemdir.

Fotovoltaiik uygulamalarda kullanılacak olan ZnO, ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmlerin optik geçirgenlik, ışık tuzaklama kabiliyeti ve ışık saçılımı gibi özellikleri ne kadar yüksek olursa kullandıkları fotovoltaiik sistemlerin verimi de o kadar artmaktadır. Ancak sıçratma sonrasında meydana gelen filmlerin yüzey yapıları pürüzsüz olduğu için ışık tuzaklama kabiliyetleri düşüktür. Bu nedenle, fotovoltaiik sistemlerde verim sağlanması

için film büyütme sonrasında yüzey pürüzlendirme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır.. Yüzey pürüzlendirme sonucunda daha kaba yüzeyler elde edilmektedir ve kabalaşmış film yüzeyindeki kırılma indisi farkı sayesinde ışık tuzaklama kabiliyeti artmaktadır.

Bu çalışmada, a-Si: H, a-Si: H katlı, a-Si: H/ $\mu$ c-Si: H gibi ince film kullanılan güneş pillerinde ihtiyaç duyulan uygun pürüzlülük, düşük özdirenç ve yüksek optik geçirgenlik gibi özelliklerin; film büyütme sonrasında uygulanan kimyasal yüzey pürüzlendirme işlemi ile karşılanabilmesi amaçlanmıştır.

Büyütülen ve pürüzlendirilen ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin özelleiklerinin tayini için çeşitli karakterizasyon yöntemleri kullanılmıştır. Filmlerin özdirenç ölçümleri için dört uçlu prob kullanılmıştır. Yüzey pürüzlülükleri atomic kuvvet mikroskobu (AFM) ile elde edilirken, kalınlık değerleri taramalı electron mikroskobu (SEM) yardımıyla ölçülmüştür. Optik geçirgenlik tayini için spektrofotometre (UV-VIS) kullanılmıştır. Pürüzlendirme sonucunda elde edilen filmlerin verimlilikleri, optik geçirim değerinin özdirenç oranı ile elde edilen başarımla ölçütü değeriyle hesaplanmıştır.

Yüzey pürüzlendirme deneyleri sonucunda ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin özdirenç değerleri  $10^{-3}\Omega.cm$  mertebesinde ölçülmüştür.  $NH_4Cl$  ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin optik geçirim değerleri ortalama %83 ve yüzey pürüzlülüğü ortalama (RMS) 18 nm'dir. HCl ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin ise geçirgenlik ve pürüzlülük değerleri ortalama %84 ve 9 nm'dir.

ZnO:Ga filmlerin HCl ile pürüzlendirilmesi sonucunda filmlerin RMS değerleri ortalaması 24 nm ve optik geçirim değerleri ortalaması %84 olarak hesaplanmıştır. HF ile pürüzlendirme sonucunda ise ortalama RMS değeri 10,68 nm ve ortalama optik geçirgenlik değeri artışı %24 olarak ölçülmüştür.

ZnO:Ga filmlerde pürüzlendirme etkisini arttırmak amacıyla %0,1'lik HCl çözeltisine HCl/ $HNO_3$  oranı 5:1, 4:1, 3:1 ve 2:1 olacak şekilde  $HNO_3$  ilavesi yapılmış ve filmler 15 saniye boyunca aşındırılmıştır. Elde edilen sonuçlar doğrultusunda HCl/ $HNO_3$  oranı 5:1, 4:1, 3:1 ve 2:1 olan çözeltilerde özdirenç değerleri sırasıyla  $26,96 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ,  $24,50 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ,  $24,72 \times 10^{-4} \Omega.cm$ ,  $15,56 \times 10^{-4} \Omega.cm$  ve ortalama pürüzlülük değerleri 7,6 nm, 32,16 nm, 17,92nm ve 23,56 nm olarak ölçülmüştür. En yüksek pürüzlülük değeri 32,16 nm olarak elde edilen, 4:1 oranındaki HCl ve  $HNO_3$  ile hazırlanan çözelti ile pürüzlendirilen ZnO:Ga film, fotovoltaik uygulamaya aktarılmıştır.

**Anahtar Kelimeler:** Saydam İletken Oksit ( $SiO_2$ ), Alüminyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Al), Galyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Ga), Kimyasal Yüzey Pürüzlendirme, Optik Geçirgenlik, Işık Tuzaklama, Manyetik Alanda Radyo Frekansı İle Sıçratma.

**ETCHING OF THE THIN FILMS PRODUCED WITH  
SPUTTERING METHOD, EFFECTS OF THE DOPPING  
ELEMENTS AND PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS**

Ümmü MUSTAFAOĞLU

Department of Metallurgical and Materials Engineering  
MSc. Thesis

Adviser: Prof. Dr. Ahmet KARAASLAN

Transparent conductive oxide films (TCO) are photovoltaic materials with high electrical conductivity and optical properties. They are used in solar cell, flat panel, touch screen, control panel and architectural applications. Due to their high optical transparency and electrical conductivity, solar batteries are preferred as front and back surfaces in photovoltaic applications.

Among the transparent conductive oxides, ZnO is highly preferred as TCO material due to its high electrical and optical properties as well as wide band gap, easy availability and non-toxicity properties. Doping elements are added in order to achieve the expected properties of ZnO coatings over long spans and higher performances. Because, the performance obtained from thin films that are used day by day is a very important parameter. This performance is directly related to the film production technique and the processes applied after the film enlargement. For this reason, element attachments such as Al and Ga are made in ZnO films.

ZnO films can be obtained with many deposition techniques. One of these techniques, the magnetron sputtering; is a very advantageous method in terms of process simplicity, energy saving and the results obtained.

The higher the properties of ZnO, ZnO: Al and ZnO: Ga thin films to be used in photovoltaic applications such as optical transparency, light trapping ability and light scattering, the higher the utilization of the photovoltaic systems they use. However, the films that come out after sputtering have a poor light trapping ability because the surface structures are smooth.

For this reason, surface roughening processes are required after film magnification in order to obtain efficiency in photovoltaic systems. Surface roughening results in rough surfaces and increased light trapping capability due to the refractive index difference on the roughened film surface.

In this study, properties such as a-Si: H, a-Si: H-layer, a-Si: H /  $\mu\text{c-Si: H}$  thin film solar cell with appropriate roughness, low resistivity and high optical transparency required; It is aimed to be able to cope with the chemical surface roughening applied after film deposition. Various characterization methods have been used to characterize the deposited and roughened ZnO: Al and ZnO: Ga films. Four-terminal probes were used for resistivity measurements of films. Surface roughness was obtained by atomic force microscopy (AFM), while thickness values were measured by scanning electron microscopy (SEM). Spectrophotometer (UV-VIS) was used for optical permeability determination. The efficiency of the films obtained as a result of the roughening is calculated by the value of the performance criterion obtained by the proportion of the optical transmission value.

As a result of the surface roughening tests, the resistivity values of ZnO: Al and ZnO: Ga films were measured in the order of  $\times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$ . The optical transparency of  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -roughened ZnO: Al films averages 83% and the surface roughness average (RMS) is 18 nm. The transmittance and roughness values of HCl-roughened ZnO: Al films are 84% and 9 nm on average.

As a result of the roughening of the ZnO: Ga films with HCl, the RMS values of the films were calculated to be 24 nm and the optical transmittance values averaged 84%. With HF roughening the average RMS value was measured to be 10.68 nm and the average optical transmittance value increase to be 24%.

**Keywords:** Transparent Conducting Oxide (SiO), Aluminum Doped Zinc Oxide (ZnO: Al), Gallium Doped Zinc Oxide (ZnO: Ga), Chemical Surface Roughness, Optical Permeability, Light Shielding, Magnetic Field Spattering with Radio Frequency,

#### 1.1 Literatür Özeti

Gelişen teknoloji ile dünyada ihtiyaç duyulan enerji miktarı gün geçtikçe artmaktadır. Enerji kaynakları ise tükenmekte veya doğaya zarar vermektedir. Bu nedenle, doğaya zararsız olan yeni enerji kaynaklarına yönelim söz konusudur. Güneş, doğaya zararsız ve tükenmeyen ısı ve ışık kaynağıdır. Bununla beraber, güneş pilleri sayesinde alternatif bir enerji kaynağı haline gelmiştir. İlerleyen zamanlarda güneş pillerinin yaygın bir kullanım alanına sahip olması beklenmektedir [1,2].

Güneş pillerinde enerji, yapı üzerine gelen güneş ışınlarının soğurulması ile elektron taşınımı sonucunda meydana gelen elektriksel iletim ile elde edilmektedir. Buradaki elektron taşınımının sürekli ve verimli bir şekilde sağlanması gerekir. Güneş pillerinden yüksek verim elde edebilmek için pillerde kullanılacak olan saydam iletken oksit tabakalara büyük ihtiyaç duyulmaktadır.

Saydam iletken oksit (SİO) tabakalar, elektrik iletkenliği ve optik geçirgenliği yüksek olan fotovoltaik malzemelerdir ve bu özelliklerinden dolayı güneş pili ve ekran uygulamalarında, transistörlerde kullanılmaktadır. SİO tabakalar genellikle spreysel piroliz, sol-jel, kimyasal veya fiziksel buhar biriktirme, lazer kaplama ve sıçratma gibi ince film teknolojileri ile büyütülmektedir [3, 4, 5, 6, 7]. SİO filmleri saydam veya saydam olmayan yüzeylerde büyütme mümkündür. Fotovoltaik uygulamalar için genellikle cam gibi saydam yüzeyler tercih edilmektedir.

Saydam iletken oksitler arasında ZnO ve katkılanmış ZnO, yüksek elektriksel ve optik özelliklerinin yanında, geniş bant aralığı, kolay bulunabilirlik, zehirli olmama gibi özellikleri sayesinde günümüzde SİO malzemesi olarak fazlasıyla tercih edilmektedir[8]. Çinko oksit, yapısal olarak n-tipi yarıiletkenidir ve yüksek iletkenliğin kaynağı, yapısındaki oksijen boşlukları ve metal iyonları sayesinde artan taşıyıcı seviyesidir.

Bununla beraber ZnO'ya ilave edilen katkı elementleri, elektriksel özellikleri iyileştirici rol oynamaktadır [9,10]. ZnO filmlerde katkı malzemesi olarak Al, Ga, Mg, In elementleri ayrı ayrı veya birlikte kullanılabilir.

Bu filmlerin ışık tuzaklama kabiliyetini artırmak için ıslak veya kuru yöntemlerle pürüzlendirme işlemi yapılmaktadır. Kolay kontrol edilebilir ve düşük maliyetli olmasından dolayı kimyasal pürüzlendirme işlemi çok fazla tercih edilmektedir. Çizelge 1.1'de alüminyum katkılı çinko oksit ve galyum katkılı çinko oksit (ZnO:Al ve ZnO:Ga) filmlerin kimyasal olarak pürüzlendirilmesi üzerine yapılan çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 1.1 ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin pürüzlendirilmesi

Yöntem	Altık Malzemesi	Hedef Malzeme	Pürüzlendirme İşlemi	Referans
Radyo Frekansı ile sıçratma, Doğru Akım	Cam altık	ZnO: Al	%0,5 HCl Süre 15 s	[11]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Corning camı	ZnO: Al	%0,5 HCl Süre: 40 s + %2 NH <sub>4</sub> Cl Süre: 4 – 25 dk	[12]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altık	ZnO: Al	%5 NH <sub>4</sub> Cl	[13]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altık	ZnO: Al,	%0,5 HCl Süre: 5-40 s	[14]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altık	ZnO: Al	%0,5 HCl Süre: 10, 20 ve 30 s	[15]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altık	ZnO: Ga	%0,5 HCl	[16]

Kimyasal pürüzlendirme işlemi sonrasında filmlerin artan ortalama pürüzlülük değerine bağlı olarak ışık tuzaklama kabiliyeti de artmaktadır. Artan ışık tuzaklama kabiliyeti sayesinde, ince filmlerin kullanıldığı güneş pili uygulamalarında elde edilen verim, artış göstermektedir.

## 1.2 Tezin Amacı

Bu çalışmanın temel amacı, a-Si: H, a-Si: H/ $\mu$ c-Si: H, CdTe, CIGS vb. ince film kullanılan güneş pillerinde ihtiyaç duyulan uygun pürüzlülük, düşük özdirenç ve yüksek optik geçirgenlik gibi özelliklerin; yeni nesil saydam iletken oksit ince film tabakaların düz camlar üzerinde büyütülmesi sonrasında uygulanan işlemler ile karşılanabilmesini sağlamaktır.

Bu amaçla, fiziksel ve kimyasal özelliklerinden dolayı son zamanlarda fotovoltaik sistemlerde kullanımı artmaya başlayan alüminyum katkılı çinko oksit (ZnO:Al, AZO) ve galyum katkılı çinko oksit (ZnO:Ga, GZO) filmler kullanılmıştır. Radyo frekansı ile manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak düz camlar üzerine büyütülmüş olan ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmlerin yüzey özellikleri kimyasal pürüzlendirme yöntemi kullanılarak iyileştirilmiştir.

Katkılandırılmış çinko oksit ince film tabakalar üzerinde yüzey pürüzlendirme işleminin etkisini incelemek için optimum parametrelerde büyütülen ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmler %0.5'lik  $\text{NH}_4\text{C}$ , %0,1'lik HCl ve %0,1'lik HF çözeltilerinde farklı süre aralıklarında aşındırılmıştır

Filmlerin elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini belirlemek için dört uçlu ölçüm probu, optik geçirim spektrometresi (UV-VIS), taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve atomik güç mikroskobu (AFM) kullanılmıştır. Filmlerin ayrıca bant aralığı ve fotovoltaik uygulamalar için başarımın ölçütü olan değerleri hesaplanmıştır.

## 1.3 Hipotez

İnce filmler son yıllarda yapılan araştırmalar arasında büyük bir ivme kazanmıştır. Çünkü yüzeylerde nanometre mertebesinde büyütülen filmler, kullanılacakları araçların optik ve elektriksel özelliklerini geliştirmektedir. Bu nedenle ince filmlerin fotovoltaik uygulamalarda kullanımı yaygınlaşmaktadır. Saydam iletken oksitler arasından ZnO, optik ve elektronik özelliklerinin çok iyi olması, doğada kolay bulunması ve zehirli olmamasından dolayı günümüzde SiO malzemesi olarak tercih edilmektedir. ZnO ince filmler, büyütme sonrasında iyi infiltrasyon sağladığı, ışık tuzaklama ve saçılımı fonksiyonlarına sahip olduğu için özellikle silisyum esaslı güneş pillerinde ön yüzey elektrodu olarak kullanılmaktadır. Bununla beraber, Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan ZnO, ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmlerin optik geçirgenlik, ışık tuzaklama kabiliyeti ve ışık saçılımı gibi özellikleri ne kadar yüksek olursa kullandıkları

fotovoltaik sistemlerin verimi de o kadar artmaktadır. Ancak sıçratma sonrasında meydana gelen filmlerin yüzey yapıları pürüzsüz olduğu için ışık tuzaklama kabiliyeti de düşüktür. Bu nedenle, fotovoltaik sistemlerde verim sağlanması için film büyütme sonrasında yüzey pürüzlendirme işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Yüzey pürüzlendirme sonucunda daha kaba yüzeyler elde edilmektedir. ZnO ince filmleri, üretim tekniği ve koşullarındaki farklılıklar, yüksek hacimli malzemelere kıyasla filmlerin özelliklerini fazlaca etkilemektedir. Ortaya çıkan özellikler, bu saydam iletken oksit ince film tabakalara, diğer malzemelere göre üstünlükler kazandırmakta ve yeni çalışmaların önünü açmaktadır.

ZnO filmlerin üretiminde sıçratma yöntemi kolay kontrol edilebilirliği (işlem basıncı, gaz karışımı oranları, gaz akış hızı, güç, katot-altlık mesafesi vb.) ve elde edilen optik ve elektriksel özellikler açısından tercih edilmektedir. Sıçratma yöntemi ile fotovoltaik uygulamalarda kullanılan yeni nesil ZnO, ZnO:Al ve ZnO:Ga saydam iletken oksitler, yüksek üniformlukta ve homojenlikte büyütülebilmektedir. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan ZnO, ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmlerin optik ışık tuzaklama kabiliyeti gibi özellikleri ne kadar yüksek olursa kullanıldıkları fotovoltaik sistemlerin verimi de o kadar artmaktadır. Ancak sıçratma sonrasında meydana gelen filmlerin yüzeyleri oldukça pürüzsüz olduğu için yüksek optik geçirgenlik ve düşük öz direnç değerine sahip filmlerin ışık tuzaklama kabiliyeti de düşüktür. Bu nedenle, fotovoltaik sistemlerde verim sağlanması için film büyütme sonrasında yüzey işlemlerine ihtiyaç duyulmaktadır. Filmlerin ışık yakalama ve tutma yetenekleri yüzey pürüzlendirme işlemi ile artırılmaktadır. Yüzey pürüzlendirme sonucunda daha kaba yüzeyler elde edilmektedir..

Bu çalışmada, r.f. gücü ile manyetik alanda sıçratma yöntemi ile en uygun parametrelerde büyütülmüş olan ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmlerin yüzey özellikleri, pratik ve ekonomik bir yöntem olan kimyasal pürüzlendirme ile geliştirilecektir. Böylece fotovoltaik uygulamalar için yüksek verimde saydam iletken oksit tabakalar üretilebilecektir. Filmlerin optik geçirgenlik, elektriksel iletkenlik ve yüzey pürüzlülüğü özelliklerinin belirlenebilmesi için ultraviyole- visible spektrometre, dört uçlu ölçüm probu, taramalı elektron mikroskobu ve atomik kuvvet mikroskobu kullanılacak ve pürüzlendirme öncesi ve sonrasında deneyler yapılarak meydana gelen değişimler belirlenecektir.

### SAYDAM İLETKEN OKSİT TABAKALAR

Saydam iletken oksitler (SİO), görünür bölgede yüksek geçirgenliğe ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan yarıiletken malzeme sınıfıdır [6,17,18,19]. Kalınlıkları 10 nm ile 1µm arasında değişmektedir. SİO filmler saydam veya saydam olmayan malzemeler üzerinde büyütülebilmektedir.

Metaller gibi düşük elektrik direncine sahip olmalarının yanında, Güneş radyasyonunu yansıtma ve emme özelliği gösterirler [17,44]. Görünür bölgede sahip oldukları yüksek geçirgenlik, fotovoltaik uygulamalarda Güneş'ten Dünya atmosferine gelen ışıklardan faydalanma kabiliyetini artırırken, düşük elektriksel özdirenci sayesinde ise üzerinden geçebilecek akım miktarını pozitif yönde etkilemektedir. Ayrıca kızılötesi ışık için yüksek yansıtıcıdır [27]. En yaygın kullanım alanları; fotovoltaik uygulamalar, ekranlar, e-cam ve esnek elektronik uygulamalarıdır [17,20]. Fotovoltaik uygulamalardan silikon, heteroeklem ve polimer güneş pillerinde kullanılırlar [6,17,21-23].

Saydam iletken oksit tabakalar, ikili veya üçlü bileşik halinde kullanılırlar ve içerik olarak, en az bir metalik element barındırırlar [20]. Bunun nedeni, saf oksitlerin elektriksel ve optik açıdan beklenen özellikleri tek başına sağlayamamasıdır. Metalik element ilavesi ile optik ve elektriksel özellikler geliştirilmektedir. Elektrot olarak kullanılan saydam iletken oksitler, amorf veya çok kristalli yapıda bulunurlar. 10-3 Ω.cm veya daha düşük değerlerde elektriksel direnç gösterirken, görünür bölgede ortalama geçirgenlikleri %80'in üzerindedir [17,24-26]. Bununla beraber, saydam iletken oksitlerin bant aralık enerjileri 3 eV'nin üzerindedir ve bozunmuş [27] n-tipi veya p-tipi yarıiletken davranışı gösterirler.

Kullanım alanına göre SİO malzemelerden beklenen bazı özellikler aşağıdaki gibidir:

- Düşük elektriksel özdirenç,
- Yüksek optik geçirgenlik,

- Kimyasal açıdan kararlı olma,
- Işık tutma ve saçılma kabiliyeti için pürüzlendirilebilme,
- Zehirli olmama,
- Yüksek taşıyıcı mobilitesi,
- Düşük maliyet [16,17].

Saydam iletken oksit ince filmler için yapılan araştırmalar genellikle metal oksitlerin kullanıldığı n-tipi yarıiletkenler üzerinde odaklanmıştır. Çizelge 2.1'de . Zn, Sn, In, Ga ve Cd ince film saydam elektrotlar için en yaygın SiO malzemeleri listelenmiştir. [N, 45, 50].



Çizelge 2.1 Yarıiletken SiO malzemeler ve katkıları [17]

Malzeme	Katkı Elementi-Bileşiği
SnO <sub>2</sub>	Sb, F, Nb, As, Ta
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sb, F, Nb, As, G, Mo, Ti, Zr, Hf
ZnO	Al, Ga, In, Y, Sc, F, Si, G, Ti, Zr, Hf
CdO	In, Sn
ZnO- SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , ZnSnO <sub>3</sub>
ZnO- In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub> , Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - SnO <sub>2</sub>	In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-SnO <sub>2</sub>	Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub> , CdSnO <sub>3</sub>
CdO- In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
GaInO <sub>3</sub> , (Ga, In) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sn, Ge
CdSb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	Y
ZnO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	Zn <sub>2</sub> In <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -In <sub>4</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>12</sub>
CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	CdIn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -Cd <sub>2</sub> SnO <sub>4</sub>
ZnO-CdO-In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SnO <sub>2</sub>	

Saydam iletken oksit malzemelerde mevcut olan kimyasal ve elektronik çeşitlilik, kullanılabilir katkı elementlerinin fazlalığından kaynaklanmaktadır. Bu durum, SiO malzemeleri, yapılacak araştırmalar ve uygulamalar için oldukça heyecan verici hale getirmektedir.

## 2.1 Saydam İletken Oksitlerin Uygulama Alanları

Endüstride SİO malzemelerin kullanımı, fotovoltaik uygulamalar, düz panel ekranlar ve mimari pencereler üzerinde yoğunlaşmıştır. Düşük emisyonu sahip camlar, son zamanlarda SİO malzemelerin en çok tercih edildiği alan olarak kabul edilse de fotovoltaik uygulamalardan özellikle amorf silisyum güneş pillerinde ön ve arka elektrot olarak kullanılması üzerinde yapılan çalışmalar hız kazanmıştır. Ayrıca SİO malzemeler, araçların ön ve arka camlarında ve dokunmatik ekran uygulamalarında sıkça kullanılmaktadır.

Düz Panel Ekran Uygulamaları:

Saydam iletken oksitlerin düz panel uygulamaları, kullanım alanı ve kullanılan malzeme çeşidi açısından oldukça geniştir. Bununla beraber, yüzey özelliklerini arttırmak için pürüzlendirilme kabiliyetine ihtiyaç duyulmaktadır. Saydam iletken oksitlerde, günümüze kadar İndiyum katkılı Kalay Oksit (ITO) yaygın olarak kullanılmış olsa da, pürüzlendirilme kabiliyeti ve düşük maliyeti açısından Çinko Oksit (ZnO) kaplamalar ITO'nun yerini almaya başlamıştır.

Mimari Uygulamalar:

Saydam iletken oksitler, enerji verimliliğini arttırmak amacıyla bina penceresi olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Çünkü, serbest elektronlar, plazma dalga boyundan daha uzun dalga boyları için kızılötesi radyasyonu yansıtarak enerji tasarrufu sağlamaktadır. Mimari uygulamalar için genellikle, flor katkılı kalay oksit ( $\text{SnO}_2 \cdot \text{F}$ ) tercih edilmektedir [18,21].

Fotovoltaik Uygulamalar:

Fotovoltaik uygulamalarda saydam iletken oksitler, genellikle güneş pillerinin ön yüzey elektrodu olarak kullanılmaktadır. Ön yüzey elektrodu olarak kullanıldıklarında, elektriksel olarak düşük özdirenç ve görünür bölgede yüksek optik geçirgenliğe sahip olmaları gerekir. Ayrıca, kullanılan güneş pilinin veriminin yüksek olması için ışık tuzaklama kabiliyetlerinin de yüksek olması beklenmektedir. Işık tuzaklama kabiliyetinin artırılması için çeşitli yüzey pürüzlendirme teknikleri kullanılmaktadır. SİO malzemeleri, fotovoltaik uygulamalarda arka yüzey yansıtıcının parçası olarak da kullanabilmek mümkündür [9]. Günümüze kadar ITO malzemeler düşük sıcaklıklarda kolaylıkla

biriktirilebildiği için fotovoltaik uygulamalarda kullanılmış olsa da ZnO, ITO'ya göre daha avantajlı özelliklerinden dolayı daha çok tercih edilmeye başlanmıştır. Ayrıca, SiO malzemeleri, elektrokromik aynalar ve pencereler, buz çözme pencereleri, fırın pencereleri, statik dağılım ve dokunmatik panel kontrolleri, elektromanyetik ekranlama ve görünmez güvenlik devreleri olarak kullanabilmek mümkündür [18,21].

## 2.2 Saydam İletken Oksit Tabakalarda Kullanılan Malzeme Türleri

SiO tabakaların üretiminde çok çeşitli malzemeler kullanılabilmektedir. Günümüzde, endüstriyel uygulamalarda en çok flor katkılı kalay oksit ( $\text{SnO}_2: \text{F}$ ), indiyum katkılı kalay oksit (ITO) ile çinko oksit (ZnO) ve katkılandırılmış çinko oksit tercih edilmektedir. Fotovoltaik uygulamalarda ise yüksek optik geçirgenlik ve geniş bant aralığı ile beraber düşük elektriksel dirence sahip ince film tabakalara ihtiyaç duyulmaktadır [6,28]. Bu nedenle, kullanılacak malzemelerin yüzey özelliklerinin geliştirilebilir olması büyük önem taşımaktadır. Fotovoltaik uygulamalarda, yüzey özellikleri, kimyasal kararlılığı, düşük maliyeti ve zehirli olmayışından dolayı, ZnO ve katkılandırılmış ZnO ince filmler, iyi bir alternatif durumundadır.

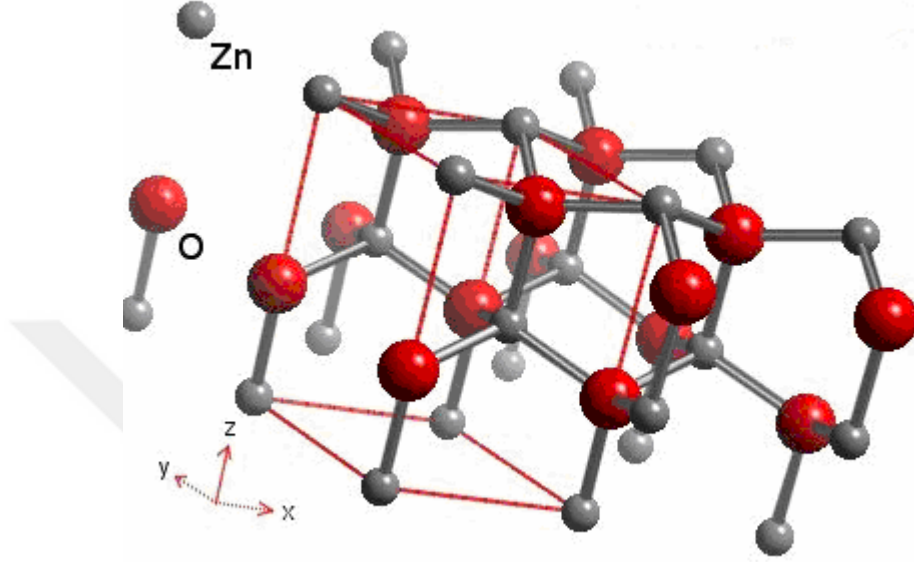
### 2.2.1 Çinko Oksit (ZnO)

Çinko oksit, II. ve VI. grup elementlerinden oluşan n-tipi bir yarıiletkenidir. Doğada, zincite minerali olarak ve hegzagonal würtzite yapısında bulunmaktadır [33]. Çinko oksit 1912 yılında keşfedilmiş olup, 1935 yılından itibaren üzerinde çalışmalar yapılmaktadır [34]. Şekil 2.1.1'de zincite minerali verilmiştir.



Şekil 2.1 Zincite minerali [79]

ZnO, oda sıcaklığında geniş bant aralığı ( $\sim 3,3$  eV) [8] , yüksek eksiton bağ enerjisine (60m eV) sahiptir. Bu nedenle çinko oksit kullanımında sıcaklığa duyulan ihtiyaç azalmaktadır [35]. Optik ve elektronik özelliklerinin çok iyi olması, doğada kolay bulunması ve zehirli olmamasından dolayı günümüzde SiO malzemesi olarak fazlasıyla tercih edilmektedir. Şekil 2.2’de ZnO’nun würtzite yapısı görülmektedir.



Şekil 2.2 Çinko oksitin würtzite yapısı [27]

Şekil 2.2’de görüldüğü gibi würtzite yapısındaki ZnO kutupsal olarak simetrik ve bu simetri sayesinde piezoelektrik özellik kazanmaktadır. Ayrıca, würtzite yapısı sayesinde büyütüldüğü yüzeylerde kristal kusurlarını meydana getirmede ve yüzey aşındırmada başarılı sonuçlar elde edilmektedir [34]. Çizelge 2.2’de ZnO’nun bazı fiziksel özellikleri verilmiştir.

Çizelge 2.2 ZnO’nun fiziksel özellikleri [9,34,36]

Ergime derecesi	1975 °C
Kristal yapısı (Kararlı)	Würtzite
Bant aralığı	3,37 eV
Sertlik	4 Mohs
Yoğunluk	5,606 g/cm <sup>3</sup>
Optik geçirim	0,4 $\mu\text{m}$ – 2,5 $\mu\text{m}$
Dielektrik sabiti	8,66
Elektron mobilitesi	100-200 cm <sup>2</sup> /V s

SİO filmlerin elektriksel özelliklerini açıklayabilmek için birçok inceleme yapılmaktadır. Bunların sonucunda, film büyütme işleminde kullanılan metodların ve sıcaklığın, film büyütme miktarının, kullanılan katkı elementlerinin ve konsantrasyonun etkili olduğu belirlenmiştir [43]. ZnO'ya bağlı elektronik ve optoelektronik kullanıma dayalı çalışmalar gün geçtikçe artmaktadır. Elektriksel ve optik özelliklerinin yanında düşük maliyeti sayesinde ince film teknolojisinde tercih edilmektedir.

Çinko oksit, yapısal olarak n-tipi yarıiletkenlerdir ve yüksek iletkenliğin kaynağı, yapısındaki oksijen boşlukları ve metal iyonları sayesinde artan taşıyıcı seviyesidir. Bununla beraber ZnO'ya ilave edilen katkı elementleri, elektriksel özellikleri iyileştirici rol oynamaktadır [10,36]. Film büyütme yönteminden bağımsız olarak, ZnO saydam iletken oksitler uzun vadede kararsız özellikler gösterebilmektedir. Bu nedenle geçen süreyle beraber iletkenlikleri değişebilmektedir. Katkı elementi ilavesi, çinko oksit filmlerde elektriksel açıdan iyileşme sağlamakla beraber, filmlerin kimyasal kararlılıklarını da pozitif yönde etkilemektedir [9].

ZnO filmlerin optik özellikleri, film büyütme tekniği, büyütme parametreleri ve kullanılan malzemenin saflık derecesine bağlıdır. Görünür bölgede, yüksek bant aralığı sayesinde geçirgen olarak davranan ZnO filmler, kızılötesi dalga boylarında ise mevcut serbest elektronları sayesinde yansıtıcı davranmaktadırlar [9]. Çinko oksitlerin optik geçirgenlikleri %80'in üzerindedir. Katkılandırılmış ZnO filmlerin özelliklerine Bölüm 3'te değinilecektir.

### **2.2.2 İndiyum Katkılı Kalay Oksit (ITO)**

In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yapısına Sn ilavesi ile elde edilen ITO malzemeler, günümüze kadar yaygın olarak kullanım alanı bulmuş olan saydam iletken oksit tabakalardır. Yapısındaki Sn ile bozunmuş n-tipi ve geniş bant aralığına sahip bir yarıiletken haline gelmiştir. Görünür ışık bölgesinde yüksek geçirgenliğe ve düşük elektriksel özdirence sahip olduğu için, güneş pilleri ve ekran uygulamaları gibi optik ve elektronik uygulamalarda tercih edilmişlerdir [30]. Bununla beraber İndiyum elementinin doğada az miktarda bulunması nedeniyle ITO malzemelerin maliyeti gün geçtikçe artmaktadır. Ayrıca Sn ve In atıkları çevreye zararlıdır. Bu nedenle, ZnO ve türevleri günümüzde alternatif olarak kullanılmaya başlanmıştır [31,32].

### 2.2.3 Flor Katkılı Kalay Oksit (SnO<sub>2</sub>: F)

Katkısız SnO<sub>2</sub> filmlerin mobilitelerinin düşük olmasından dolayı elektriksel dirençleri yüksektir. Bu nedenle Flor ilavesi ile optik geçirgenliğinin ve elektriksel iletkenliğinin artması sağlanmıştır. Ayrıca, düşük çalışma sıcaklıklarında bile yüksek hassasiyette filmler elde etmek mümkündür [29]. Bu özelliklerinden dolayı SnO<sub>2</sub>: F, amorf silisyum güneş pillerinde tercih edilmektedir.

## 2.3 Saydam İletken Oksit Tabakaların Üretim Yöntemleri ve İnce Film Büyütme Süreçleri

İnce film büyütme işlemi, çekirdeklenme ve büyüme ile gerçekleşmektedir. İnce film büyütme aşamalarını aşağıdaki gibi sıralamak mümkündür:

1. Uygun atom / moleküler / iyonik türlerin üretimi
2. Türlerin yüzeye taşınması,
3. Yüzeyde yoğunlaşma.

Saydam iletken oksit ince filmlerin büyütme işleminde, kaplanacak malzeme altlık yüzeyine yaklaştıkça normal hızını kaybederek yüzeye adsorbe olur. Ardından, yüzeye tutunan taneler birbirine tutunarak büyük kümeler oluşturmaya başlar ve çekirdek halini alırlar. Bu çekirdekler termodinamik açıdan kararsız olduğundan dolayı yüzeyden ayrılma eğilimi gösterebilmektedir. Uygun biriktirme parametreleri kullanıldığında, oluşan çekirdekler, çekirdeklenme bariyerini aşarak kararlı hale gelirler ve birbirleriyle yüzeye dik veya paralel şekilde birleşerek adaları oluştururlar. Küçük adalar birbirleriyle kaynaşmaya başlayarak büyürler ve kalan boşlukların da yüzey hareketleri ile doldurulması sonucunda kesintisiz bir ince film oluşur. Biriken film tabakası, kristal, amorf, tek katmanlı veya çok katmanlı olabilmektedir [37].

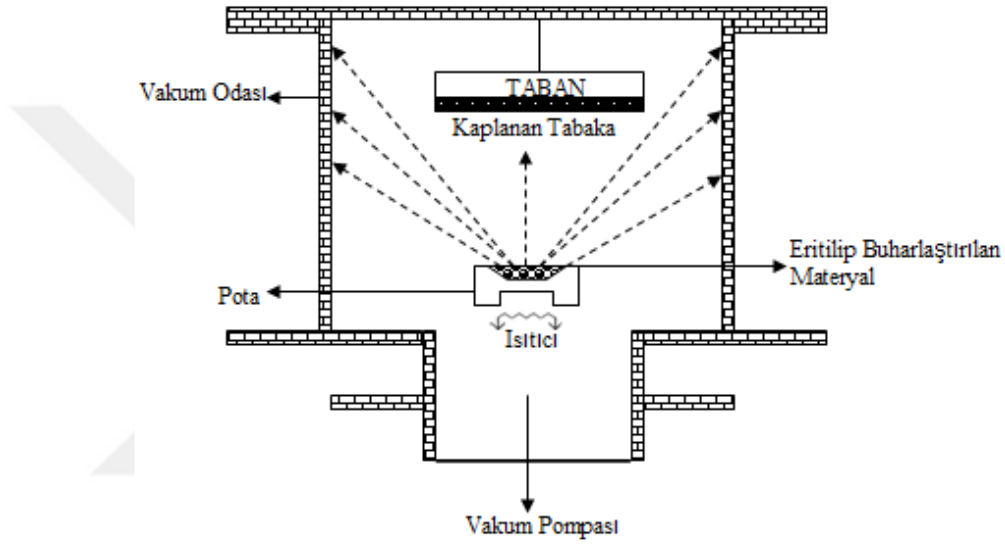
Saydam iletken oksit tabaka büyütme işlemi çeşitli yöntemlerle yapılabilmektedir. Saydam iletken oksitlerden özellikle ince film özelliğindeki tabakalar, atomik biriktirme teknikleri ile büyütülmektedir. Atomik biriktirmede film oluşumu, atomların alt taban üzerinde yoğunlaşması, çekirdeklenmesi ve büyüme bölgelerine göç etmesi ile meydana gelmektedir. Saydam iletken oksit ince filmlerin büyütülmesinde en sık kullanılan teknikler aşağıdaki gibidir:

1. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme [38],
2. Sol-jel [39],
3. Sprey piroliz [31],

#### 4. Sıçratma .[25,40,41].

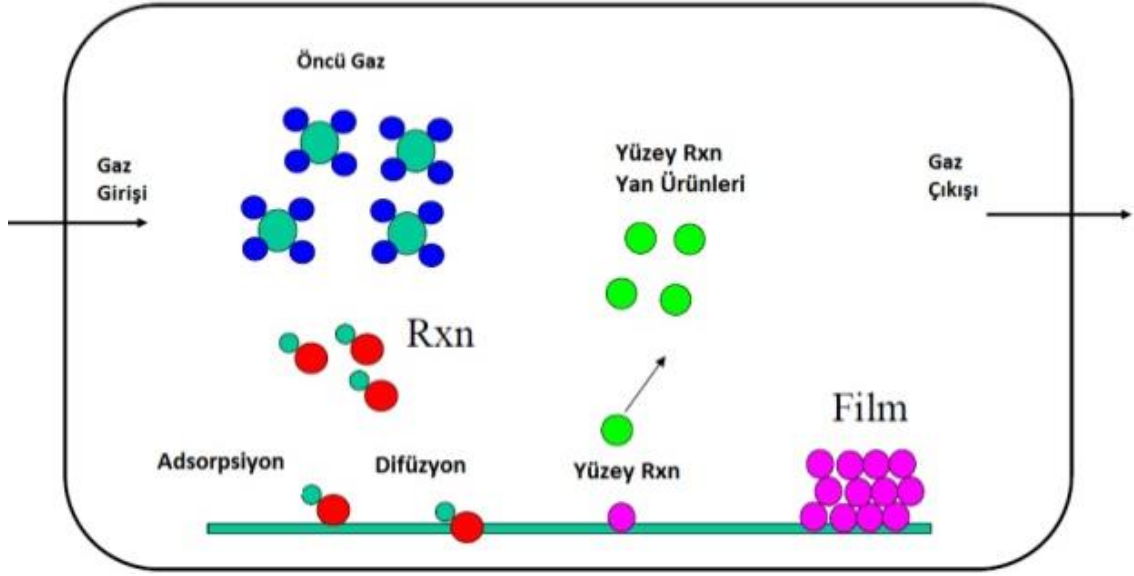
### 2.3.1 Fiziksel ve Kimyasal Buhar Biriktirme

Fiziksel buhar biriktirme işlemi, termal buharlaştırma ve sıçratma olarak iki şekilde uygulanabilmektedir. Buharlaştırma işleminde atomlar, yeterli sıcaklığa ulaşan katı maddeden uzaklaşmaya başlarlar. Meydana gelen buhar, düşük sıcaklık bölgesinde bulunan alt taban yüzeyine asal gazlarla taşınır [42].Şekil 2.3'te fiziksel buhar biriktirme işlemi görülmektedir.



Şekil 2.3Fiziksel buhar biriktirme [80]

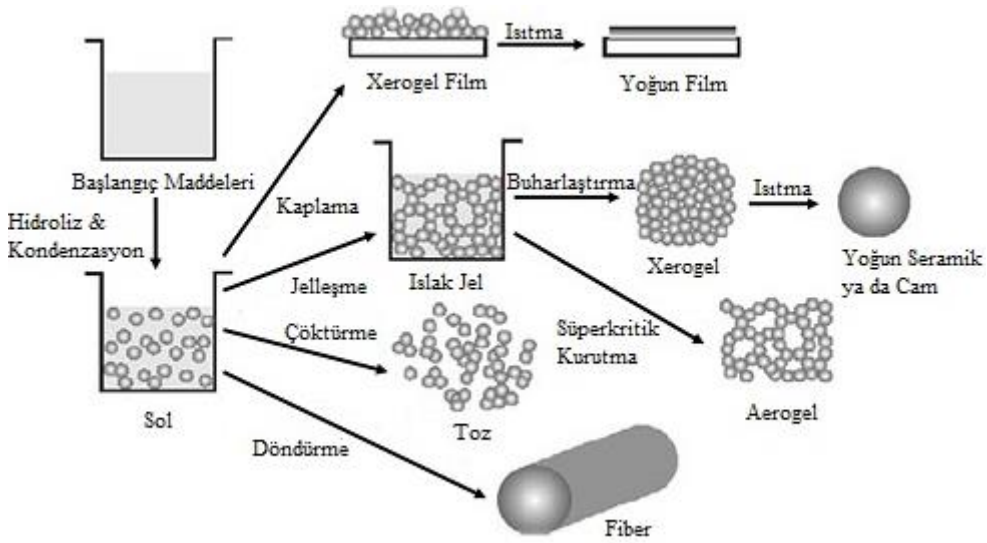
Kimyasal buhar biriktirme (CVD) ise düşük basınçta veya vakum ortamında gerçekleştirilen kaplama yöntemidir. Sistemde, film olarak biriktirmek istenen buhar, alt tabana taşıyıcı gazlarla taşınır ve alt taban üzerinde gerçekleşen kimyasal reaksiyonlar sonucunda film büyütülür. İstenmeyen reaksiyon ürünleri ise sistemden buhar olarak uzaklaştırılır. Kimyasal buhar biriktirme tekniği ile film büyütme işlemi 2-24 saat arasında zaman alan uzun süreli bir işlemdir. Plazma ile CVD (PECVD), lazer ile CVD (LCVD) [44] ve metal-organik CVD (MOCVD) [45] en çok kullanılan kimyasal buhar biriktirme yöntemleridir. Şekil 2.4'te kimyasal buhar biriktirme tekniği görülmektedir



Şekil 2.4 Kimyasal buhar biriktirme işlemi [46]

### 2.3.2 Sol-Jel

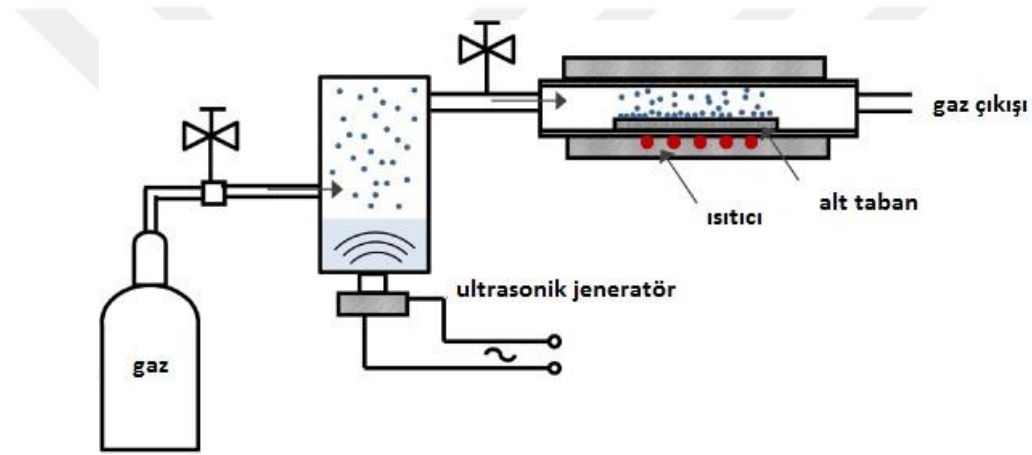
Sol-jel ile ince film büyütme yönteminde, büyütülecek olan ana malzemenin, bir çözücü içerisinde çözünerek çeşitli hidroliz ve polimerizasyon tepkimleri sonucu sıvı faza geçmesi ve ortaya çıkan “Sol”ün döndürme veya püskürtme ile “Jel” oluşturması ve oluşan bu “Jel”in sıcaklık ve kurutma uygulaması ile ince film haline gelmesi temeline dayanmaktadır. Sol-jel yöntemi ile saf ve homojen filmler elde etmek mümkün olsa da malzeme kaybından doğan maliyet oldukça fazladır. Ayrıca kullanılan çözeltilerin sağlığa zararlı olma riski vardır [35]. Şekil 2.5’te sol-jel yöntemi görülmektedir.



Şekil2.5Sol-Jel yöntemi[47]

### 2.3.3 Sprey Piroliz

Sprey piroliz yöntemi ile film büyütme işleminde, büyütülmek istenen film için sulu çözelti azot veya hava yardımı ile ısıtılmış olan alt tabana püskürtülür. Püskürtülen çözeltinin homojen olmasını sağlamak için ultrasonik karıştırma işlemi yapılabilmektedir. Sprey piroliz yöntemiyle film büyütme işlemi oldukça basit ve ucuzdur. Filmlerin kalitesi püskürtme oranına ve kullanılan alt tabanın sıcaklığına bağlıdır. Ayrıca püskürtülen damlacıkların büyüklüğü de filmin kalitesini etkilemektedir. Sprey piroliz yönteminde kullanılacak malzemelerin çeşitliliğinden doğan empürite oluşumu riski vardır. Ayrıca kullanılacak altlık malzemelerin işlem sıcaklığına dayanıklı olması gerekmektedir [42]. Şekil 2.6'da sprej piroliz yöntemi görülmektedir.



Şekil 2.6 Sprej piroliz yöntemi [48]

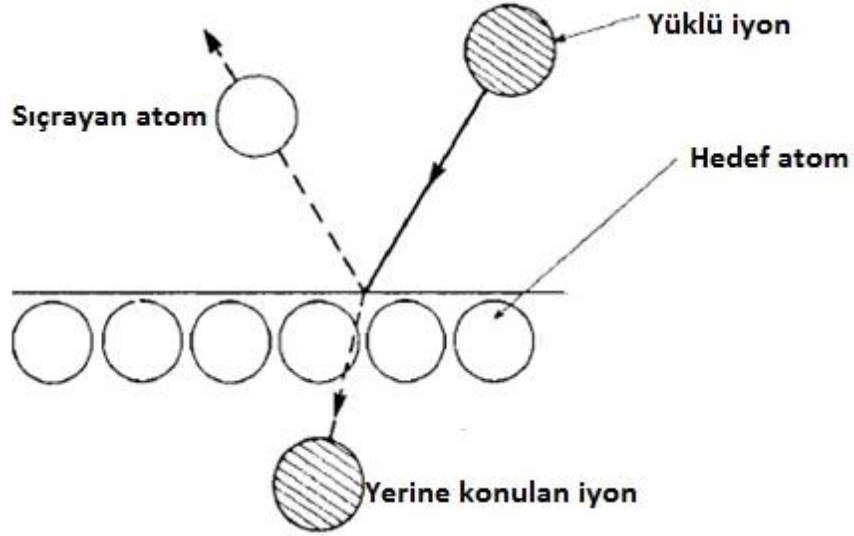
### 2.3.4 Manyetik Alanda Sıçratma Tekniği ile İnce Film Büyütme

İlk kez 1852 yılında Grove tarafından doğru akım gaz parlama deşarj tüpünde keşfedilen sıçratma yöntemi, yarıiletken ve fotovoltaiik alanında yaygın olarak kullanılan oldukça sade, esnek ve pratik bir tekniktir.

Sıçratma tekniğinde kullanılan manyetik alan ise 1936 yılında Penning tarafından keşfedilmiştir. Penning, işlem sırasında meydana gelen plazmayı 'Penning Tuzağı' adını verdiği manyetik alan kaynağını kullanarak arttırmıştır. Böylece, düşük sıcaklıklarda iyi kaplamalar yapılmasının önü açılmıştır. Manyetik alan sayesinde ince filmler yüksek performansta büyütülebilmektedir.

Sıçratma yöntemi temel olarak, uygulanan güç ile hedef malzeme yüzeyinden kopan atomların, yüksek enerjili gaz iyonları ile sıçratılması ve bir altlık üzerine vakum ortamında biriktirilmesi esasına dayanmaktadır. Bu yöntemde atomlar genellikle plazma

veya iyon tabancası ile hızlandırılırlar. Atomik boyutta gerçekleştirilen işlemde makro parçacıkların film yapısına girme olasılığı oldukça düşüktür[14]. Şekil 2.7’de sıçratma mekanizması verilmiştir.



Şekil 2.7 Fiziksel sıçratma mekanizması [9]

Şekil 2.7’de görülen hareket mekanizmasına göre, sıçratma yönteminde bombardıman edilen gaz iyonları kinetik enerjilerini hedef atomlara aktararak hedef yüzeyinden kopmalarına neden olur [43]. Bununla beraber, sıçratma sırasında yüksek enerjili gaz iyonları yansıyarak yüzeyden ikincil bir elektron koparabilir veya nötrleşebilir. Ayrıca meydana gelen çarpışmalar sonucunda atomlar yüzeye ulaşamayabilir.

Sıçratma yöntemi ile yapılan film büyütme işleminde, altlık malzeme ile atomlar birbirine güçlü şekilde tutunmaktadır. Bu durumun kaynağı, iyonize edilmiş gazın altlık malzeme yüzeyine bombardımanı sonucunda yüzeyin temizlenmesini sağlamasıdır. Sıçratma işleminde başarı oranı kullanılan malzemelerin cinsine, hedef ile altlık arasındaki mesafeye, ortam basıncına ve plazma gücüne bağlıdır. Ayrıca, bombardıman edilen malzemenin atomlarının büyüklüğü hedef malzemesinin atomlarından büyük olursa, kopan parçacıkların taşınımı kolaylaştığı için daha verimli sonuçlar elde edilmektedir. Bu nedenlerle film büyütme parametrelerinin doğru belirlenmesi, iyi bir film elde etmek için çok önemlidir.

Bu çalışmada r.f. manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak düz camlar üzerinde büyütülen ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmler, ışık tuzaklama kabiliyetinin artırılması amacıyla kimyasal olarak pürüzlendirilmiş ve yüzey özellikleri iyileştirilmiştir.

### **2.3.4.1 Doğru Akım Sıçratma Tekniği (D.C)**

Doğru akım ile sıçratma tekniğinde doğru akım sağlayan güç kaynağı kullanılmaktadır. Bu sistemde hedef malzeme katot olarak kullanılır ve kaplanacak olan alt taban anot görevi gören parça üzerindedir[17]. Hazne sıçratma gazı ile doludur. Sıçratma gazı olarak genellikle saf veya oksijen ile karıştırılmış argon gazı kullanılmaktadır.

### **2.3.4.2 Radyo Frekansı ile Sıçratma Tekniği (R.F.)**

İnce film büyütme işleminde verimi arttırmak amacıyla çeşitli teknikler kullanılmaktadır. Radyo frekansı ile manyetik alanda sıçratma işlemi ilk kez 1930'lu yıllarda Robertson ve Clapp tarafından kullanılmıştır.

Doğru akım ile sıçratma tekniğinde yalnızca iletken malzemeler büyütülebilirken, r.f gücü ile yalıtkan malzemelerin de sıçratılarak biriktirilmesi mümkündür. R.f ile GaAs, GaN, AlN, CdSe, PbTe, SiC, Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O, SiO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO gibi malzemeler cam veya plastik yüzeyler üzerinde biriktirilebilmektedir. Bununla beraber, birden fazla hedef malzeme kullanılarak da çeşitli kaplamalar elde edilebilmektedir.

R.f. gücü (genellikle 13,5 MHz) ile film büyütme tekniği vakum ortamında kullanılmaktadır. Vakum sisteminde hedef malzeme katot olarak davranırken alt taban ve hazne anot olarak davranmaktadır. Katoda güç uygulandığında, elektrik alan hızla değişir ve tüm elektronlar'faz içi' çarpışmalar vasıtasıyla yukarı doğru hareket etmeye başlar [9]. Kaplamanın homojen yapıda olabilmesi için hedef ile altlık arasındaki mesafenin doğru belirlenmesi çok önemlidir.

R.f ile manyetik alanda sıçratma tekniği kullanılarak düşük sıcaklıklarda altlık yüzeyine iyi tutunan filmler elde edilebildiği için işlem, endüstriyel uygulamalarda popülerlik kazanmıştır [17,49,50]. Sıçratma işleminde, büyüyecek olan adatomların oluşma açısı, çökme hızı, yüzey pürüzlülüğü, kütle taşınımı ve biriktirme sırasındaki tane büyümesi filmin direnç, geçirgenlik ve maliyet gibi bütün özelliklerini büyük oranda etkilemektedir. Sıçratma işleminin ardından, kullanım alanına göre filmlerde ihtiyaç duyulan özelliklerin sağlanması için ısıl işlem ve pürüzlendirme gibi çeşitli uygulamalar kullanılmaktadır. Büyütülen filmlerin kalitesi büyütme sonrasındaki işlemlerin verimini de büyük oranda etkilemektedir.

### ÇİNKO OKSİT FİMLER ve KATKI ELEMENTLERİNİN ETKİSİ

Geniş bant aralığına sahip olan yarıiletkenler, elektronik ve opto-elektronik uygulamalar için önemli bir bileşendir [14,51,]. SiO malzemelerin yarıiletken sınıfında olan nano yapılı çinko oksit, düşük maliyeti, yüksek optik geçirgenliği, yüksek taşıyıcı mobilitesi ve çevresel kaygılara neden olmamasından dolayı son yıllarda dikkat çekmektedir.

ZnO ince filmler, büyütme sonrasında iyi infiltrasyon sağladığı, ışık tuzaklama ve saçılımı gibi fonksiyonlara sahip olabildiği için özellikle silisyum esaslı güneş pillerinde ön yüzey elektrodu olarak tercih edilmektedir[14,51-53].

Fotovoltaik uygulamalarda kullanılacak olan ZnO kaplamalardan beklenen yüksek optik geçirgenlik, düşük elektriksel özdirenç ve kimyasal kararlılık gibi özelliklerin uzun vadede ve daha yüksek performanslarla sağlanabilmesi için katkı elementleri ilavesi yapılmaktadır. Katkı elementi olarak H, Li, Mg, Cd, Al, Ga, In, C, Si, N, P, As, Sb, F, Cl, Br ve I elementleri kullanılabilir. İlave edilen elementin cinsine göre ZnO p tipi veya n tipi yarıiletken haline gelmektedir. Normal şartlarda katkı elementleri taşıyıcı mobilitesini arttırmaktadır. Fakat, katkı elementi atomları kristal yapıda gerilmelere neden olursa mobilite olumsuz etkilenebilir. Bu nedenle katkı elementinin iyon çapı ile Zn'nin iyon çapının birbirine yakın veya Zn'den küçük olması tercih edilmektedir [26]. Güneş pili uygulamaları için genellikle Al, Ga, In, Mg elementlerinden biri veya birkaçı tercih edilmektedir.

#### 3.1 Alüminyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Al) İnce Filmler

Periyodik tablonun III. Grup elementi olan alüminyum yüksek sıcaklıklarda kararlıdır ve bulunduğu ortamda oksijen miktarını azaltıcı olarak davranmaktadır.

Alüminyumun  $Al^{+3}$  iyonu  $0,57 \text{ \AA}$  çapına sahiptir.  $Zn^{+2}$ 'nin iyon çapı ise  $0,72 \text{ \AA}$ 'dur. İyon çapı  $Zn^{+2}$ 'den küçük olduğu için Al ile katkılanırılan ZnO'da kafes gerilimleri önlenmektedir.

Alüminyum katkılı ZnO filmler (ZnO:Al); kolay bulunabilir olduğu için maliyetleri düşüktür. Ayrıca, yüksek sıcaklıklarda kararlı davranmaktadır ve zehirli değildir. Film biriktirme sürecinde, ITO'ya oranla plazma süreçlerinin olumsuz sonuçlarından daha az etkilenir [54].

ZnO:Al ince filmler, yüksek optik geçirgenlik ve yüksek iletkenliğe sahip oldukları için güneş pillerinde yaygın olarak kullanılmaktadır [55].

### 3.2 Galyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Ga) İnce Filmler

Galyum, ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için kullanılan diğeri bir katkı elementidir. Al'un yüksek reaktivitesi, ZnO biriktirme işlemi esnasında Al kaynağının da oksitlenmesine sebep olabilir. Ga Al'ye göre daha az reaktivite gösterir ve oksitlenmeye daha dayanıklı bir elementtir. Bunun yanı sıra  $1,92 \text{ \AA}$  uzunluğundaki Ga-O bağının,  $1,97 \text{ \AA}$  uzunluğundaki Al-O bağına göre daha kısa olması Ga katkılı ZnO'yu (ZnO: Ga) ZnO: Al'ya göre daha düşük kafes distorsiyonu oluşturması açısından avantajlıdır [9 -12]. Ayrıca  $Ga^{+3}$  iyonlarının çap uzunluğunun ( $0,62 \text{ \AA}$ ),  $Zn^{+2}$  ( $0,74 \text{ \AA}$ ) iyonlarının çap uzunluğuna Al'ye göre yakın olması katkı maddesi ilave edilmiş ZnO'larda kristal hatalarının minimuma indirilmesine yardımcı olmaktadır [10, 13].

Galyum katkılı ZnO filmlerin manyetik alanda r.f. gücü ile sıçratma yöntemi kullanılarak cam yüzeyinde büyütülmesi sonucu oldukça üniform olan kaplamaların aynı zamanda yüksek optik geçirgenliğe ve düşük elektriksel dirence sahip oldukları tespit edilmiştir.

### 3.3 İndiyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:In) İnce Filmler

ITO filmlerde indiyum, geniş bant aralığı, yüksek elektriksel iletkenlik ve optik geçirgenlik gibi özellikler sunmaktadır. Fakat indiyumun sağladığı bu özelliklerin elde edilebilmesi için ITO'nun  $300 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda tavlanması ve büyütülmesi gerekmektedir. Yüksek sıcaklıklarda ise filmlerin kristalleşmeye eğilimi vardır. Ayrıca film biriktirmede yüksek sıcaklıkların kullanılması esnek alt tabanlar üzerinde film büyütülmesini sınırlamaktadır [56,57]. Bu sınırlamalardan dolayı indiyumun özelliklerinden faydalanmak amacıyla indiyum katkılı çinko oksit (ZnO:In) iyi bir alternatiftir.

İndiyum, Zn ve O ile benzer yarıçapa sahip (0,79 Å) olan elementlerden biridir ve böylece ITO'ya göre iç gerilmesi daha düşüktür. Amorf yapıdaki ZnO:In, tavlama ihtiyacı duymadan oda sıcaklığında büyütülebilirken, yüksek sıcaklıklarda yapısal ve kimyasal kararlılık gösterebilmektedir [56].

### **3.4 Magnezyum Katkılı Çinko Oksit (ZnO:Mg) İnce Filmler**

Çinko oksite magnezyum oksit (MgO) katkısının en büyük etkisi enerji bant aralığı değiştirmesidir. MgO, ZnO'den daha yüksek bant aralığına sahiptir ayrıca ZnO ile iyi bir karışım yapmaktadır[14].Mg katkısı ile enerji bant aralığı 3.3 - 7.5 eV arasında değiştirilebilmektedir [10,15]. Liu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada, ZnO:Mg'nin geçirgenlik değeri, 250-800 nm arasında %90'a kadar çıkabilmektedir. Fakat Mg ile kantkılanmış ZnO filmlerin elektriksel dirençleri artış göstermektedir.

### **3.5 İndiyum Katkılı Galyum Çinko Oksit (GaZnO: In )**

Oda sıcaklığında yüksek iletkenliğe sahip olan InGaZnO, ince filmler şeklinde cam yüzeyinde biriktirildiğinde yüksek geçirgenlik özelliği göstermektedir. Bu nedenle fotovoltaik uygulamalarda kullanılan manyetik sıçratma tekniği ile üretilen ince film teknolojisinde tercih edilen bir malzeme olmaya adaydır [58] .

Bunların yanında InGaZnO yüksek mobilite, düşük eşik altı voltaj salınımı ve düşük sıcaklık proseslerinde üretilebilme gibi özelliklere sahiptir . Günümüzde LCD ekranlarda kullanılması üzerine çalışmaları yoğunlaşan InGaZnO ile daha aydınlık ve parlak görüntüler elde edilirken, enerji tüketiminin de geleneksel LCD ekranlara göre daha az olduğu tespit edilmiştir.

### **3.6 Alüminyum Katkılı Magnezyum Çinko Oksit (MgZnO: Al )**

Yüksek optik geçirim değerlerinin elde edilmesinde büyük katkı sağlayan MgO katkılama elektriksel direncin artmasına neden olmaktadır. İnce filmlerin yüksek elektriksel dirence sahip olması SİO tabakların kullanım alanını daraltacağı gibi istenmeyen durumlara neden olmaktadır. Ancak MgZnO'ı Al gibi düşük iyon çaplı malzeme ile katkılamak, düşük elektriksel dirençli yüksek optik geçirim değerlerine sahip SİO tabakalarının elde edilmesine olanak sağlamaktadır [10].

### **3.7 Film Büyütme Sonrası Yüzey İşlemleri**

Saydam iletken oksit ince filmlerde, kullanım alanlarına göre farklı fiziksel özelliklere ihtiyaç duyulmaktadır. Güneş pili uygulamalarında özellikle yüksek optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik en önemli özelliklerdir. Bununla beraber, ön yüzey elektrodu olarak kullanılacak olan SİO filmlerin, yüksek verim elde etmek için ışık yakalayabilme ve tutabilme kabiliyetlerinin iyi olması gerekmektedir.

SİO filmlerin elektriksel ve optik özellikleri iyileştirmek için başlıca kullanılan işlemler; büyütme sonrasında ısıl işlem ve yüzey aşındırmadır. Isıl işlem filmlerin tane boyutları üzerinde etkili olurken yüzey aşındırma büyütme sonrası filmlerin yüzeylerinin daha pürüzlü olmasını sağlar. Yüzeyi pürüzlendirilmiş filmlerin ışık tuzaklama özellikleri gelişmektedir [59].

#### **3.7.1 Isıl İşlem**

Film büyütme sonrasında uygulanan ısıl işlemin etkileri, filmlerin özelliklerine göre değişiklik göstermektedir. Filmlerin özelliklerinde gelişme sağlanabilmesi için ısıl işlemin uygun koşullarda gerçekleştirilmesi gerekir. Uzun tavlama sürelerinde tane boyutunun büyümesine bağlı olarak öz direnç değeri düşmektedir. Ancak tavlama atmosferinde filmler, oksijen ile etkileşebilmektedir. Oksijen etkileşimi sonucu yüzeydeki faz çeşidi artmakta ve film direncini yükselterek iletkenliğini azaltmaktadır. Sıcaklık değeri yükseldikçe oksijen etkileşimi artmaktadır. Bu nedenle filmlere uygulanan tavlama işleminin en uygun sıcaklıkta ve atmosfer kontrollü ortamda yapılması oksitlenmeyi azaltabilir.

#### **3.7.2 Yüzey Pürüzlendirme**

Al ve Ga ile katkılandırılan ZnO'nun özellikle cam yüzeyler üzerinde saydam iletken oksit ince filmler olarak büyütülmesi sonucunda, görünür bölgede yüksek (>%80) optik geçirime ve oldukça düşük direnç değerlerine sahip olduğu görülmüştür.

ZnO esaslı SİO filmlerin fotovoltaik uygulamalarındaki talepleri karşılayabilmesi için elektriksel ve optik özelliklerin yanında gelen ışığı yakalayabilme kabiliyetine de ihtiyaç duyulmaktadır. Bunun için SİO filmlerin kaba yüzeylere sahip olması gerekmektedir. Bu gereklilik sadece film büyütme parametrelerinin uygunluğu ile karşılanamadığı için büyütme sonrası pürüzlendirme ile yüzey modifikasyonu bir ihtiyaç haline gelmiştir [53].

### 3.7.2.1 Kimyasal Yüzey Pürüzlendirme

İnce film yapısındaki ZnO'ların fotovoltaiik süreçlerde önemi büyüktür. Ancak, sıçratma yöntemi ile büyütülen filmlerde yüzey yapısı oldukça pürüzsüzdür ve verimlik sağlayabilmesi için mikroyapısal olarak iyileştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır. İnce film güneş pilleri üzerine güneş ışığının soğrulmasını arttırmak için aşındırılmış yüzeylerin kullanımı yaygınlaşmaya başlamıştır. Pürüzlü yüzeylerde Si ile saydam iletken oksit film arasındaki kırılma indeksi farkı meydana gelmektedir. Bunun sonucunda pürüzlü yüzeyde, absorblayıcı bölgede ışık tuzaklama ve saçılma miktarı artmaktadır [9].

Kimyasal pürüzlendirme işlemi, sıvı çözelti ile ince film arasındaki reaksiyon sonucunda meydana gelmektedir. Pürüzlendirmede film üzerindeki moleküller ile çözültideki bileşenler reaksiyona girmektedir. Yüzey aşındırma işleminde kullanılan çözeltinin cinsi, konsantrasyonu ve filmi çözültide tutma süresi en önemli parametrelerdir. Ayrıca, sıcaklık da işlemi hızlandırıcı etki göstermektedir [9,60]. Fakat, sıcaklık özellikle asitlerle yapılan işlemlerde kontrolü zorlaştırmaktadır.

Pürüzlendirme işlemi için kullanılacak yöntemin basit olması süreçleri kolaylaştırmaktadır [9,31]. En uygun yüzey yapısına erişmek için kimyasal yüzey pürüzlendirme işlemi üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Çünkü ZnO birçok asit ile kimyasal reaksiyon göstermektedir. Özellikle, HCl kullanımı sonucunda kaba yüzeylerin meydana geldiği ve ışık yakalamanın önemli derecede iyileştiği görülmüştür [9, 31,52,61,62]. Ayrıca pürüzlendirme sonrasında optik geçirgenlik de artma eğilimindedir. Yüksek ışık saçılımı ve tuzaklama elde edildiğinde düşük maliyetli işlemler ile yüksek performanslı piller elde edilmiş olur.

ZnO'nun elektriksel ve optik özelliklerini geliştirmek için, III. Grup elementleri olan Alüminyum ve Galyumun ZnO'ya n-tipi katkı maddeleri olarak ilavesi üzerine araştırmalar yapılmaktadır

[9,31]. Yapılan araştırmalar arasında, ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmleri r.f. magnetron sıçratma metodu ile büyütme ve ardından uygulanabilecek yüzey işlemleri yer almaktadır.

Xiaoyong Gao ve arkadaşları yaptığı çalışmalarda [13], ışık tuzaklama kabiliyetini artırmak için manyetik alanda sıçratma yöntemi ile düz cam üzerinde büyüttükleri ZnO:Al filmleri %0,5 oranında hazırlanan NH<sub>4</sub>Cl kullanarak oda sıcaklığında 4, 10 ve 20 dakika süresince pürüzlendirmiştir. İşlem kontrolü daha kolay olduğu için düşük oranlarda tuz çözeltisi tercih etmişlerdir. 4 dakika Pürüzlendirmede başlangıca göre

büyük bir değişiklik meydana gelmezken 10. dakikadan itibaren kaba yüzeyler elde edilmiştir. XRD, SEM ve dört uçlu ölçüm probu kullanarak yaptıkları analizlerde, ZnO:Al filmlerin NH<sub>4</sub>Cl çözeltisine duyarlı olduğunu ve yüzey yapısının kabalaşarak ışık tuzaklama için elverişli hale gelebildiğini kanıtlamışlardır [13].

Yong Hyun Kim ve grubu [31], manyetik alanda r.f. gücü kullanarak farklı sıcaklıklarda büyüttükleri ZnO:Al filmleri %0,5'lik HCl çözeltisi ile oda sıcaklığında 7 saniye aşındırmışlardır. Sonucunda film yoğunluğunda ve krater boyutlarında değişiklikler meydana gelmiştir. Sıçratma parametrelerinin film özellikleri üzerinde etkili olduğunu ve bununla beraber, HCl kullanarak yüzey pürüzlendirmenin ışık saçılımı ve tuzaklama için istenen yüzey morfolojisinde filmler elde edilebileceğini göstermişlerdir.

Kuang-Chieh Lai ile arkadaşları [63] amorf silisyum güneş pillerinde kullanılmak üzere, yüksek akım yoğunluğu elde edebilmek için ZnO:Ga filmleri HCl çözeltisi ile aşındırmıştır. Aşındırma işlemi 4, 5, 6 ve 7 saniye sürelerinde %0,5 oranında HCl çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. İşlem sonrasında, optik geçirgenlik, yansıtma, elektriksel ve kristal özellikler incelenmiştir. Analiz sonuçları doğrultusunda, 5-6 saniye aşındırma ile daha yüksek verim sağlayan yüzeyler elde edildiği, aşındırma işlemi ile ışık yansıtma özelliğinin arttığını ve bu filmlerin kullanıldığı silisyum güneş pillerinde verimin arttırılabileceğini gözlemlemişlerdir. Çizelge 3.1'de ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin pürüzlendirilmesi üzerine literatürde yapılan çalışmalar verilmiştir.

Çizelge 3.1 ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin pürüzlendirilmesi üzerine literatürde yapılan çalışmalar

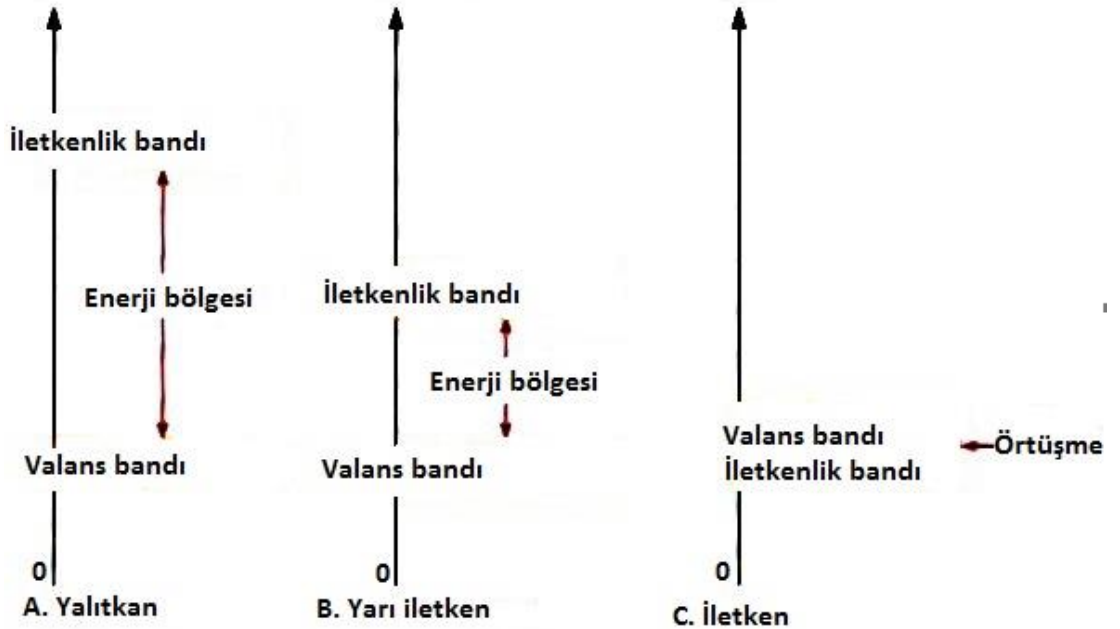
Yöntem	Altlık Malzemesi	Hedef Malzeme	Pürüzlendirme İşlemi	Referans
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altlık	ZnO: Al	%0,5 HCl Süre: 7 s	[31]
Radyo Frekansı ile sıçratma, Doğru Akım	Cam altlık	ZnO: Al	%0,5 HCl Süre 15 s	[64]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Corning camı	ZnO: Al	%0,5 HCl Süre: 40 s + %2 NH <sub>4</sub> Cl Süre: 4 – 25 dk	[65]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altlık	ZnO: Al	%5 NH <sub>4</sub> Cl	[13]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altlık	ZnO: Al,	%0,5 HCl Süre: 5-40 s	[52]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altlık	ZnO: Al	%0,5 HCl Süre: 10, 20 ve 30 s	[15]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altlık	ZnO: Ga	%0,5 HCl	[59]
Radyo frekansı ve doğru akım ile sıçratma	Corning camı	ZnO: Al	%1 HCl Süre: 10 ve 20 s	[66]
Radyo Frekansı ile sıçratma	Cam altlık	ZnO: Ga	%0,5 HCl Süre: 4,5,6 ve 7 s	[63]

**FOTOVOLTAİK SİSTEMLER ve GÜNEŞ PİLLERİ**

Fotovoltaik, güneş enerjisini doğrudan elektrik enerjisine dönüştürerek güneş pillerinin enerjiye uygulanması ile ilgili teknoloji ve araştırma alanını ifade etmektedir.

**4.1 Güneş Pillerinin Yapısı ve Çalışma Prensibi**

Güneş pilleri üzerine ışık düştüğü zaman uçlarında elektrik gerilimi oluşur. Pillerin elektrik enerjisinin kaynağı, yüzeyine gelen güneş enerjisidir. Güneş pillerinin çalışma prensibini ele alırken öncelikle yarı iletkenlik kavramına değinmek doğru olacaktır.



Şekil 4.1 Üç farklı malzeme için iletkenlik bandı [13]

Şekil 4.1'e göre enerji bandı yalıtkan bir malzemede çok geniştir ve çok az sayıda serbest elektron içerir. Bu nedenle serbest elektronlar iletkenlik bandına geçememektedir.

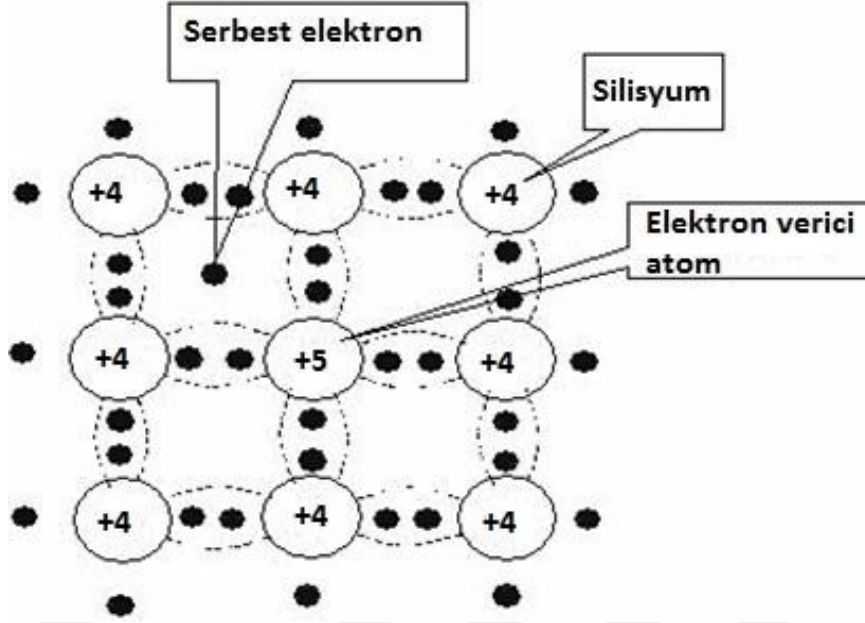
Bir iletkende ise; valans bandı ile iletkenlik bandı neredeyse bitişik haldedir. Bundan dolayı, dışarıdan uygulanan bir enerjiye ihtiyaç duyulmadan valans elektronların çoğu iletkenlik bandına atlayabilir.

Yarıiletken bir maddenin enerji aralığı ise yalıtkan maddeye göre daha dar, iletken maddeye göre daha geniştir.

Valans bandındaki boşlukların ve iletim bandındaki serbest elektronların sayısı sınırlı olduğundan dolayı yarı iletken malzemeler iyi bir iletken veya iyi bir yalıtkan malzeme olarak kabul edilememektedir. Saf silisyum (Si) ve germanyum (Ge) yarı iletken malzemelerin en bilinen örnekleridir. Bu malzemelerin, serbest elektron veya boşluk sayısı artırılarak iletkenliği üzerinde değişiklikler yapılabilir. Germanyum veya silisyumun iletkenliği, saf yarıiletken malzemeye kontrollü olarak katkı maddesi eklenmesi ile arttırılır. Katkı maddesi eklenerek oluşturulan malzemelere ise; n-tipi ve p-tipi yarı iletkenler denir. Elektronik devre elemanlarının üretiminde n- tipi ve p-tipi yarı iletkenler kullanılmaktadır. Akım taşıyıcı olan elektron veya boşluk sayısının artırılması malzemenin iletkenliğini arttırırken, azaltılması malzemenin direnci artırır.

#### N tipi yarıiletkenlik

Saf silisyum veya germanyum maddelerine yapılan element ilavesi ile, malzemenin iletkenlik bandındaki elektron sayısının artırılması sonucu n-tipi yarı iletkenler oluşmaktadır. Bu elementler, 5-değerli valans elektronları olan arsenik (As), fosfor (P), bizmut (Bi) veya antimon (Sb)'dur. Örneğin, fosfor atomunun 4 valans elektronu, silisyumun 4 valans elektronu ile kovalent bağ oluşturur. Fosfor'un 1 valans elektronu açıkta kalır ve ayrılır. Açıkta kalan elektron, herhangi bir atoma bağlı olmadığı için iletkenliği arttırır. Katkı sonucu oluşturulan bu iletkenlik elektronu, valans bandında bir boşluk oluşturmaz. Sonuç olarak, silisyum ve germanyuma eklenen atomların sayısı ile elektron sayıları ve buna bağlı olarak iletkenlikleri kontrol edilebilmektedir. Şekil 4.2'de n tipi yarıiletkenlik durumu gösterilmektedir.

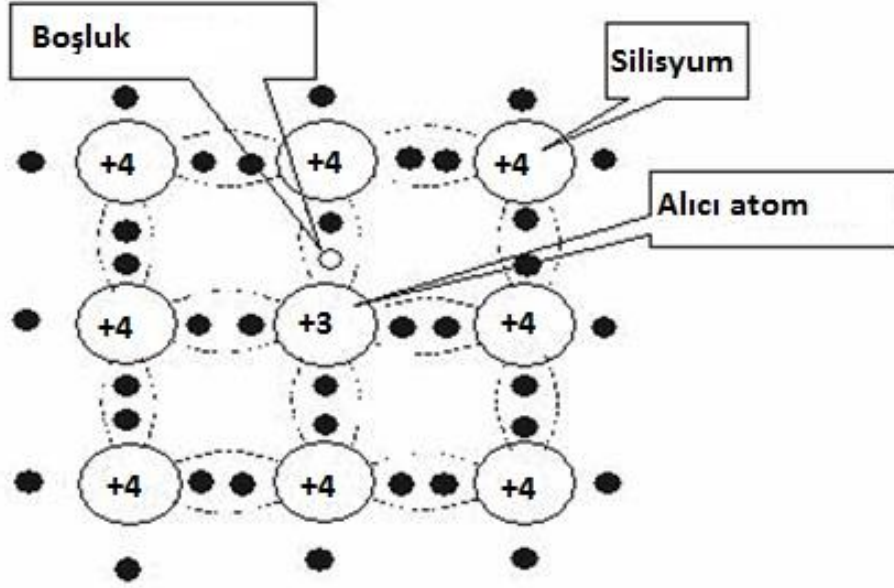


Şekil 4.2 n -tipi yarı iletken madde [29]

#### P tipi yarıiletkenlik

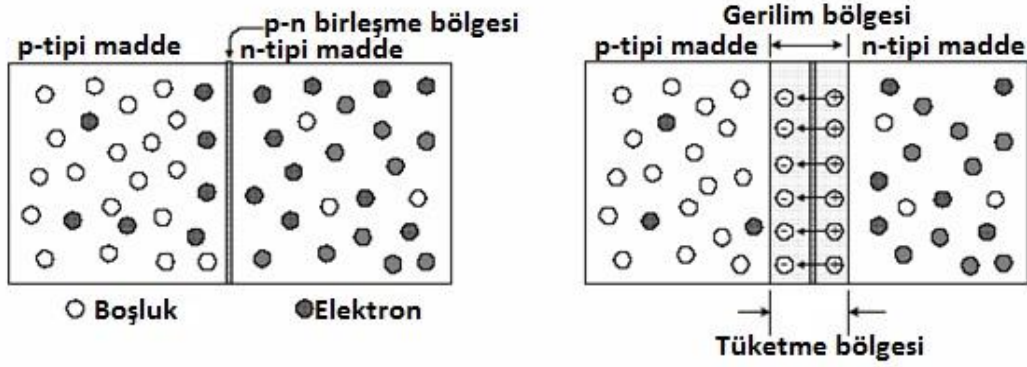
Saf silisyum atomu içerisine, alüminyum (Al), bor (B) ve galyum (Ga) gibi 3 valans elektrona sahip atomların belli bir oranda eklenmesi ile boşluk sayısı artırılarak yeni bir kristal yapı oluşturulmaktadır. Örneğin; saf silisyum içerisine belli bir oranda bor katılırsa; bor elementinin 3 valans elektronu, silisyumun 3 valans elektronu ile ortak kovalent bağ oluşturur. Fakat silisyumun 1 valans elektronu ortak valans bağı oluşturamadığı için 1 elektron eksikliği meydana gelir ve buna “boşluk” veya “delik=hole” denir.

Silisyuma eklenen katkı miktarı ile boşlukların sayısı kontrol edilebilir. Boşluklar pozitif yüklü olduğundan bu yöntemle elde edilen malzemeye p tipi yarı iletken malzeme denir. P-tipi yarı iletken malzemede akım taşıyıcıları çoğunlukla boşluklardır. Elektronlar ise p tipi malzemede azınlık akım taşıyıcılarıdır. Isı ile oluşan boşluk çifti esnasında p-tipi malzemede birkaç adet serbest elektron da meydana gelebilir. Buna rağmen, elektronlar p-tipi malzemede azınlık akım taşıyıcıları olarak yer almaktadır. Şekil 4.3'te p tipi yarıiletkenlik gösterilmektedir



Şekil 4.3 p-tipi yarı iletken madde [29]

Güneş pillerinin çalışması p ve n tipi yarı iletkenlerin bir arada bulunduğu bir diyodun çalışmasına benzetilebilir. Pozitif (p tipi) ve negatif (n tipi) iki yarı iletkenin fiziksel olarak birleştirilmesi ile n tipi malzemedeki elektronlar p tipi malzemeye doğru ve p tipi malzemedeki delikler de n tipi malzemeye doğru akmaya başlamaktadır.



Şekil 4.4 p ve n eklem bölgesinde elektrik alan oluşumu [30]

Şekil 4.4'te görüldüğü gibi bu akış aniden bir dengesizlik meydana getirir ve n tipi malzeme valans elektronlarını kaybetmeye başlayarak pozitif yüke sahip olur. p tipi malzeme de elektronlar kazandığı için negatif yüke sahip olur. Böylece sınır potansiyeli olarak isimlendirilen küçük bir gerilim, birleşme noktası kenarlarında oluşarak daha fazla elektronun n tipi malzemedan p tipi malzemeye akması önlenir ve geçiş bölgesindeki bütün serbest elektron ve delikler bu bölgenin dışına itilir. P-N birleşimi ve temel yapısı

Şekil 4.4'te verilmektedir. Aslında burada, bir malzeme bloğu içerisinde faaliyete sokulan sürekli bir elektromagnetik kuvvet oluşturulmaktadır [31].

Bir p ve n birleşimin elektrik üretebilmesi için hem akım hem de gerilim gerekmektedir. Bu bileşimdeki elektron akışı, oluşturulan gerilimin öteleme yapabilecek kadar elektrona sahip olmasına yol açabilecek düzeyde dengesiz olduğunda, bileşimden elektrik almak mümkün hale gelebilmektedir. Bu durumda etki ettiği yapı üzerinde doğal olarak serbest elektronlar oluşturabilen güneş enerjisi p-n bileşimini de etkileyerek elektrik üretimini sağlayabilmektedir.

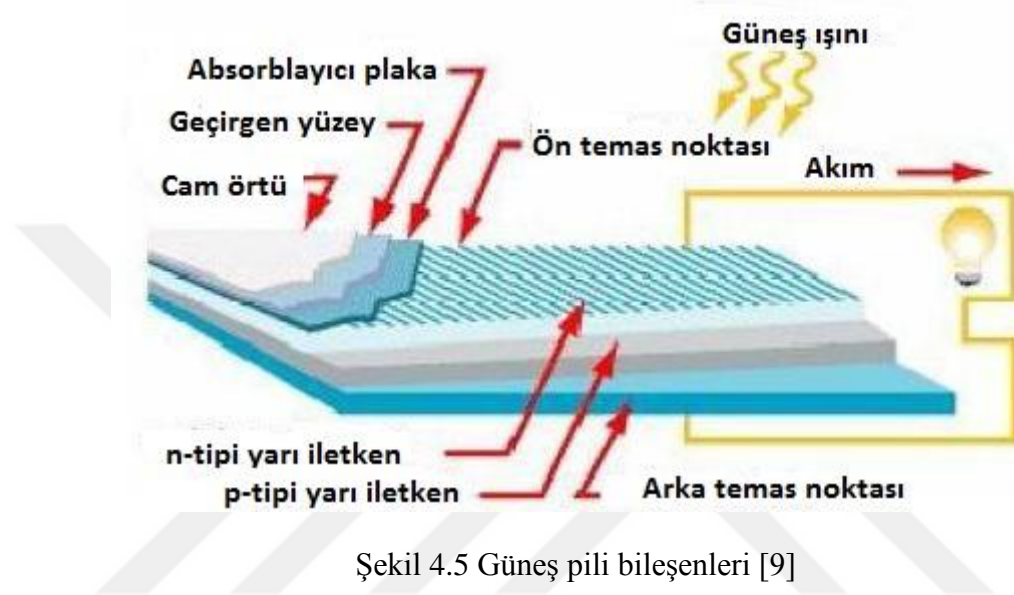
Bir güneş pilinde elektrik gücünün oluşabilmesi için, p ve n katmanlarına ait bölgeler arasına bir yükün veya bu bölgeleri dışarıdan birbirine bağlayan bir yolun olması gerekir. Aksi halde elektron akışı gerçekleşemediği için güneşten alınan enerji elektriğe dönüştürülemez. Çünkü yarı iletken bir düzenek olan güneş pillerinin yapısında bulunan n tipi ve p tipi yapıların yan yana gelmesi sonucunda oluşan birleşme noktasına (Şekil 4.4) güneşten alınan ışınımın enerjisi düşürüldüğünde dış devreden akım geçebilmektedir.

Güneş ışınımında enerji taşıyıcısı olan fotonların enerjisi, malzemenin yasak enerji aralığındaki bir değerde veya bu değerden büyükse, foton değerlik bandındaki bir elektrona enerjisini aktararak elektronun iletkenlik bandına taşınmasına neden olur. Ancak iletkenlik bandına çıkan elektronlar burada çok kısa bir süre kalıp, değerlik bandına geri dönme eğilimindedir. İletkenlik bandına çıkan elektronlar, bu sürenin hemen ardından dış faktörlerden dolayı değerlik bandına geri dönemezlerse elektriksel akım oluşamaz ve bu enerji dönüşümüne katkısı bulunamaz. Bu durumda ihtiyaç duyulan güneş enerjisinin maksimum düzeyde soğurulması ve malzemenin yasak enerji aralığı ile güneş ışınlarının spektrumunun birbirine uyumlu olması için doğru yarı iletken malzeme seçimi oldukça önemlidir. Yarı iletken malzeme, elektrik yüklerinin birbirinden ayrılabilmesine izin verebilecek ve güneş ışınlarından maksimum düzeyde yararlanabilecek özellikte olmalıdır.

Yeryüzünde herhangi bir bölgede birim alana gelen güneş enerjisinin miktarını ve spekturumunu etkileyen değişkenler, coğrafyadan başlayıp, topografya, iklim koşulları ve hava kirliliğine kadar giden geniş bir aralıkta incelenebilir. Ancak, birim alana gelen güneş enerjisinin hangi oranda elektrik enerjisine dönüştürülebileceğini belirleyen, güneş pillerinin verimliliğidir[14]. Güneş pillerinin verimliliği iki temel etkene bağlıdır:

1. Üretilen fotovoltaik hücrenin verimliliği
2. Fotovoltaik hücre üzerine düşebilen güneş ışığının miktarı ve şiddeti

Hücre verimliliğini sınırlayan faktörlerin başında, güneş pillerinin üretiminde kullanılan malzemeler gelmektedir. Kullanılan malzemeler verimliliğin artırılmasını zorlaştırdığı için hücrenin tüm performansını sınırlayabilmektedir. Bu nedenle pil üzerine düşen ışın miktarını veya pilin ışık tuzaklama ve absorblayabilme kabiliyetini arttırarak pil verimini pozitif yönde etkilemek amacıyla ısıtma işlemi veya kimyasal pürüzlendirme gibi çeşitli işlemler yapılabilmektedir. Şekil 4.5'te güneş pilinin bileşenleri görülmektedir.



Güneş pilinin üst yüzeyinde, pil tarafından üretilen akımı toplayacak negatif yüklü ön temas noktaları bulunmaktadır. Özellikle silisyum güneş pilleri, üzerine düşen ışığın üçte biri kadar kısmını yansıtma özelliğine sahip olduğundan temas noktalarının altına, yansıtma özelliği bulunmayan ve pil yüzeyinden yansımaya engelleyen kaplama tabakası yerleştirilmektedir. Yansıtıcı olmayan kaplamanın altında, pildeki elektrik akımının ortaya çıktığı n katmanı ve p katmanı bulunur. Silisyum güneş pillerinde n katmanı genellikle fosfor atomları eklenmiş silisyumdan oluşmakta olup pilin negatif tarafını temsil eder. p katmanı ise genellikle bor atomları eklenmiş silisyumdan oluşur, pilin pozitif tarafıdır. İki katman arasında, p-n kavşağı denilen (Şekil 4.4), pozitif ve negatif yüklü elektronların karşılaştığı bir bölge bulunur. Pilin en arka yüzeyinde ise, elektronların girdiği pozitif temas noktası görevi gören arka panel yer almaktadır [9].

## 4.2 Güneş Hücresi Çeşitleri

Güneş hücrelerinde genellikle ince filmler veya silikon levhalar kullanılmaktadır. Şekil 4.6'da güneş hücreleri sınıflandırılmıştır.

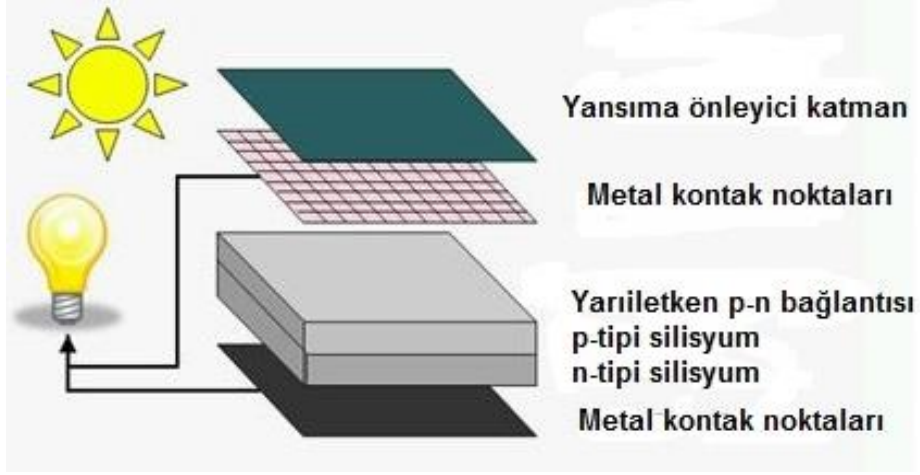


Şekil 4.6 Fotovoltaik hücre çeşitleri

Kristal silisyum hücreleri yaklaşık  $200 \mu\text{m}^2$ 'lik dilimler olarak üretilerek birbirine lehimlenmektedir. İnce film hücreleri günümüzde yaygın olarak kullanılmaya başlanmıştır. İnce film hücreler genellikle fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri kullanılarak elde edilmektedir. Uzun vadede nano yapıli güneş hücrelerinin de piyasadaki payının artması beklenmektedir.

#### 4.2.1 Kristal Silisyum Güneş Hücreleri

Kristal yapıdaki fotovoltaik hücrelerin en önemli bileşeni kristal silisyumdur. Klasik bir kristal silisyum hücresi farklı katkılanmış iki adet silisyum katmanından oluşur. Güneş ışığı ile temas eden katman fosfor ile negatif, alt katman ise bor ile pozitif şekilde katkılanmıştır. Hücrelerin ön ve arka taraflarına yerleştirilen kontaklar yardımıyla elektrik akımı elde edilmektedir. Güneş hücresinin ön yüzeyine ince bir silisyum nitrid veya titanyum oksit gibi ilave edilerek yansıtma önleyici olarak kullanılabilir. Şekil 4.7'de klasik bir kristal silisyum güneş hücresinin yapısı verilmiştir.



Şekil 4.7 Kristal silisyum güneş hücresi [81]

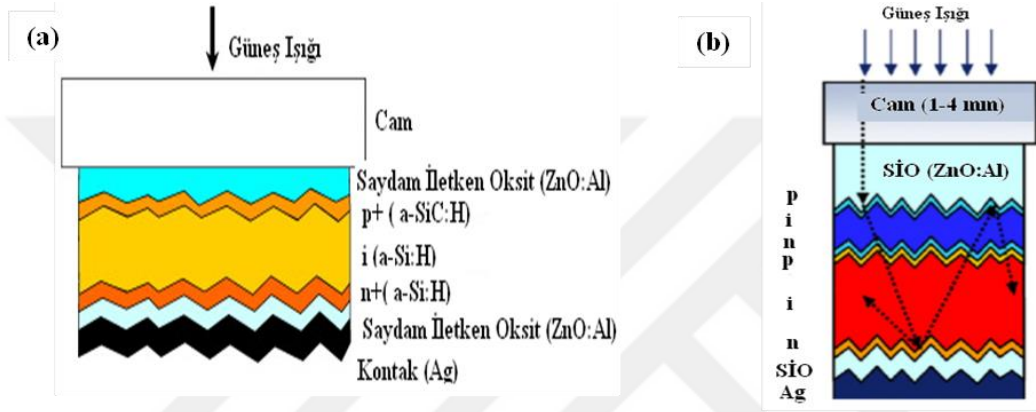
#### 4.2.2 İnce Film Güneş Hücreleri

1990'lı yıllardan beri güneş hücrelerinin üretimi için daha ince katmanlar kullanılması üzerinde çalışmalar yapılmaktadır. Fotoaktif yarıiletken malzemeler ve kontaklar taşıyıcı malzemeye ince katmanlar olarak biriktirilmektedir. Biriktirme işlemi için genellikle fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme yöntemleri kullanılmaktadır. Yarıiletken malzemesi olarak, amorf silisyum, bakır-iridyum-diselenür ve kadmiyum –tellürür kullanılmaktadır. Bu malzemelerin ışığı soğurma kapasiteleri yüksek olduğu için çok ince katmanları yeterli olmaktadır. Ayrıca, kristal yapıli silisyum hücrelerinin üretiminde 1500 °C gibi yüksek sıcaklıklar kullanılırken, buhar biriktirme ile ince film büyütme için 200-600 °C arasındaki sıcaklıklar gerekmektedir. İnce katmanlı güneş hücreleri standardın dışına çıkıp farklı şekillerde biçimlendirilebilir. Böylece fotovoltaiik modülünün ebatları üzerinde değişiklik yapılabilmektedir. Bununla beraber, ince katmanlı fotovoltaiik modüller, ek bir prosese ihtiyaç duyulmadan hücre üretimi ile birlikte modül haline getirilebilmektedir. Daha düşük malzeme ve enerji kullanılmasının yanında, daha verimli piller elde edilebildiği için ince film güneş pillerinin kullanılması klasik kristal silisyum filmlere göre daha avantajlıdır.

#### 4.2.3 Amorf Silisyum Güneş Hücreleri

Amorf silisyumda atomlar düzensiz halde bulunur ve bu nedenle yapısında açık bağlar bulunmaktadır. Bu bağlar, hidrojenle doymaktadır. Böylece hidrojenlenen amorf silisyum (a-Si:H) yapısı oluşmaktadır. Bu şekilde oluşan a-Si:H, kimyasal buhar biriktirme yöntemi ile Silan gazından (SiH<sub>4</sub>), yaklaşık 200 °C değerlerinde plazma reaktöründe üretilmektedir. Silisyumun p tipi veya n tipi olabilmesi için katkılandırılması

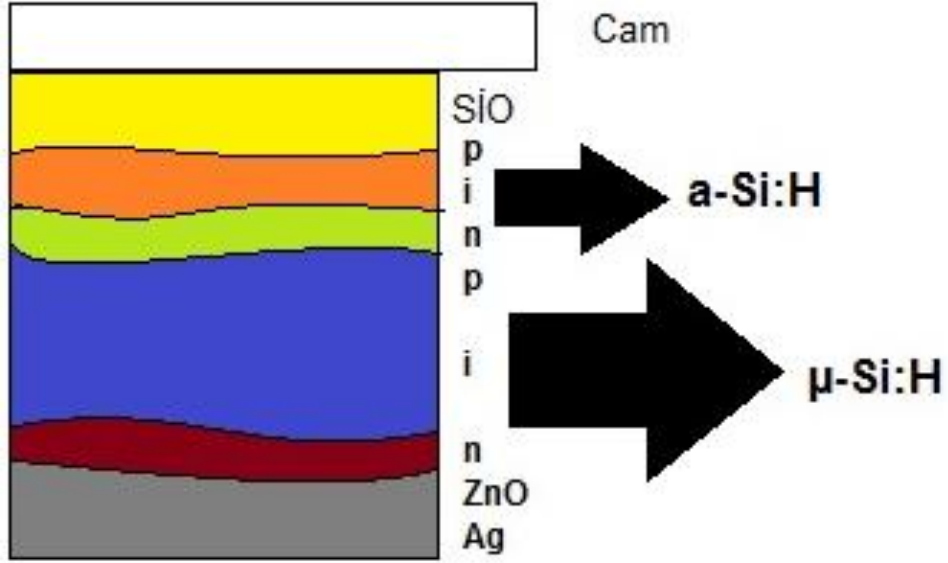
gerekmektedir ve katkılandırma işlemi  $B_2H_6$  veya  $PH_3$  gibi gazlar kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Ancak katkılandırılmış a-Si:H2 in difüzyon uzunluğu çok kısa olduğu için serbest elektronların birbiriyle birleşme olasılığı çok yüksektir. Böyle bir durumda elektrik üretimi sağlanamamış olur. Bunu önlemek için p ve n katmanlarının arasına hiç katkılandırılmamış bi i a-Si:H katmanı yetleştirilmektedir. Böylece, p ve n katmanları serbest elektronları ayıran bir elektrik alanı oluşturur ve ışık soğurularak elektrik enerjisi üretilebilir. P ve n katmanları elektrik alanı oluştururken, ışığın soğurulması için  $SiO$  tabakalar ön ve arka kontak olarak kullanılmaktadır. Şekil 4.8’de amorf silisyum güneş hücrelerinin yapısı verilmiştir.



Şekil 4.8 Amorf silisyum güneş hücresi [17]

#### 4.2.4 Kristal yapılı-Mikromorf Fotovoltaik Hücreler

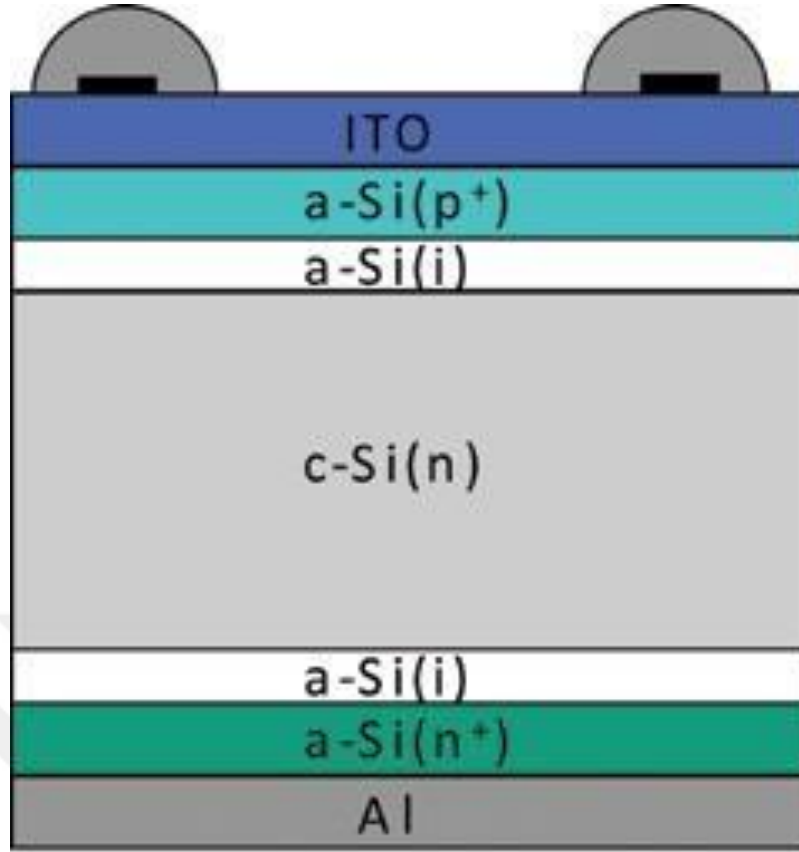
Mikromorf fotovoltaik hücreler, çok kristal yapılı silisyum ile, amorf yapılı silisyumun çift dizgili halde kullanılmasıyla elde edilen güneş hücreleridir. Şekil 4.9’da mikromorf güneş hücresi yapısı verilmiştir.



Şekil 4.9 Mikromorf fotovoltaik hücre yapısı

#### 4.2.5 İnce Katmanlı Heteroeklem Güneş Pilleri ( HIT )

1990 yılında Sanyo Firması tarafından geliştirilen HIT (ince katmanlı heteroeklem) güneş pilleri kristal ve amorf yapıların kombinasyonu olarak elde edilen yeni bir güneş pili yapısıdır [17,33]. Bu yapıda, Güneş ışınlarının soğurulması tekli veya çok kristalli silikon alt taban üzerinden gerçekleşmektedir. Tek kristalli silikon altlık yüzeyinde hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si: H) biriktirilmektedir. Ardından yüzeye ön ve arka kontak olarak SiO malzemelerle biriktirilme yapılmaktadır. HIT yapısında hidrojenlendirilmiş amorf silisyum katmanları direkt olarak alt taban üzerine biriktirilmektedir. Sanyo Firması tarafından kullanılan, ITO üzerinde uygulanmış HIT'in yapısı Şekil 4.10'da görülmektedir.



Şekil 4.10 ITO kullanılarak elde edilmiş HIT güneş pili yapısı [17]

HIT güneş pilinin verimlilik değeri %23 seviyelerine ulaşabilmektedir. Bununla birlikte iyileştirme çalışmaları devam etmektedir. Sanyo'ya göre yüksek verim elde edebilmek için yüksek kalitede a-Si:H arayüzeylere ve yüksek iletkenlikte SiO tabakalara ihtiyaç duyulmaktadır. SiO malzemelerin geniş bant aralığı, yüksek iletkenlik ve beraber diğer bileşenlerle olan uyumlu olması çok önemlidir [33,67,68].

## BÖLÜM5

---

### DENEYSEL ÇALIŞMALAR

#### 5.1 Saydam İletken Oksit Filmlerin Büyütülmesi

Deneyisel çalışmalarda, ZnO:Al (Al:ZnO) ve ZnO:Ga (Ga:ZnO) ince filmler 13,56 MHz radyo frekansına sahip sıçratma sisteminde büyütülmüştür.

Sıçratma işlemi, mekanik ve difüzyon pompası ile  $10^{-5}$  Pa değerine kadar düşebilen, r.f güç kaynağına sahip bir paslanmaz çelik kabinde, vakum altında gerçekleştirilmiştir.

Kabin içinde kaplanacak olan cam ile hedef malzeme arasında en uygun mesafe belirlenmiş ve sistem vakuma alınmadan önce sabitlenmiştir. Şekil 5.1'de sıçratma sistemi görülmektedir.



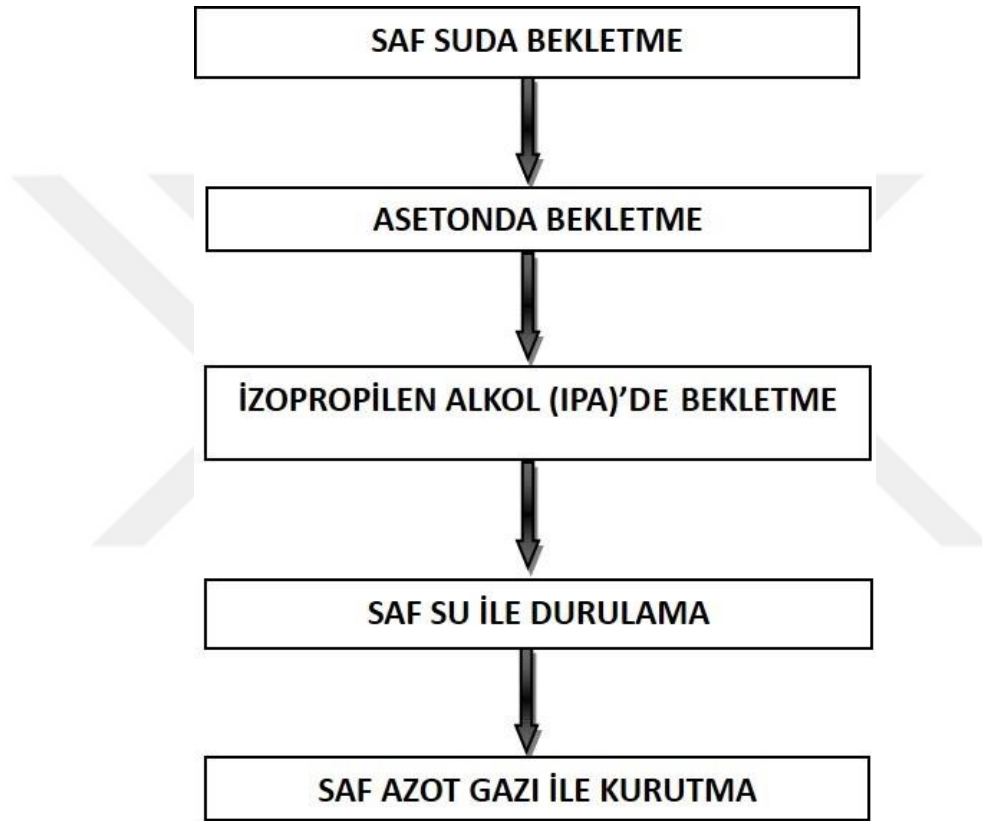
Şekil 5.1 Manyetik alanda sıçratma sistemi

Sıçratma işleminde, öncelikle mekanik pompa ve difüzyon pompası yardımı ile sistemin  $10^{-5}$  Pa mertebesine kadar vakum altına alınması sağlanmıştır. İstenen vakum değerine ulaşıldığında, proses gazı argon sisteme gönderilmiştir. Bu sırada hedef malzemenin kapağı açılarak ve gaz basıncı scroll pompası kullanılarak dengelenmiştir. Uygun gaz basıncı değerine ulaşıldığında ise r.f. güç kaynağı çalıştırılmıştır.

Hedef malzemenin cam yüzeyine seçilen uygun parametrelerde sıçratma işlemi gerçekleştirilmeden önce, 5 dakika boyunca ön sıçratma işlemi gerçekleştirilmiş ve böylece hedef üzerindeki kirliliklerin temizlenmesi sağlanmıştır. Ardından cam, hedef ile aynı doğrultuya getirilerek, yüzey üzerine kaplama başlatılmıştır. Bütün filmler 45 mm hedef altlık mesafesinde 30'ar dakika süresince cam yüzeyine biriktirilmiştir. Sıçratma işleminden sonra tüm sistem kapatılmış ve soğumaya bırakılmıştır.

## 5.2 Cam Temizleme Prosesi

Düz cam üzerine kaplanacak olan ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerde manyetik alanda sıçratılan atomların temiz cam yüzeyine tutunmasını sağlamak ve kaplama kalitesini arttırmak amacıyla cam temizleme işlemi gerçekleştirilmiştir. ŞİŞECAM'dan temin edilen cam altlıklar sırasıyla saf suda, asetonda, izopropilen alkolde 10'ar dakika bekletildikten sonra 10 dakika boyunca saf suda durulanmıştır. Ardından saf azot gazı ile kurutma işlemi uygulanmıştır. Cam altlık malzemelerde yapılan temizleme işleminin akış şeması Şekil 5.2'de gösterilmiştir.



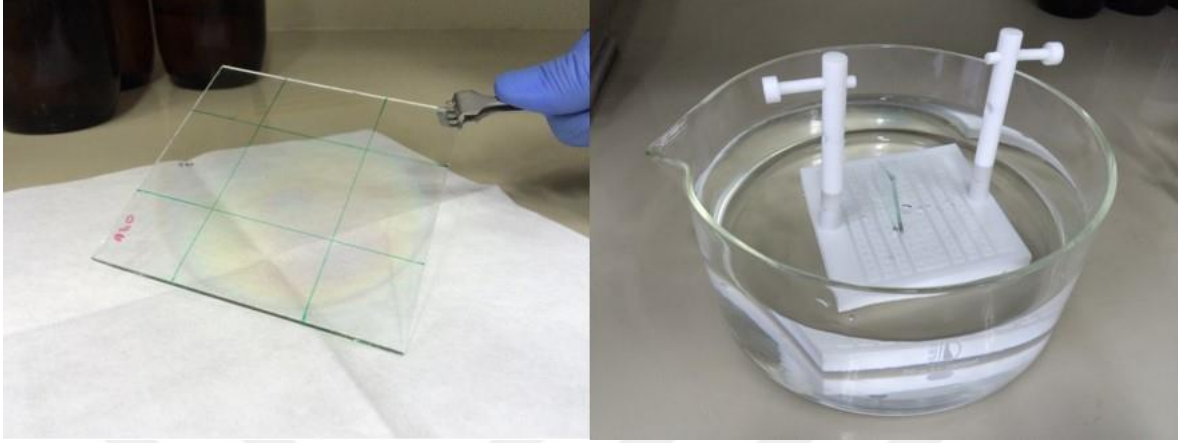
Şekil 5.2 Cam temizliğinde uygulanan işlem şeması

## 5.3 Kimyasal Pürüzlendirme

10x10 cm<sup>2</sup> alanında ve 2 mm kalınlığındaki düz camlar üzerine kaplanmış olan ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmler, ışık tuzaklama kabiliyetinin artırılması amacıyla kimyasal olarak pürüzlendirilmiştir.

ZnO:Al kaplamalar için, %0,5 oranında NH<sub>4</sub>Cl ve %0,1 oranında HCl çözeltileri, ZnO:Ga kaplamalar için ise %0,1 HCl ve %0,1 HF çözeltisi kullanılmıştır. Film kaplanmış camlar aşındırma öncesinde 2x2, 3x3 cm ve 4x4 cm boyutlarında cam kesici ile kesilmiştir. Ardından

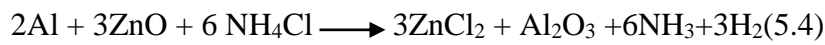
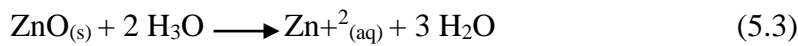
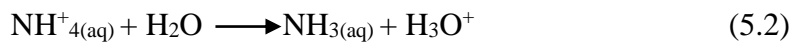
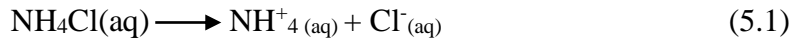
tutucu tablaya yerleştirilen camlar, çözeltiler içerisinde farklı sürelerde bekletilmiş ve saf azot gazı ile kurutulmuştur. Kimyasal pürüzlendirme işlemleri oda sıcaklığında gerçekleştirilmiştir. şekil 5.3'te pürüzlendirme işlemi görölmektedir.



şekil 5.3 Pürüzlendirme işlemi

### 5.3.1 ZnO:Al Filmlerin NH<sub>4</sub>Cl ile Pürüzlendirilmesi

ZnO:Al filmlerin kimyasal aşındırma prosesinde ilk olarak, %0,5'lik amonyum klorür (NH<sub>4</sub>Cl) kullanılmıştır. Optimum üretim koşulları belirlenen ZnO:Al ince filmlere farklı uygulama sürelerinde aşındırma işlemleri uygulanmıştır. Aşındırma süreleri, 5 dk., 10 dk., 15 dk., 20 dk. ve 25 dk. şeklinde değiştirilmiştir. İşlem sırasında meydana gelen reaksiyon zinciri 5.1-5.4 eşitliklerindeki gibidir [70].



Pürüzlendirme işleminin şeması şekil 5.4'te gösterilmiştir.

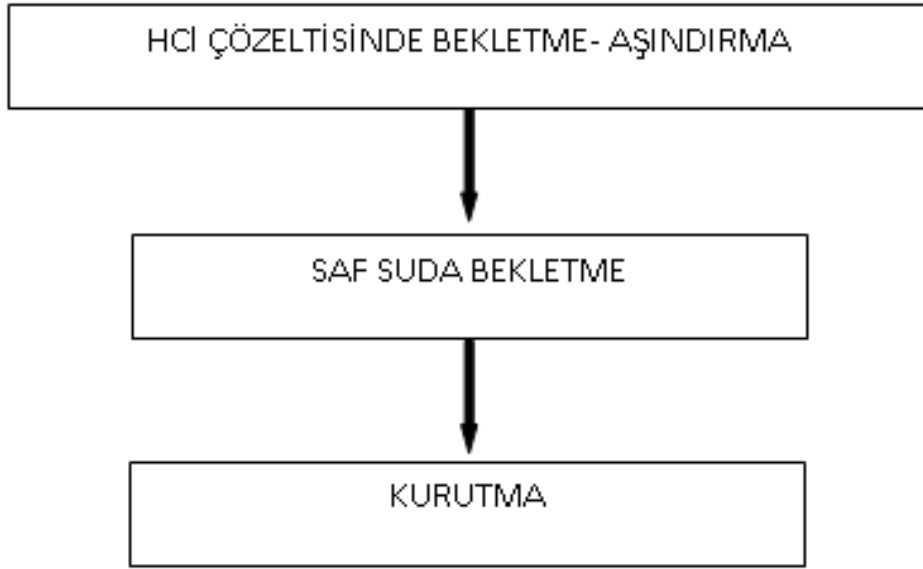


Şekil 5.4 ZnO:Al filmlerin  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile yüzey pürüzlendirme işlemi

Elde edilen pürüzlendirilmiş filmler saf su içerisinde 2 dakika boyunca durulanmış ve saf azot gazı ile kurutulmuştur. Ardından, yüzey morfolojisi, optik geçirgenlik, püsluluk ve elektriksel öz direnç bakımından SEM, AFM, UV-Vis spektroskobu, püsluluk cihazı ve dört uçlu ölçüm probu ile detaylı olarak incelenmiştir.

### 5.3.2 ZnO:Al Filmlerin HCl ile Pürüzlendirilmesi

165 W r.f. gücü kullanılarak 30 sccm (dakika başına akan standart santimetreküp) argon basıncında ve 45 mm hedef altlık mesafesinde manyetik alanda büyütülen ZnO:Al film kaplamalar için uygulanan kimyasal aşındırma işleminde, %0,1'lik hidroklorik asit (HCl) kullanılmıştır. Direnç değerleri ve yüzey özellikleri önceden belirlenmiş ZnO:Al filmler % 0,1'lik HCl çözeltisi içerisine daldırılarak bekletilmiştir. Bekleme süreleri 3 sn., 5 sn., 7sn. ve 10 sn. şeklinde değiştirilmiştir. Aşındırma sonrası saf su ile durulama işlemi 2 dakika boyunca uygulanmıştır. Ardından pürüzlendirilmiş filmler azot ortamında kurutulmuştur. Son direnç ölçümleri dört uçlu ölçüm probu kullanılarak yapılmış ve ardından yapısal, morfolojik ve optik özellikleri üzerinde meydana gelen değişimleri incelemek için aşındırma öncesinde gerçekleştirilen ölçümler tekrar edilmiştir. HCl ile pürüzlendirme işleminin şeması Şekil 5.5'te verilmiştir.



Şekil 5.5 ZnO:Al ince filmlerin HCl ile kimyasal aşındırma işlemi

### 5.3.3 ZnO:Ga Filmlerin Pürüzlendirilmesi

Optimum parametrelerde büyütülen ZnO:Ga filmler, % 0,5 'lik  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisi ile 5, 10, 15, 20, 25 dakika boyunca aşındırılmıştır.

Asitlerle uygulanan aşındırma işleminin etkisini incelemek amacıyla % 0.1 HCl çözeltisi içerisine daldırılarak farklı sürelerde bekletilmiştir. Bekleme süreleri; 3 sn., 5 sn., 7 sn., 10 sn., 15 sn., 20 sn., 30 sn. şeklinde değişmektedir.

En uygun özelliklerde büyütülmüş olan ZnO:Ga ince filmlerde HF ile yüzey pürüzlendirme işlemi, 15, 30, 45 ve 60 saniye sürelerinde uygulanmıştır.

Asitlerle uygulanan pürüzlendirme işleminin kontrolünü kolaylaştırmak ve ZnO:Ga filmlerin yüzey pürüzlülük değerlerini arttırarak daha yüksek performanslar elde edebilmek amacıyla, kimyasal pürüzlendirme işleminde etanol ve pentan çözeltileri kullanılarak deneyler gerçekleştirilmiştir. %50 su ve %50 etanol kullanılarak %0,1'lik HCl çözeltisi hazırlanmış ve 60, 75, 90, 105 ve 120 saniye boyunca kimyasal aşındırma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Pürüzlendirme sonrasında ise filmler, sırasıyla etanol, su ve pentan kullanılarak 2'şer dakika boyunca durulanmış ve saf azot gazı ile kurutulmuştur.

ZnO:Ga filmlerde HCl'in etkisinin arttırılması amacıyla %0,1 HCl çözeltisine farklı oranlarda  $\text{HNO}_3$  ilavesi yapılarak pürüzlendirme işleminin etkileri incelenmiştir. %0,1'lik HCl çözeltisine HCl/ $\text{HNO}_3$  oranı 5:1, 4:1, 3:1 ve 2:1 olacak şekilde asit ilavesi yapılmıştır. Elde edilen bütün filmlerin öz direnç SEM, AFM ve optik geçirgenlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve birbiriyle karşılaştırılarak en uygun pürüzlendirme çözelti ve süresi belirlenmiştir.

## 5.4 Fotovoltaik Uygulamalar

En uygun oran ve sürede aşındırılan ince filmlerin üzerine, TÜBİTAK bünyesindeki PECVD sistemi kullanılarak, 13.56 MHz frekansında, ve yüksek vakum ortamında Güneş pilini katmanlarından olan katkı ve saf hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) filmler büyütülmüştür. Büyütme sırasında sistemde önceden belirlenen reçeteler kullanılmıştır.

PECVD sistemi, reaktörler, yükleme odası, gaz akışı kontrolcülere, turbo moleküler ve mekanik vakum pompaları, ısıtıcılar ve bunların işleyişlerini kontrol etmek için kullanılan elektronik ve/veya mekanik kontrolcü ve bilgisayarı içermektedir.

Çoğu plazma reaktöründe olduğu gibi çalışmada kullanılan PECVD reaktörleri plazmanın iki paralel elektrot arasında oluşturulduğu diyot yapısındadır. Alttaban toprak potansiyelinde tutulan Anot üzerinde büyütülürken r.f. gücü, gaz girişinin bir duş yardımı ile sağlandığı katot üzerinden yapılır.

## 5.5 Analiz Yöntemleri

Yüzey pürüzlendirme işlemi sonrasında, filmlerin optik, elektriksel, morfolojik özellikleri ve kristal yapılarının belirlenmesi için uygulanan karakterizasyon işlemleri aşağıdaki gibidir.

### 5.5.1 Yüzey Direnci Ölçümü (Dört Uçlu Ölçüm Probu)

Filmlerin öz direnç değerleri dört uçlu ölçüm probu tekniği ile ölçülmüştür. Ölçüm için signatone Pro-4 Resistivity Measurement Systems marka dört uçlu ölçüm probu kullanılmıştır. Çalışmalar sırasında kullanılan cihaz şekil 5.6'da gösterilmiştir.



Şekil 5.6 Dört uçlu ölçüm probu

### 5.5.2 Film Kalınlığı ve Yüzey Yapısının İncelenmesi

Film kalınlığı ve yüzeylerin incelenmesi işlemleri taramalı electron mikroskobu (SEM) ve atomic kuvvet mikroskobu (AFM) ile gerçekleştirilmiştir.

Film kalınlık ölçümleri ve kesit yapısı JEOL JSM 6335-F ve JEOL JSM 6510-LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir.

Genel yüzey morfolojisi ve pürüzlülük değişimleri atomik kuvvet mikroskobu (AFM) analizleri için 1 Hz tarama hızındaki Q-Scope 400 by Ambios Technology Corporation cihazı kullanılmıştır.

Görüntü alınırken Scan Atomic V5.0.0 SPM kontrol yazılımı kullanılmıştır. Ortalama yükseklik görüntüdeki en düşük noktayı referans noktası seçerek belirlenmiştir.

Hesaplamalar Eşitlik 5.5, 5.6 ve 5.7'ye göre yazılım tarafından yapılmıştır.

$$\bar{Z} = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n=N} Z_n \quad (5.5)$$

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n=N} (Z_n - \bar{Z})^2} \quad (5.6)$$

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^{n=N} |Z_n - \bar{Z}| \quad (5.7)$$

(z: standart sapma değeri, Ra: ortalama pürüzlülük, Rq: birim kare alandaki ortalama pürüzlülük) Eşitlik 5.5'teki z değerlerinin standart sapması yardımıyla Root Mean Square (Rq) değeri yazılım tarafından Eşitlik 5.6'daki formül ile hesaplanmıştır. Ortalama pürüzlülük değeri (Ra) ise Eşitlik 5.7 yardımıyla hesaplanmıştır.

SEM ve AFM cihazları ile ZnO:Al ve ZnO:Ga filmler için film büyütme sonrasında yapılan tüm analizler, kimyasal pürüzlendirme sonrasında tekrar edilmiş ve elde edilen sonuçlar pürüzlendirme için uygun parametrelerin belirlenmesinde kullanılmıştır.

### 5.5.3 Optik Geçirgenlik ve Pusluluk Analizi

ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin görünür ve kızılötesi bölgelerde geçirgenliğinin ölçülmesi için, ŞİŞECAM-ARGE bünyesinde bulunan Ultraviolet-visible (UV-VIS) spektrometre (Varian Cary5000, 300 nm-800 nm dalgaboylu ve Perkin Elmer Uv/Vis/Nir Spectrometer Lambda 900, 280 nm-2500 nm dalgaboylu) kullanılmıştır. Eşitlik 5.4 kullanılarak ince filmlerin optik bant aralıkları,  $(\alpha hv)^2 - hv$  grafiğinin lineer kısmından hesaplanmıştır.

$$T = \exp(-\alpha t) \quad (5.8)$$

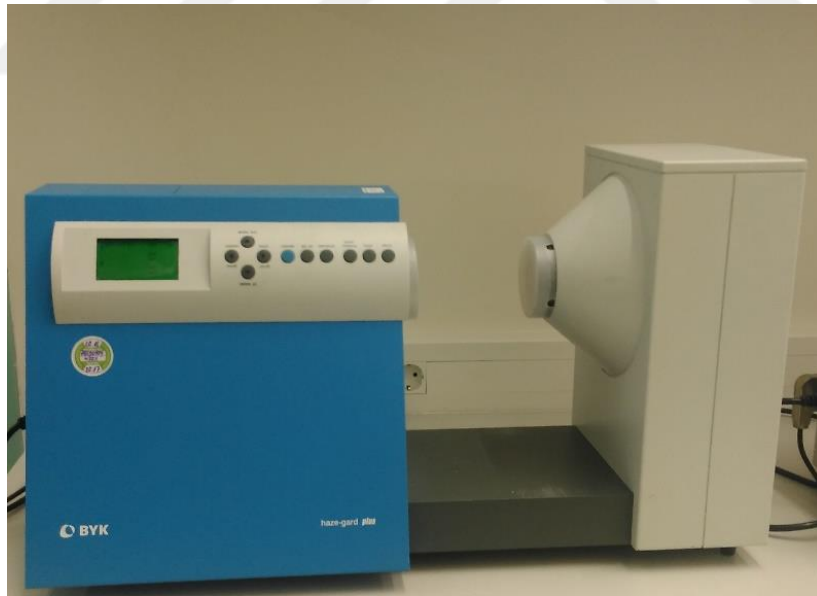
(T: optik geçirgenlik,  $\alpha$ : optik emilim ve t: film kalınlığı)

Kullanılan Uv-vis. spektroskop Şekil 5.7’de görülmektedir.



Şekil 5.7 Ultraviolele visible spektroskop

Pusluluk ölçümleri de ŞİŞECAM-ARGE bünyesinde bulunan, BYK–haze goard plus marka cihaz kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Şekil 5.8’de kullanılan pusluluk ölçüm cihazı verilmiştir.



Şekil 5.8 Pusluluk ölçüm cihazı

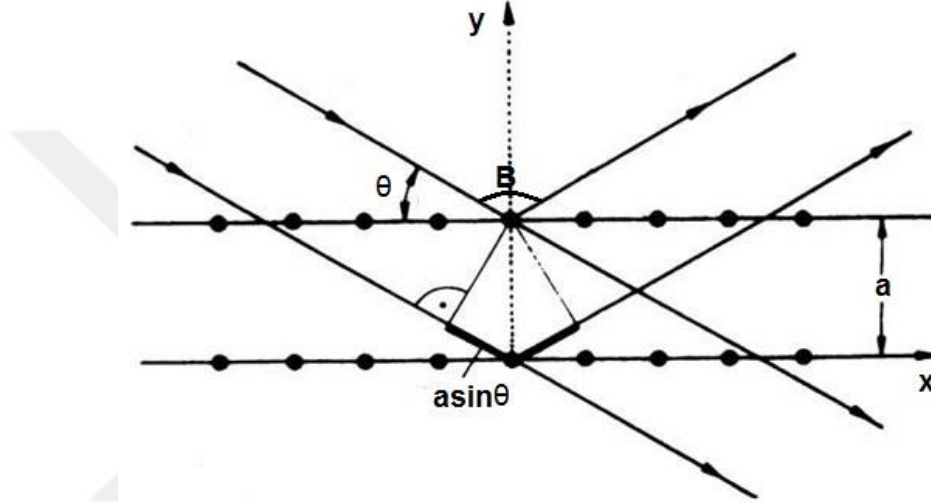
#### 5.5.4 Tane Boyutu Hesabı ve X ışını Difraksiyonu (XRD)

Filmlerin yapısal özellikleri, Tübitak-MAM bünyesindeki 40 kV'da PanalyticalX'Pert Pro MPD kırınımölçer ve ince film modunda 40 mA (Cu hedef:  $\lambda = 0,1541$  nm) kullanılarak X-ışını kırınımı (XRD) ile incelenmiştir.

Filmlerin kristal boyutları  $\lambda$  ve B'nin X-ışını dalga boyu olduğu Sherrer formülü yardımıyla belirlenmiştir. Eşitlik 5.9'da Sherrer formülü verilmiştir.

$$D = \frac{0,9\lambda}{B \cos\theta} \quad (5.9)$$

( $\lambda$  ve B X gelen ve yansıyan ışını dalga boyları )



Şekil 5.9 X ışınlarının atomlar arası düzlemde kırını [42]

XRD'de analiz edilecek olan numuneye hizalanarak X ışını gönderilir ve yansıyan X ışınları dedektör yardımıyla belirlenerek kristal yapısına da bağlı olarak numuneye özel bir XRD deseni oluşturulur. Oluşan desende, yoğunluğu saçılan ışınların açısına bağlı olarak değişiklik gösteren pikler bulunmaktadır. XRD analizinde, X ışınları kristal malzemeler içinde Bragg yasasına göre kırınım yapmaktadır. Gelen ışının dalga boyu ve açısı bilindiğinde incelenen numunenin kafes özellikleri gibi bilgilere ulaşılabilmektedir.

#### 5.5.5 Başarım Ölçütü Değeri Hesaplama

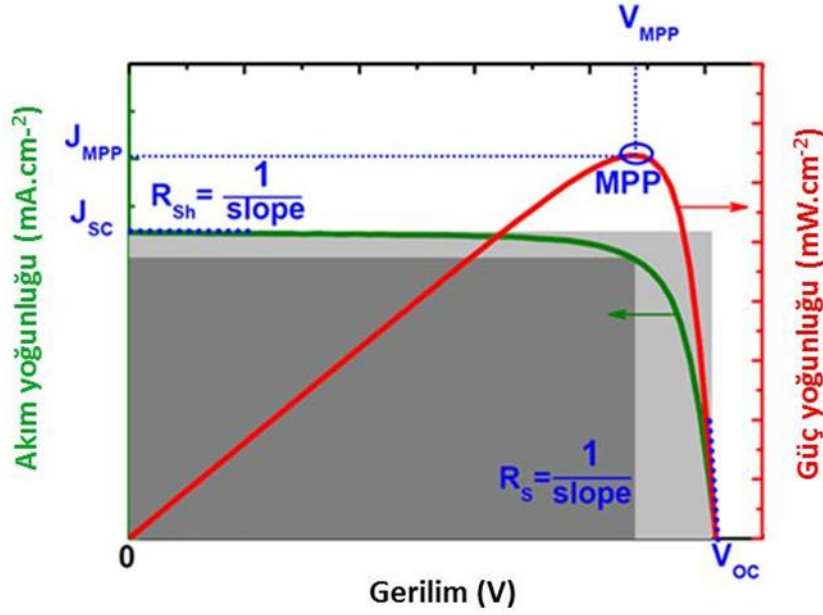
Yüksek geçirimli düşük dirençli filmlerin birbiriyle rahatlıkla kıyaslanması için başarım ölçütü hesaplanmıştır. Bunun için figure of merit (FOM) eşitliğinden faydalanılmıştır. FOM, Eşitlik 5.6'da belirtildiği gibi optik özelliklerin elektriksel özelliklere oranını ifade eder ve buradan optimum biriktirme parametrelerine ulaşılabılır.

$$FOM = \frac{T}{R_{sh}} \quad (5.10)$$

(T: görünür spektrumda ortalama geçirgenlik ve  $R_{sh}$  ince filmin öz direnci)

### 5.5.6 Güneş Pili Karakterizasyonu

Fotovoltaik aygıtlar için en temel ve en önemli karakterizasyon aracı I-V ölçümleridir. Basit olmasının karşın aygıt kalitesi hakkında en çok bilgiyi veren yöntemdir. Şekil 5.10'da ideal bir I-V eğrisi verilmiştir.



Şekil 5.10 İdeal I-V Eğrisi

İdeal bir I-V eğrisi Şekil 5.10'da görülmektedir. Aydınlatma altında yapılan ölçümlerde toplam akım sıfır olduğunda ölçülen gerileme açık devre gerilimi ( $V_{oc}$ ), uygulanan gerilim sıfır olduğunda ölçülen akıma kısa devre akımı ( $I_{sc}$ ) adı verilir. Akım ve gerilim çarpımının maksimum olduğu noktaya maksimum güç noktası (MPP) adı verilir. Maksimum güç noktası (MPP) doluluk faktörü (FF) parametresini belirler:

$$FF = \frac{J_{MPP} \times V_{MPP}}{J_{sc} \times V_{oc}} \quad (5.11)$$

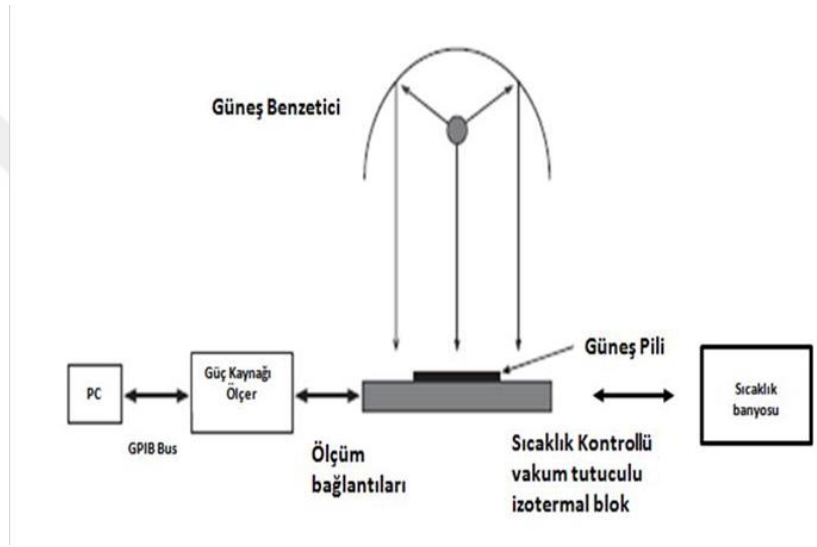
$V \rightarrow \infty$  için eğrinin eğiminin tersi seri direnç,  $R_s$  ve  $V \rightarrow -\infty$  için eğrinin tersi şönt direncidir ( $R_{sh}$ ). ve verim kayıplarına neden olurlar.  $R_s$  güneş pilindeki tüm dirençsel kayıplardan sorumludur (kontakt dirençleri, tabakaların öz dirençleri gibi) ve bu nedenle mümkün olduğunca düşük değerde

tutulması gerekir. Şönt direnci ( $R_{Sh}$ ), şönt kayıplarından sorumludur ve mümkün olduğunca yüksek olması gerekir.

Bir güneş pilinin verimliliği ( $\eta$ ) ışık etkisi ile üretilen elektriksel güç ve güneş pilinin üzerine düşen ışık gücünün arasındaki oran olarak tanımlanır:

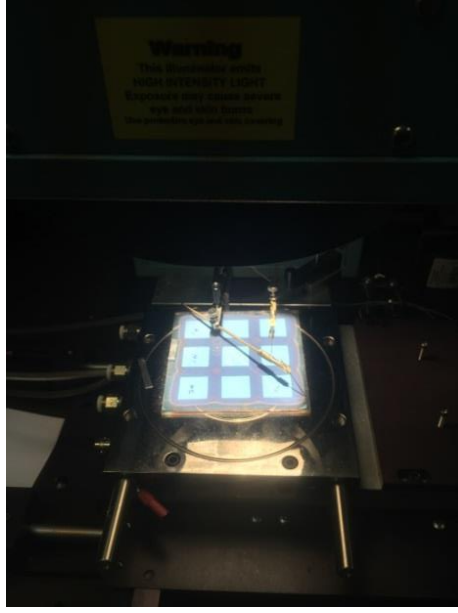
$$\eta = \frac{J_{MPP} \times V_{MPP}}{P_{in}} = \frac{J_{SC} \times V_{OC} \times FF}{P_{in}} \quad (5.12)$$

Güneş pillerinin I-V karakteristiği ölçümlerinde kullanılan ölçüm sistemin şematik gösterimi Şekil 5.11’de görülmektedir.



Şekil 5.11 I-V Karakteristik ölçüm düzeneği şematik gösterimi

Ölçümler AM1.5G ( ASTM G173-03) tayfsal dağılımda, güneş pilinin üzerinde  $1000 \text{ W/m}^2$  güç yoğunluğunda ışık sağlayan bir A sınıfı güneş benzeticinin aydınlatmasında gerçekleştirildi. Sıcaklık kontrollü bir vakum tutucu üzerine yerleştirilen güneş pillerinin sıcaklıklarının ölçümler süresince  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ’de sabit kalması sağlandı. Kablo ve bağlantılardan kaynaklanacak kayıpları azaltmak için akım-gerilim ölçümleri dört-uçlu ölçüm yöntemi ile alındı. Kullanılan ölçüm sisteminin resmi Şekil 5.12’de görülmektedir.



Şekil 5.12 I-V Karakteristik ölçüm düzeneği

**SONUÇ ve ÖNERİLER**

ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmler, ışık tuzaklama kabiliyetinin artırılması amacıyla kimyasal olarak pürüzlendirilmiştir. ZnO:Al kaplamalar için, %0,5 oranında NH<sub>4</sub>Cl ve %0,1 oranında HCl çözeltileri, ZnO:Ga kaplamalar için ise %0,1 HCl ve %0,1 HF çözeltisi kullanılarak farklı sürelerde aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir.

**6.1 NH<sub>4</sub>Cl ile Yüzey Aşındırma Süresinin ZnO:Al Filmlerin Özellikleri Üzerindeki Etkisi**

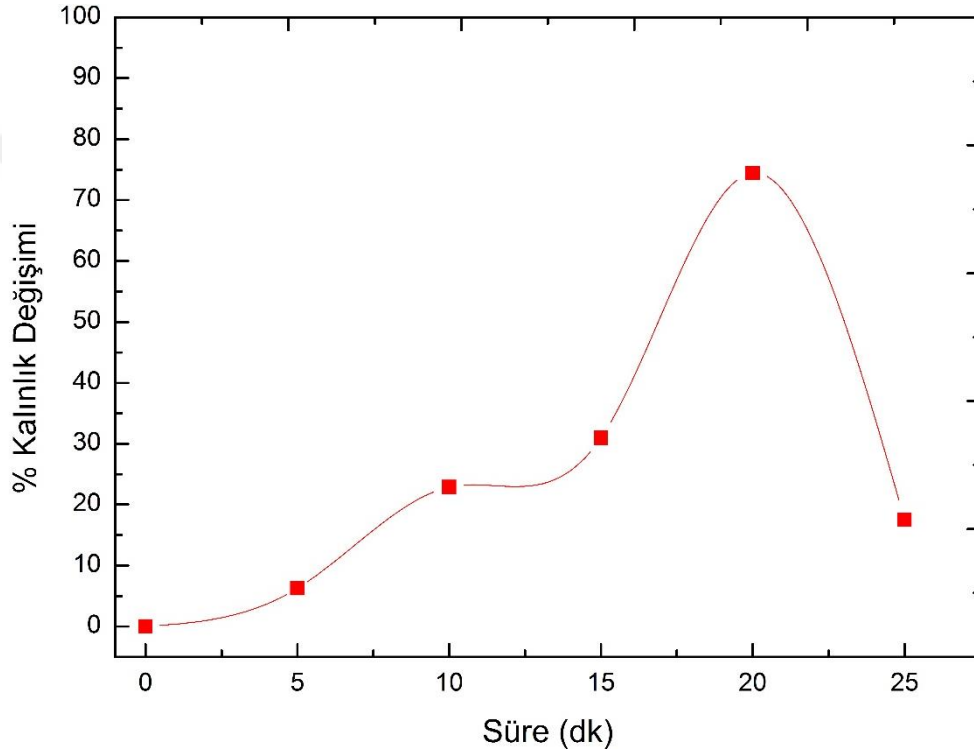
Farklı sürelerde aşındırılan filmlerin özdirenç ölçümleri, dört uçlu ölçüm probu yardımıyla yapılmıştır. Süre değişimine bağlı olarak aşındırma işlemi öncesinde ve sonrasında elde edilen sonuçlar Çizelge 6.1’de verilmiştir.

Çizelge 6.1.ZnO:Al filmlerin NH<sub>4</sub>Cl ile aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası özdirenç değerleri, kalınlık ve direnç değişimi

Aşındırma Süresi (dk)	Aşındırma Öncesi Kalınlık (nm)	Aşındırma Öncesi Yüzey Direnci (mV)	Aşındırma Öncesi Özdirenç x10 <sup>-3</sup> (Ω.cm)	Aşındırma Sonrası Kalınlık (nm)	Aşındırma Sonrası Yüzey Direnci (mV)	Aşındırma Sonrası Özdirenç x10 <sup>-3</sup> (Ω.cm)
<b>Referans</b>	223	27	0,60			
<b>5</b>	223	77	1,72	209	81	1,70
<b>10</b>	223	27	0,60	172	32	0,55
<b>15</b>	223	63	1,41	154	84	1,29
<b>20</b>	223	74	1,65	57	106	0,61
<b>25</b>	223	35	0,78	184	69	1,27

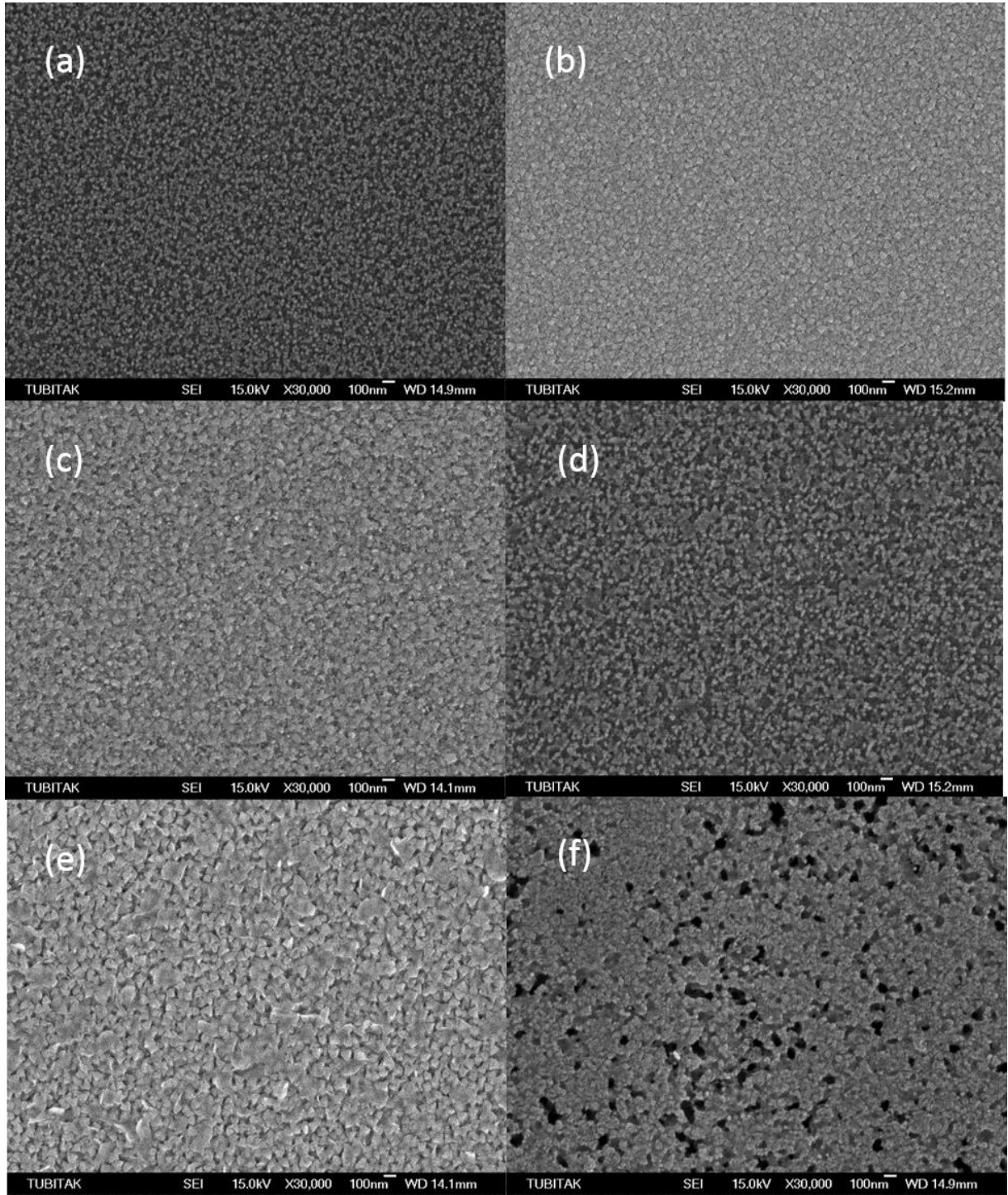
Çizelge 6.1’de görüldüğü gibi; aşındırma süresi arttıkça, kaplanmış filmlerin özdirencinin arttığı tespit edilmiştir. Bu durumun nedenleri arasında, artan aşındırma süresine bağlı olarak film kalınlığının azalması, aşındırma etkisiyle yüzeyde artan kusurlar ve tane sınırlarının etkisi sayılabilir.

Film kalınlığında ve özdirencinde meydana gelen değişiklikler küçük olsa bile filmin özelliklerinde önemli etkiler meydana getirmektedir [65]. Film kalınlıkları artan aşındırma süresi ile birlikte azalmıştır. Ancak, 25. dakikada film kalınlığı tekrar artmıştır. Bu durumun nedeninin pürüzlendirilen filmin oksijen ile reaksiyona girerek film yüzeyi üzerinde bir oksit tabakasının oluştuğu düşünülmektedir. Şekil 6.1’de süreye bağlı kalınlık değişimi grafiği verilmiştir.



Şekil 6.1 NH<sub>4</sub>Cl ile aşındırılan ZnO:Al filmlerin süre-kalınlık değişimi grafiği

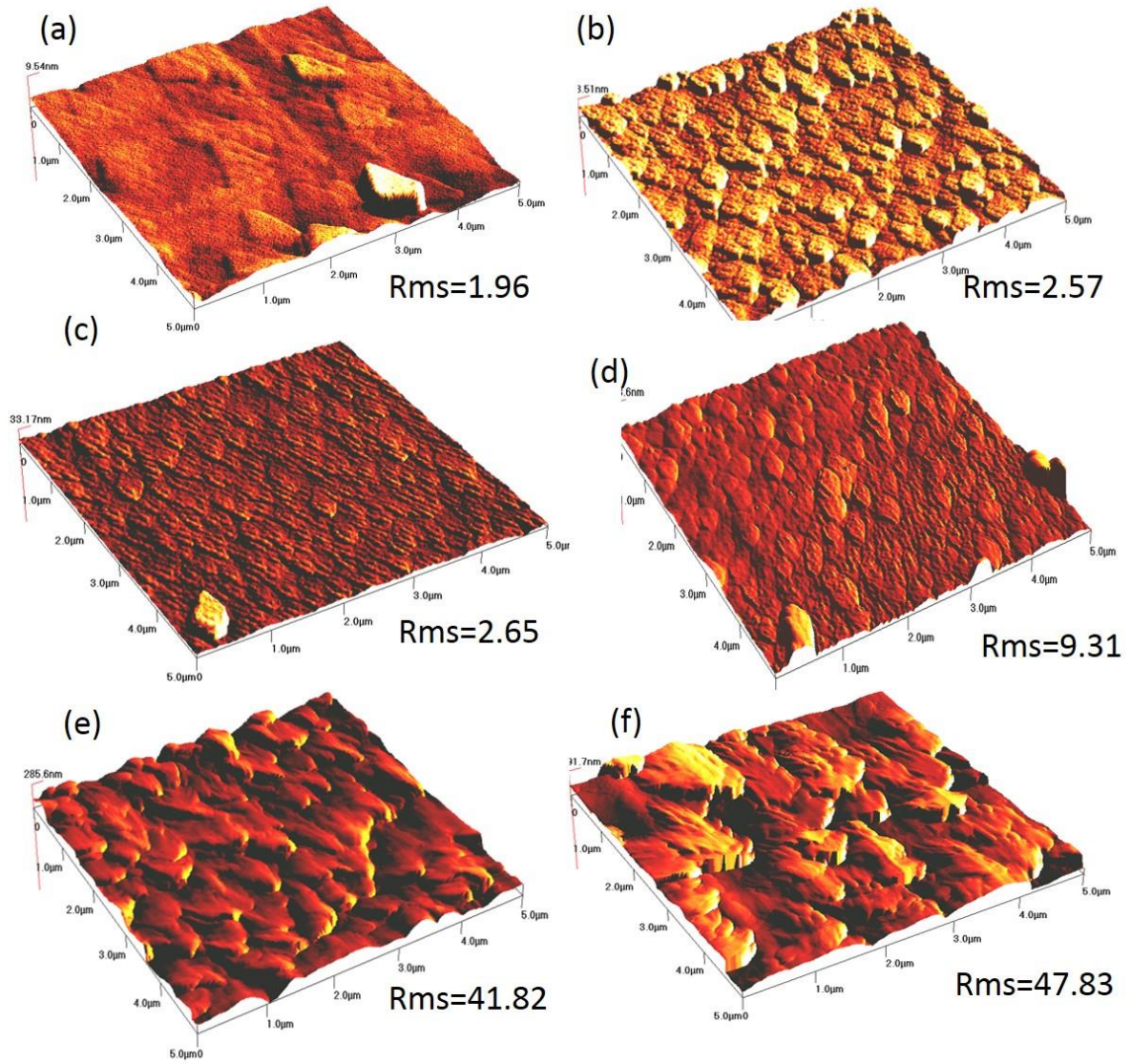
NH<sub>4</sub>Cl ile aşındırılan ZnO:Al filmlerin kalınlık değerleri artan süre ile birlikte azalmıştır. Bunun nedeni, çözeltide tutma süresinin artması ile birlikte yüzeyden alınan tane miktarının artması olabilir. Özellikle 15. ile 25. dakika arasında film yapısındaki kalınlık değişimi çok yüksektir. Farklı sürelerde aşındırılan ZnO:Al ince filmlerin yüzey özellikleri taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Şekil 6.2’de farklı aşındırma sürelerinde pürüzlendirilmiş ZnO:Al yüzeylerinin SEM görüntüleri verilmiştir



Şekil 6.2 Farklı aşındırma sürelerinde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile pürüzlendirilen  $\text{ZnO}:\text{Al}$  yüzey SEM görüntüleri;(a) referans, (b) 5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk., (f) 25 dk.

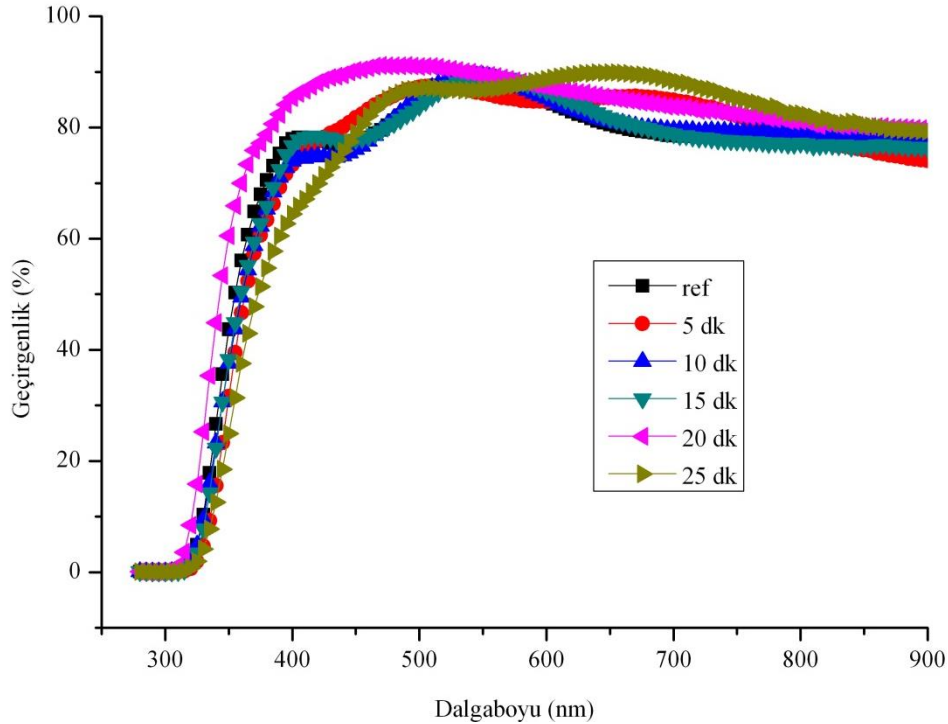
Elde edilen SEM görüntüleri ve Eşitlik 5.4'e göre  $\text{ZnO}:\text{Al}$  filmlerde  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Zn ve Al ile reaksiyona girebilmektedir. Yong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, meydana gelen reaksiyonların tane sınırlarında çok daha hızlı ilerlediğini gözlemlemiştir [69].

Şekil 6.2'ye göre, 15 dakikalık pürüzlendirme süresinden sonra, öncelikli olarak, yüzey bozulmaya başlamış ve 20. dakikadan sonra ise üniform yapı bozularak krater benzeri görüntüler meydana gelmiştir. Artan pürüzlendirme süresi ile taneler arasındaki mesafe giderek artmıştır. Taneler arasında meydana gelen mesafe artışının, geniş dağılım aralığında yüksek optik geçirim elde edilmesini sağladığı bilinmektedir [9, 13]. Ancak tez çalışmasında elde edilen verilere göre, artan aşındırma süresi ile film yüzeyinde bozulma meydana gelmektedir. Bu nedenle pürüzlendirme için uygun sürenin belirlenmesinde tüm analiz sonuçları göz önünde bulundurulmalıdır. Aşındırma süresinin morfolojik yapı üzerindeki etkilerini gözlemlemek amacıyla AFM analizi yapılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 6.3'te verilmiştir.



Şekil 6.3 Farklı aşındırma sürelerinde  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile pürüzlendirilen  $\text{ZnO}:\text{Al}$  filmlerin yüzey pürüzlülük değişimi; (a) başlangıç, (b) 5 dakika, (c) 10 dakika, (d) 15 dakika, (e) 20 dakika ve (f) 25 dakika

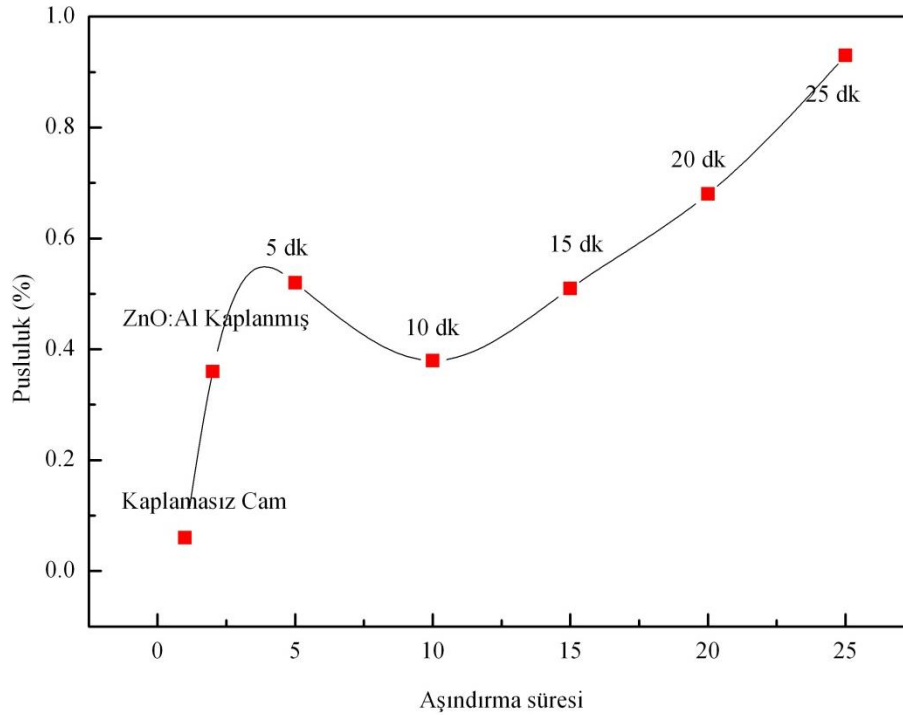
%0,5'lik amonyum klorür çözeltisinde aşındırılan ZnO:Al filmlerin AFM analizi, Q-Scope 400 by Ambios Technology Corporation cihazı ile 5x5 µm boyutlarında gerçekleştirilmiştir. Farklı aşındırma süreleri için elde edilen RMS değerleri 5 dakika için 2,57 nm, 10 dakika için 2,65 nm, 15 dakika için 9,31 nm, 20 dakika için 41,82 nm ve 25 dakika için 47,83 nm şeklindedir. Artan pürüzlendirme süresi ile birlikte ortalama pürüzlülük değeri (Rms) de artmıştır. Çizelge 6.2'de RMS değerleri yer almaktadır. Fernandez [65] ve Hüpkes [52] ZnO:Al'nin aşındırılması üzerine yaptığı çalışmalarına göre, aşındırma süresi arttıkça reaksiyona giren atom sayısının arttığı görülmüştür. Yong [69] ve Sun [70] ZnO ile Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> arasındaki kafes uyumsuzluğundan dolayı (%18,4), filmlerdeki dislokasyon miktarının fazlalığına bağlı olarak tane sınırlarında meydana gelen aşınmanın daha hızlı ilerlediğini belirtmiştir [69,70]. Tez çalışması kapsamında elde edilen sonuçlar, Fernandez [65], Yong ve Sun[70]'ın çalışma sonuçları ile benzerlik göstermektedir. AFM görüntüleri ve RMS değerlerine göre aşındırma işlemi sonucunda pürüzlülük değeri 25. dakikada maksimum değere ulaşmıştır. Ancak SEM görüntülerine göre, 25. dakikada film yapısında bozulmalar meydana geldiği görülmektedir. Şekil 6.4'te pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin görünür bölgedeki optik geçirgenlik grafiği verilmiştir.



Şekil 6.4 Farklı aşındırma sürelerinde NH<sub>4</sub>Cl ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin optik geçirgenlik değişimi

Kimyasal pürüzlendirme işlemi sonrasında ZnO:Al ince filmlerin optik özellikleri, Ultraviolet–visible (UV–VIS) spektrometre (Varian Cary5000, 300 nm-800 nm dalgaboylu ve Perkin Elmer Uv/Vis/Nir Spectrometer Lambda 900, 280 nm-2500 nm dalgaboylu) cihaz ile ölçülmüştür. Şekil 6.4'te 280 nm-900 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiş olan ölçüm sonuçları yer almaktadır. Bütün filmlerin ortalama geçirgenliği yaklaşık % 82 olarak hesaplanmıştır. Elde edilen ölçüm sonuçlarına göre, görünür bölgede en yüksek optik geçirgenlik 20 dakika aşındırılmış filmde % 86,674 olarak ölçülmüştür. Elektriksel özdirenç ölçümleri ve SEM görüntülerine göre, 10. ila 25. dakika arasında uygulanan pürüzlendirme süresinin ışık tuzaklama kabiliyeti ve verim açısından en uygun değer olduğu belirlenmiştir.

Yüzey pürüzlülüğü, özellikle güneş pillerinde kullanılacak olan ZnO:Al filmlerde silikanın düşük ışık emilimini artırmak için oldukça gereklidir [9]. Bu nedenle SiO<sub>2</sub> yüzey dokusunun pürüzlülük değerinin artırılması, ışık yakalama ve dağıtma özellikleri açısından büyük önem taşımaktadır. AFM, SEM ve optik geçirim analizlerine göre, pürüzlendirilmiş ZnO:Al filmlerin yüzey morfolojisi ile optik geçirgenlik değerleri arasında birbirine uyumlu sonuçlar elde edilmiştir.



Şekil 6.5 Farklı aşındırma sürelerinde NH<sub>4</sub>Cl ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin pusluluk değişimi

Pürüzlendirme işlem sonrası incelenmesi gereken önemli parametrelerden biri de pusluluk değişimidir [12,52,65,]. Şekil 6.5'te yar alan pusluluk aşındırma-zaman değişim grafiğinde

görüldüğü gibi aşındırma süresi arttıkça pisluluk yüzdesi de artmaktadır. Aşındırma süresi- pisluluk yüzdesi değişim değerleri Çizelge 6.2’de tekrar verilmiştir.

Çizelge 6.2 ZnO:Al filmlerinNH<sub>4</sub>Cl ile aşındırma süresine bağlı olarak RMS, pisluluk, ortalama geçirgenlik ve başarıml ölçütü değerleri

Aşındırma Süresi (sn.)	RMS (nm)	Pisluluk (%)	Ortalama Geçirgenlik (%)	Başarıml Ölçütü $\times 10^4 (\Omega.cm)^{-1}$
Başlangıç	1,94	0,36	81,300	135
5	2,57	0,52	83,610	49,32
10	2,65	0,38	81,555	148,35
15	9,31	0,51	81,623	63,18
20	41,82	0,68	86,674	142,83
25	47,83	0,93	84,856	66,93

## 6.2 HCl ile Yüzey Aşındırma Süresinin ZnO:Al İnce Filmler Üzerindeki Etkileri

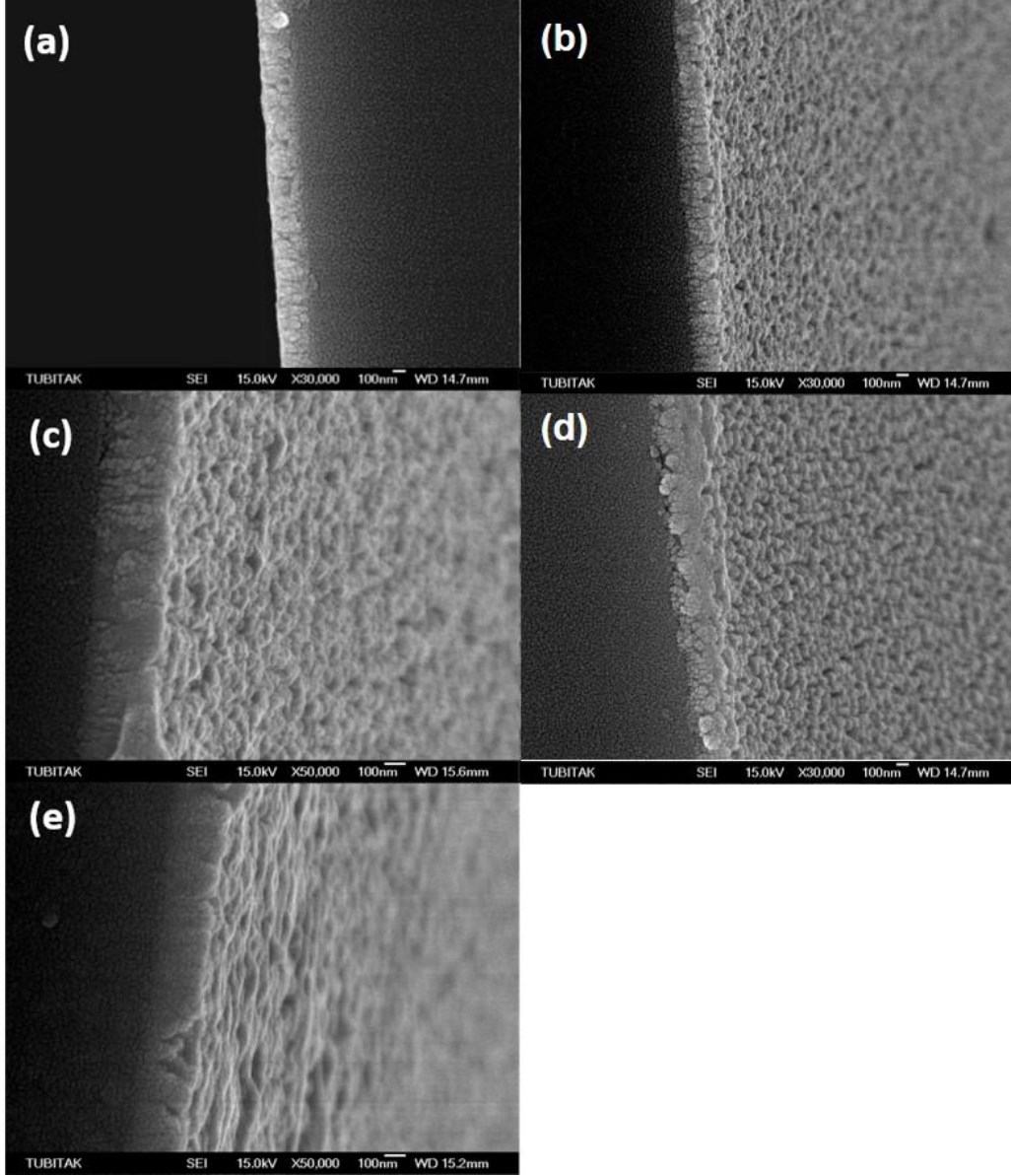
ZnO:Al filmlerde yüzey pürüzlendirme işlemi ikinci olarak %0.1’lik hidroklorikasit(HCl) çözeltisi kullanılarak gerçekleştirilmiş ve pürüzlendirme süresinin filmler üzerindeki etkisi, SEM,AFM,UV-Visspektroskobu, dört uçlu ölçüm probu ve pisluluk cihazı ile incelenmiştir. 3, 5, 7, 10 s sürelerinde aşındırılan filmlerin özdirenç değerleri Çizelge 6.3’te verilmiştir.

Çizelge 6.3 ZnO:Al filmlerin %0.1 HCl çözeltisinde, aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası direnç değerleri

Aşındırma Süresi (s)	Aşındırma Öncesi Kalınlık (nm)	Aşındırma Öncesi Özdirenç (mV)	Aşındırma Öncesi Özdirenç $\times 10^{-3} (\Omega.cm)$	Aşındırma Sonrası Kalınlık (nm)	Aşındırma Sonrası Özdirenç (mV)	Aşındırma Sonrası Özdirenç $\times 10^{-3} (\Omega.cm)$
<b>Referans</b>	400	27	1,08	400	27	0,60
<b>3</b>		55	2,20	375	58	2,07
<b>5</b>		46	1,84	356	56	2,17
<b>7</b>		71	2,84	271	83	2,24
<b>10</b>		82	3,28	302	98	2,96

Çizelge 6.3 incelendiğinde, film kalınlıkları, artan pürüzlendirme süresiyle birlikte azaldığı, öz direnç değerinin ise arttığı görülmektedir.

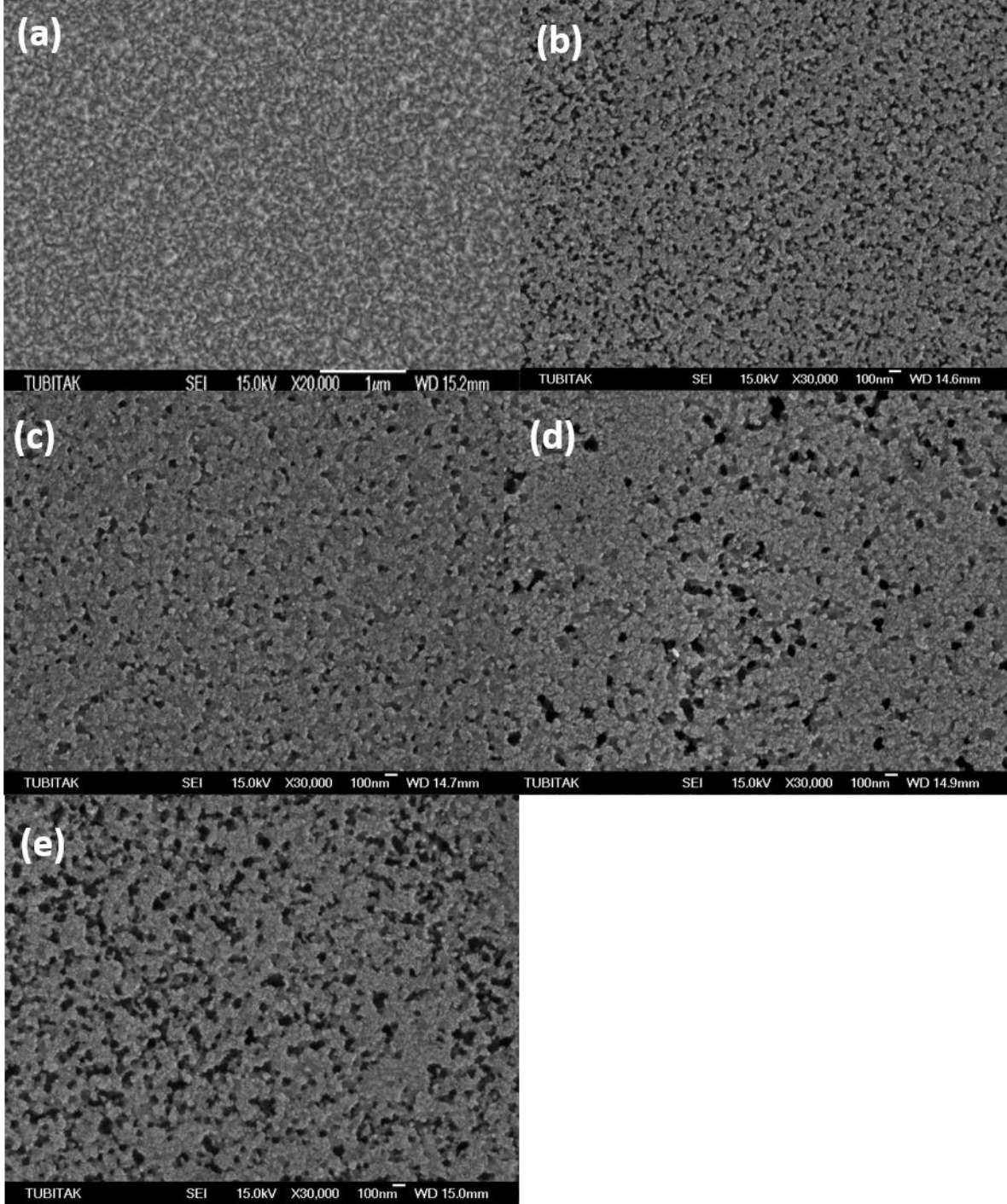
Kalınlık değeri, ilerleyen aşınma süresi ile birlikte 10. saniyeye kadar azalma göstermiştir. Ancak 10.saniyede film kalınlığında artış meydana gelirken öz direnç değeri düşmüştür. Ruske [72] ve Sittinger'e [71] göre, bu durumun nedeni artan süreyle aşınan filmin oksitlenmesi ve film yapısının bozulması şeklinde açıklanmaktadır.



Şekil 6.6 Farklı sürelerde HCl ile pürüzlendirilen ZnO:Ga filmlerin kesit görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s.

Şekil 6.6'da HCl ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile kesit görüntüleri ve kalınlık değerleri görülmektedir. Artan süre ile beraber filmlerdeki kolonsal yapı ortaya çıkmaya başlamış ve 7. saniyede en belirgin halini almıştır. 10. saniyede ise film yüzeyi

bozulmuş ve kullanıma elverişsiz hale gelmiştir. Pürüzlendirme işleminde önemli olan, işlemin hızlı gerçekleşmesi değil, filmlerin istenen şekilde aşınması ve işlem sonucunda meydana gelen film yapısının, güneş pillerinde kullanıldığında yüksek verim elde etmek için uygun olmasıdır [73].

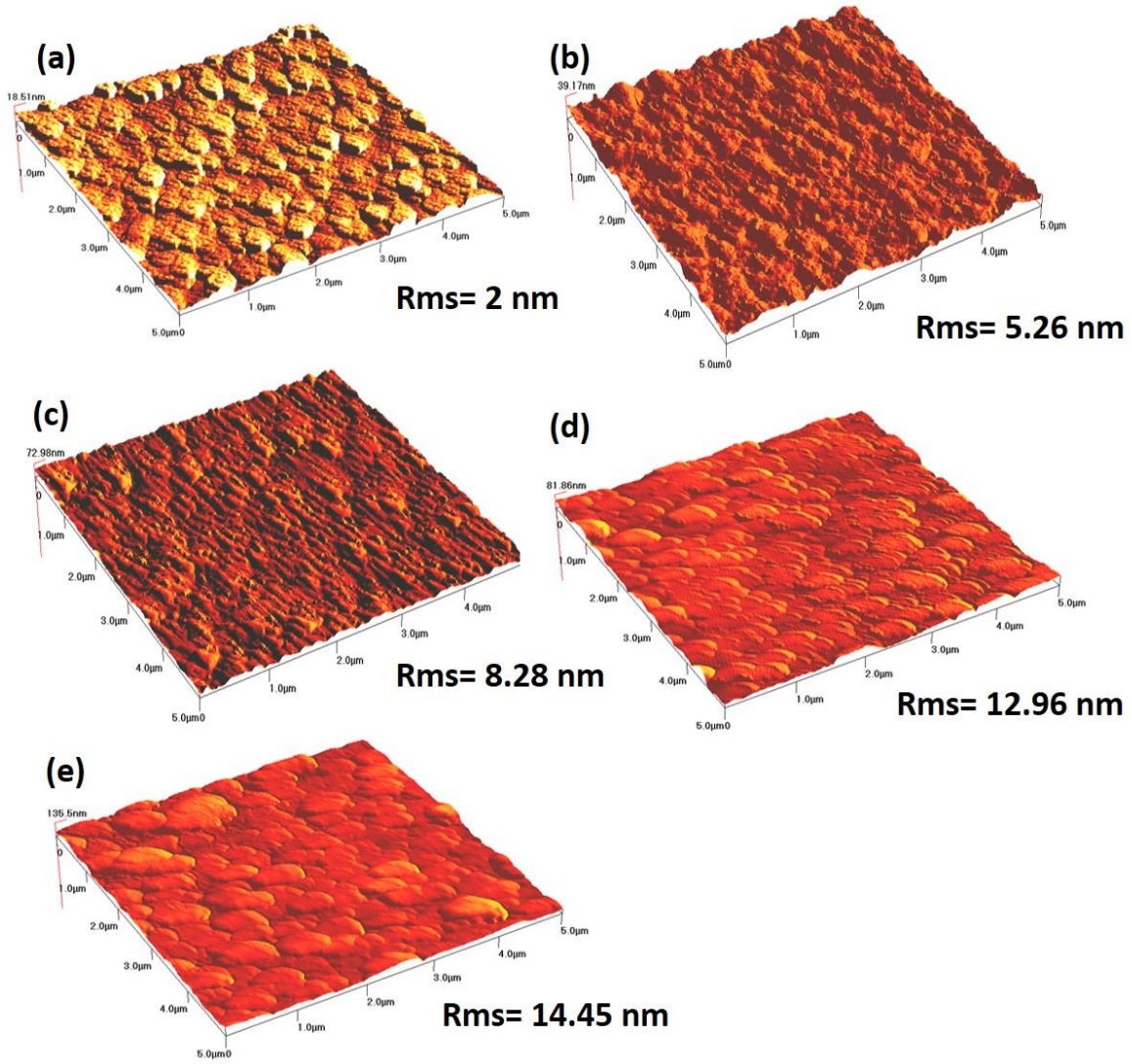


Şekil 6.7 Farklı sürelerde HCl ile pürüzlendirilen ZnO:Al filmlerin yüzey görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s.

Yüzey görüntüleri, ışık saçılma ve tuzaklama özelliklerinin aşınma süresini değiştirerek kontrol edilebileceğini göstermektedir. Sürenin artmasıyla birlikte yüzeyde delikli yapılar meydana gelmeye başlamıştır. Başlangıçta sıkı şekilde görünen film yapısı, taneler arasında hızlı ilerleyen aşınma sonucunda bozulma göstermiştir. 7. saniyede boşluklar kontrollü şekilde ilerlemekteyken, 10 saniye aşındırılan filmde büyük boşluklu bir yapı meydana gelmiştir.

Pürüzlendirme süresinin yetersiz olması optik özellikleri desetekleyici olmadığı için uygun sürenin belirlenmesi büyük önem taşımaktadır. Ruske [72] ve Sittinger'e [71] göre çözeltili yüzeye etki etmeden önce, film biriktirme sırasında yapıda meydana gelen kusurlar pürüzlendirme sonucunda elde edilen filmin yapısını da etkilemektedir. Bu nedenle biriktirme parametreleri, filmin üniform ve sıkı şekilde büyüyerek uygun şekilde pürüzlendirilmesi ve ışık saçılımının artırılması açısından çok önemlidir. Cho, Kluth [64] ve Hüpkes'e [52] göre düzgün şekilde büyütülmüş sıkı yapıdaki filme çözeltili nüfuz ettiğinde düzensiz aşınma önlenmiş olur ve aşınma işlemi yavaş gerçekleşir.

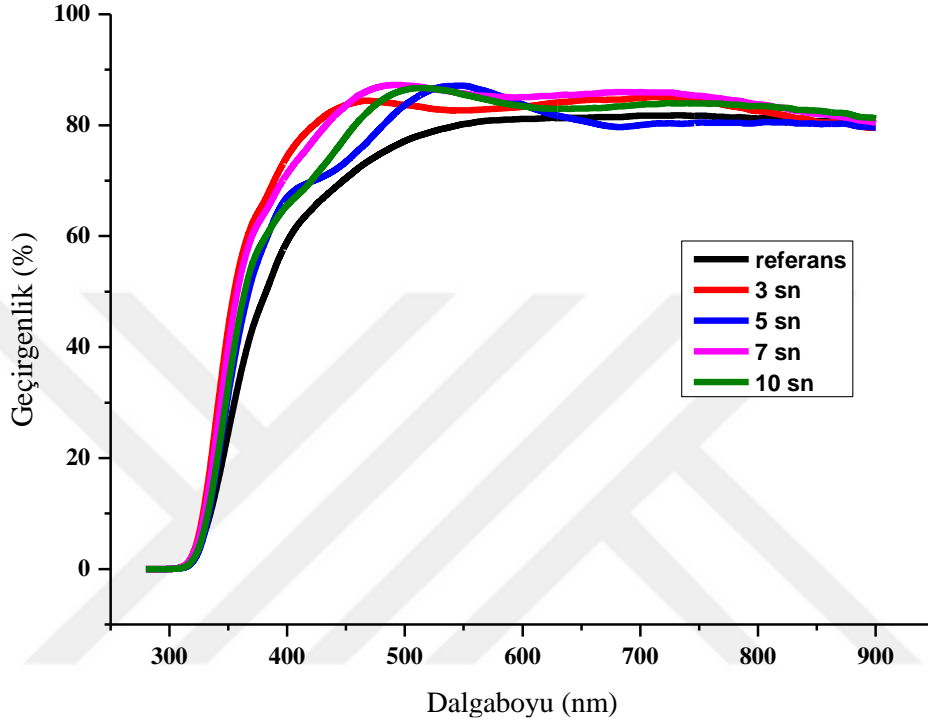
Şekil 6.7'deki taramalı elektron mikroskopu görüntüleri ile Şekil 6.8'deki AFM sonuçları birbirini desteklemektedir. AFM sonuçları Şekil 6.8'de verilmiştir.



Şekil 6.8 Farklı sürelerde HCl ile pürüzlendirilen filmlerin ZnO:Al filmlerin AFM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s.

Kimyasal aşındırma sonrasında aşındırma süresinin filmlerin yüzey morfolojileri üzerindeki etkisi incelenmiştir. Filmlerin yüzey yapısı kullanılan çözeltiye ve aşındırma süresine yakından bağlıdır. Pürüzlendirilmiş ZnO:Al yüzeylerindeki krater boyutları sürenin artmasıyla beraber artış göstermiştir. HCl ile yapılan aşındırma işleminde film dokusunda meydana gelen pürüzlü ve kraterli yüzeyler ışığın daha fazla tutulmasını sağlayabilir. Böylece, film yapısı uygulanacak güneş pillerinde verim artışını destekleyici olabilir. Gerçekleştirilen çalışmaları destekleyici olarak, Cho'ya göre silisyumlu ince film güneş pillerinde etkili bir ışık saçılması sağlayan yüzey morfolojileri pil performansını artırmaktadır [74]. Elde edilen atomik kuvvet mikroskobu görüntülerine göre, yüzey pürüzlülüğü artan aşındırma süresiyle beraber artış göstermiştir. En yüksek pürüzlülük değeri 7. ve 10. Saniyelerde ölçülmüştür. Kantitatif atomik kuvvet mikroskobu analizi, SEM

sonuçlarında gözlemlenen yüzey morfolojilerinde meydana gelen değişimleri yansıtmaktadır. Ancak uygun pürüzlendirme süresinin seçiminde filmin optik geçirgenliği ve öz direnç değeri de göz önünde bulundurulmalıdır. Bu açıdan 7 saniye, filmlerin elektriksel ve yüzey özellikleri açısından pürüzlendirme için en uygun süredir. Şekil 6.9 ve Çizelge 6.4'teki optik geçirim ve püsluluk değerleri de bu durumu desteklemektedir.



Şekil 6.9 Farklı sürelerde HCl ile aşındırılan ZnO:Al filmlerin optik geçirgenlik grafiği

Şekilde gösterilen optik özellikler ZnO:Al filmler üzerindeki aşındırma etkisini ortaya koymaktadır. Optik özelliklerin, artan süre ile birlikte iyileşme gösterdiği görülmüştür. Pürüzlendirilmemiş filmin optik geçirgenliği %81,3 iken, pürüzlendirme ile birlikte filmlerin ortalama optik geçirgenliği yaklaşık %86 olarak ölçülmüştür. En yüksek geçirgenlik değeri, 7 saniye aşındırılan film için %86,48 olarak ölçülmüştür. Optik geçirgenliği yüksek olan film yapısı, aynı zamanda pürüzlü bir yüzey morfolojisi ile desteklendiğinde, güneş pilleri için yüksek verimli bir taban oluşturabilmektedir. Çizelge 6.4'te HCl ile uygulanan pürüzlendirme işleminin optik geçirgenlik ve yüzey pürüzlülüğü üzerindeki etkisi görülmektedir.

Çizelge 6.4 ZnO:Al filmlerin %0,1 HCl çözeltisinde, aşındırma süresine bağlı olarak ortalama geçirgenlik, püsluluk, ortalama pürüzlülük değeri ve başarıml ölçütü

Aşındırma Süresi (s)	Ortalama Pürüzlülük (nm)	Püsluluk (%)	Ortalama Geçirgenlik (%)	Başarıml Ölçütü $\times 10^4 (\Omega.cm)^{-1}$
Referans	2	0,36	81,300	135
3	5,26	2,18	86,300	41,6
5	8,28	4,12	85,13	37,5
7	12,96	4,19	86,48	37,7
10	14,45	3,48	85,9	29,02

İnce filmlerde başarıml ölçütü, optik geçirgenliğin öz dirence bölünmesi ile hesaplanarak filmlere uygulanan işlemin başarısını ifade etmektedir. Başarıml ölçütünün yüksek olması, filmin düşük elektriksel öz direnç ve yüksek optik geçirmeye sahip olduğunun bir göstergesi olarak hesaplanmıştır. Aşındırma sonrasında başarıml ölçütü değeri pürüzlendirilmemiş filme göre büyük bir düşüş göstermiştir. Bunun nedeni pürüzlendirme sonucunda öz direnç değerinin artmasıdır.

Lee'ye [76] göre yüksek püsluluk değerinin artmasının nedeni, pürüzlü film yüzeylerinde ışık saçılımı arttığı için yüksek iç yansıma meydana gelerek görünür bölgede (kısa dalga boyu) ışık absorpsiyonu artmasıdır. Elde edilen sonuçlara göre filmlerin püsluluk değerindeki artış aşındırma süresi arttıkça yüzey özelliklerinin pürüzlü bir hal almasına bağlı olabilir. 10. saniyede ise filmde oksitlenme meydana geldiği için filmlerin yapısı bozulmuş ve diğer filmlere göre yüksek pürüzlülüğe sahip olmasına rağmen püsluluk değeri düşüş göstermiştir.

Elde edilen atomik kuvvet mikroskopu ölçümleri, elektriksel öz direnç değerleri, optik geçirgenlik ve püsluluk değerleri göz önünde bulundurulduğunda ZnO:Al filmlerde %0,1'lik HCl çözeltisi ile aşındırma işleminde 7. saniyede en verimli sonuçlara ulaşılmıştır.

### 6.3 ZnO:Ga Film Özelliklerine HCl ile Aşındırma Süresinin Etkisi

ZnO:Ga filmlerin cam üzerinde büyütülmesi; 230W r.f. gücü, 40 sccm Ar gaz basıncı ve hedef-altlık arası mesafe 45 mm seçilerek gerçekleştirilmiştir.

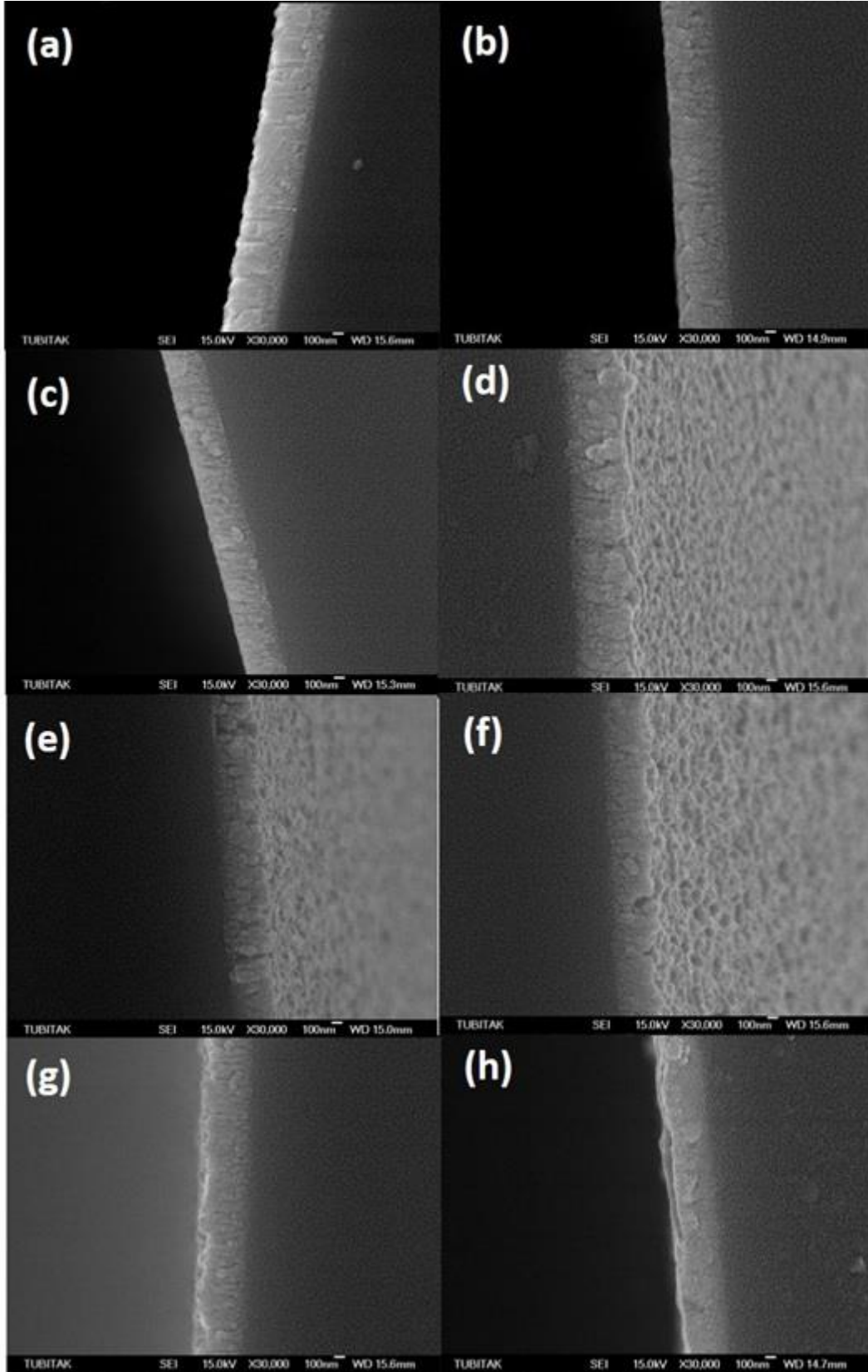
Büyütülen filmlerde elektriksel, optik ve filmlerin yüzey özellikleri incelenmiştir. Ardından %0,1'lik HCl çözeltisinde farklı sürelerde (3-30 s) yüzey aşındırma işlemi gerçekleştirilmiştir. Pürüzlendirilmiş filmlerin yüzey dirençleri dört uçlu ölçüm probu kullanılarak ölçülmüştür. Film

kalınlıkları ve yüzey yapısı SEM analizi ile incelenmiş, yüzey pürüzlülük değerleri ise AFM ile ölçülmüştür. Optik geçirgenlik ve pusluluk değerleri 300-2500 nm aralığında ölçülmüş ve görünür bölgedeki geçirgenlikleri hesaplanmıştır. Çizelge 6.5'te filmlerin aşındırma öncesi ve sonrasındaki öz direnç ve kalınlık değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.5 ZnO:Ga filmlerin HCl ile aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası direnç değerleri, kalınlık ve direnç değişimi

Aşındırma Süresi (s)	Aşındırma Öncesi Kalınlık (nm)	Aşındırma Öncesi Yüzey Direnci (mV)	Aşındırma Öncesi Öz direnç $\times 10^{-3}$ ( $\Omega.cm$ )	Aşındırma Sonrası Kalınlık (nm)	Aşındırma Sonrası Yüzey Direnci (mV)	Aşındırma Sonrası Öz direnç $\times 10^{-3}$ ( $\Omega.cm$ )
<b>Başlangıç</b>	484	28	1,40	-	-	-
<b>3</b>		27	1,3	416	44	1,87
<b>5</b>		32	1,54	421	50	2,11
<b>7</b>		36	1,54	376	40	1,74
<b>10</b>		31	1,26	248	51	1,58
<b>15</b>		29	1,04	231	45	1,53
<b>20</b>		34	1,64	272	49	1,33
<b>30</b>		37	1,79	302	53	1,60

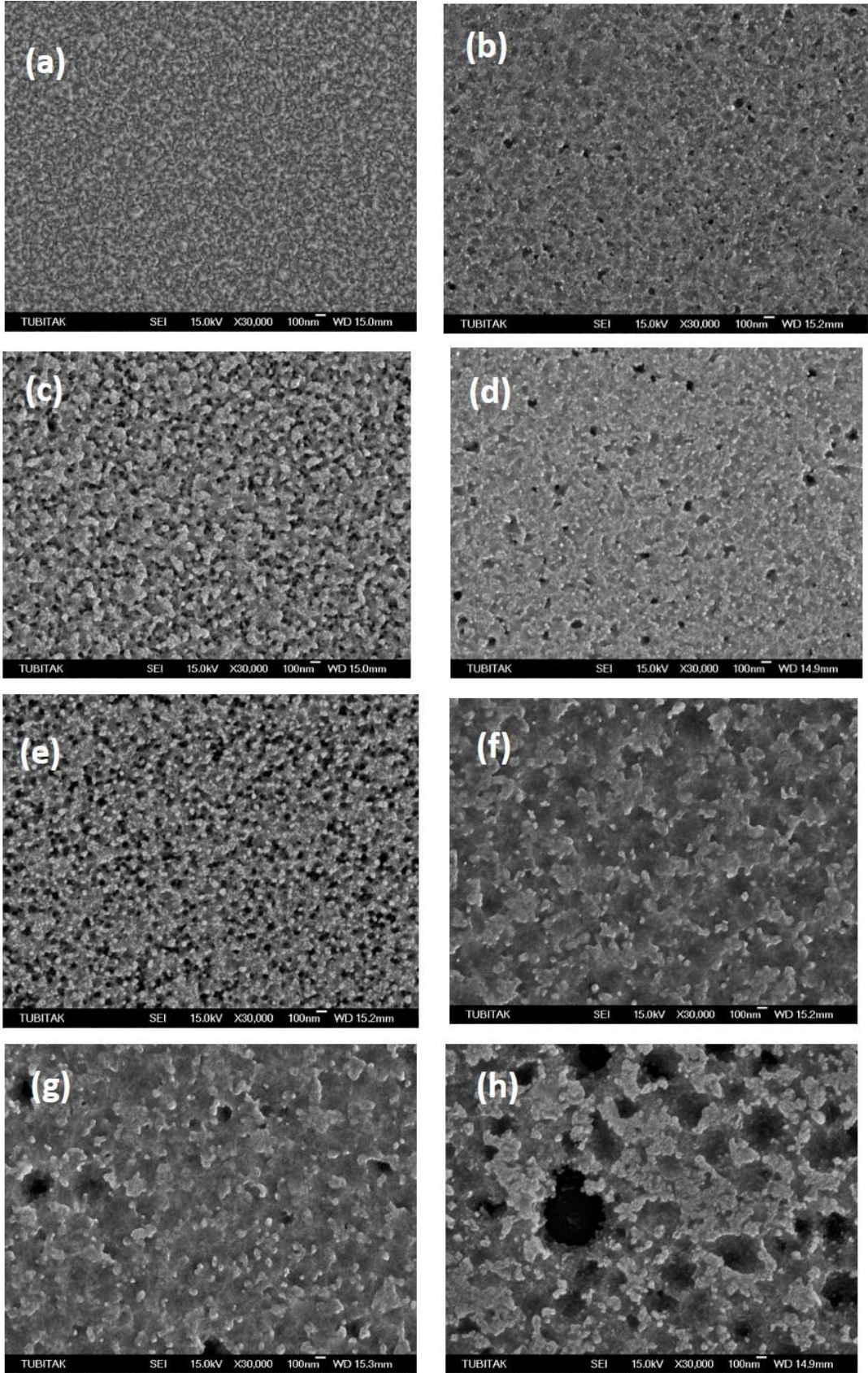
%0,1 HCl ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin kalınlıkları artan aşındırma süresi ile birlikte azalmıştır. Fakat 15. saniyeden sonra kalınlık beklenenden daha yüksek ölçülmüştür . Bu artışın nedeni pürüzlendirme sırasında ZnO:Ga filmlerin oksitlenmesi olabilir. Filmlerin kalınlık değişimi başlangıçtan itibaren %13'ten %58'e çıkmıştır. Bu durum aşındırma hızı ve derinliğinin küçük süre değişiklikleri ile kontrol edilmesi gerektiğini ortaya koymaktadır. Aşındırılan filmlerin direnç değerleri, ortalama  $10^{-3} \Omega.cm$ . değerlerinde hesaplanmıştır.



Şekil 6.10 Farklı sürelerde HCl ile pürüzlendirilmiş ZnO:Ga filmlerin kesit görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s., (f)15 s., (g) 20 s., (h) 30 s.

Şekil 6.10'daki kesit SEM görüntülerine göre, krater benzeri yapılar aşınma süresince artış göstermiştir. Başlangıçta düşük pürüzlülüğe sahip ve boşluksuz film yüzeyi, her noktasında meydana gelen aşındırma sonucunda çok pürüzlü ve boşluklu hale gelmiştir. Ancak 15. saniyeden sonra film yapısındaki boşluklar, elektriksel özellikleri olumsuz etkileyecek kadar artmıştır. Aşındırma süresi ile birlikte artan yüzey pürüzlülüğü, oksijen adsorpsiyonunu arttırarak kaplanmış yüzey alanını azaltabilmektedir. Bunun sonucu olarak da taşıyıcı konsantrasyonu azalarak, film direncinde artış meydana gelebilir. Artan direnç sonucunda ise kaplamanın kullanılacağı güneş pili verimi olumsuz etkilenmektedir. Bu nedenle aşındırma süresinin küçük aralıklarla arttırılması ve etkilerinin incelenmesi çok önemlidir.

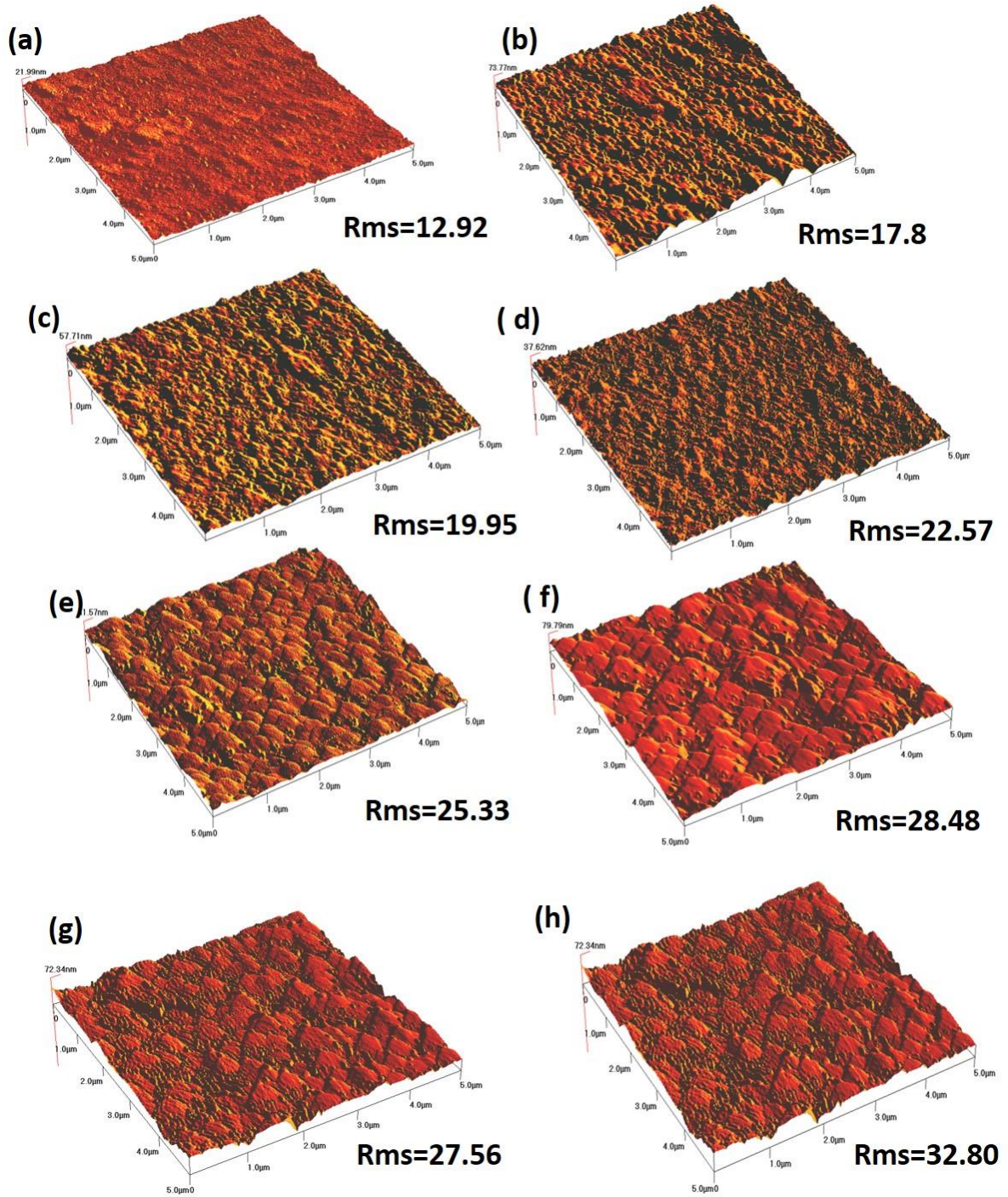
Aşındırma işleminin 7, 10 ve 15. saniyelerinde meydana gelen gözenekler, sınırlı şekilde büyüme göstermiş ve çok sayıda sütunsal gözenek yapısı oluşturmuştur. Aşındırma öncesinde kolonsal gözenekler, filmin üst katmanlarında çok küçük boyutta bulunmaktadır. Gözenekler artan süre ile birlikte büyümüştür. Bu durumu destekleyici olarak Lee'ye [75] göre çözeltiler, filmlere tane sınırları ve yapısal kusurlarda daha hızlı nüfuz ettiği için gözeneklerde büyüme meydana getirmektedir. Meydana gelen gözenekler, Şekil 6.11'deki SEM görüntülerinde net şekilde görülmektedir.



Şekil 6.11 Farklı sürelerde HCl ile pürüzlendirilmiş ZnO:Ga filmlerin yüzey görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10 s., (f) 15 s., (g) 20 s., (h) 30 s.

Pürüzlendirilen ZnO:Ga filmlerin işlem süreleri oldukça kısa olmasına rağmen, gözeneklerin oluşma hızının çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum, HCl'in yüzey üzerinde oldukça büyük etkisi olduğunu kanıtlamaktadır. Gözeneklerin genişleyip büyümesi, filmlerin aşındırma sonrasındaki morfolojisi üzerinde de belirleyici olmuştur. SEM görüntülerine göre, film yapısındaki gözenekler 3 saniyeden itibaren belirginleşmeye başlamış ve 30. saniyede en büyük halini almıştır. Şekil 6.12'de aşındırılmış filmlerin AFM analizi sonucu elde edilen yüzey pürüzlülükleri görülmektedir.

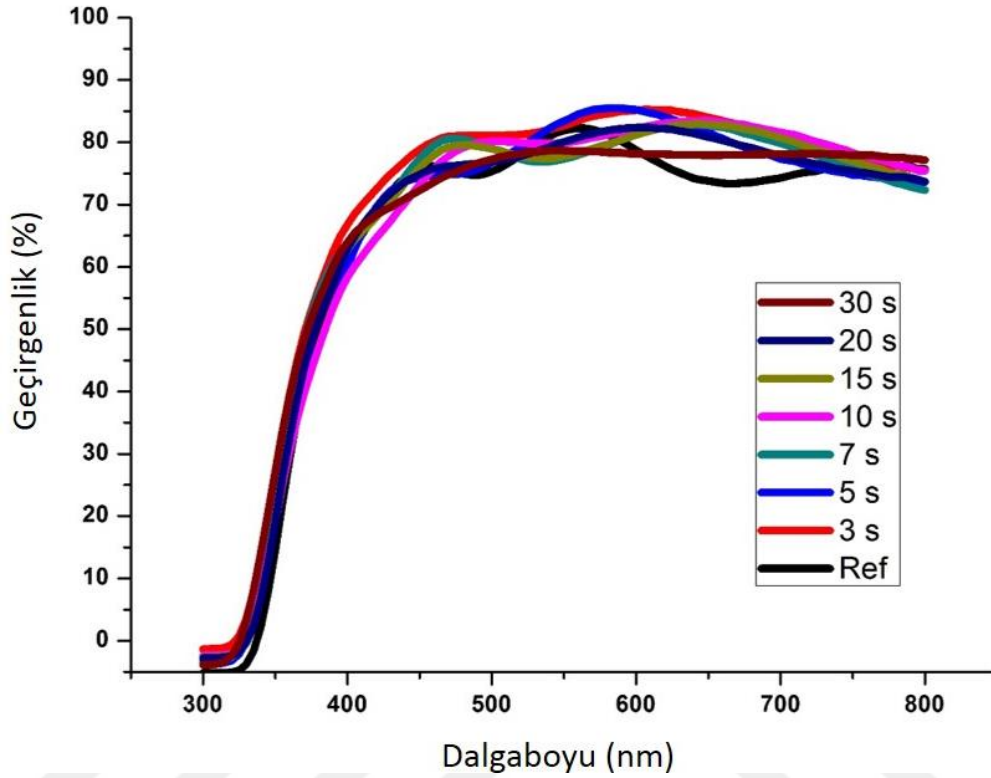




Şekil 6.13 Farklı sürelerde HCl ile pürüzlendirilmiş ZnO:Ga filmlerin AFM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 3 s., (c) 5 s., (d) 7 s., (e) 10s., (f) 15s., (g) 20 s., (h) 30 s.

Şekil 6.13'te ZnO:Ga filmlerin farklı aşındırma sürelerindeki AFM görüntüleri verilmiştir. AFM analizi  $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ 'lik tarama alanında gerçekleştirilmiştir. Artan aşındırma süresi ile birlikte, ortalama pürüzlülük değeri 12,92 nm'den 32,80 nm'ye kadar yükselmiştir. Bunun sonucu olarak ZnO:Ga filmlerin morfolojik yapısı üzerinde farklılıklar meydana gelmiştir. Zn ve Ga'un iyon çapları birbirine yakın ve kafes uyumsuzlukları az olmasına rağmen, yüzey pürüzlülüğündeki artış

oldukça yüksektir. Bu durumun nedeni ZnO:Al filmlerde de olduğu gibi aşındırma işleminin tane sınırlarında daha hızlı ilerlemesi olabilir.



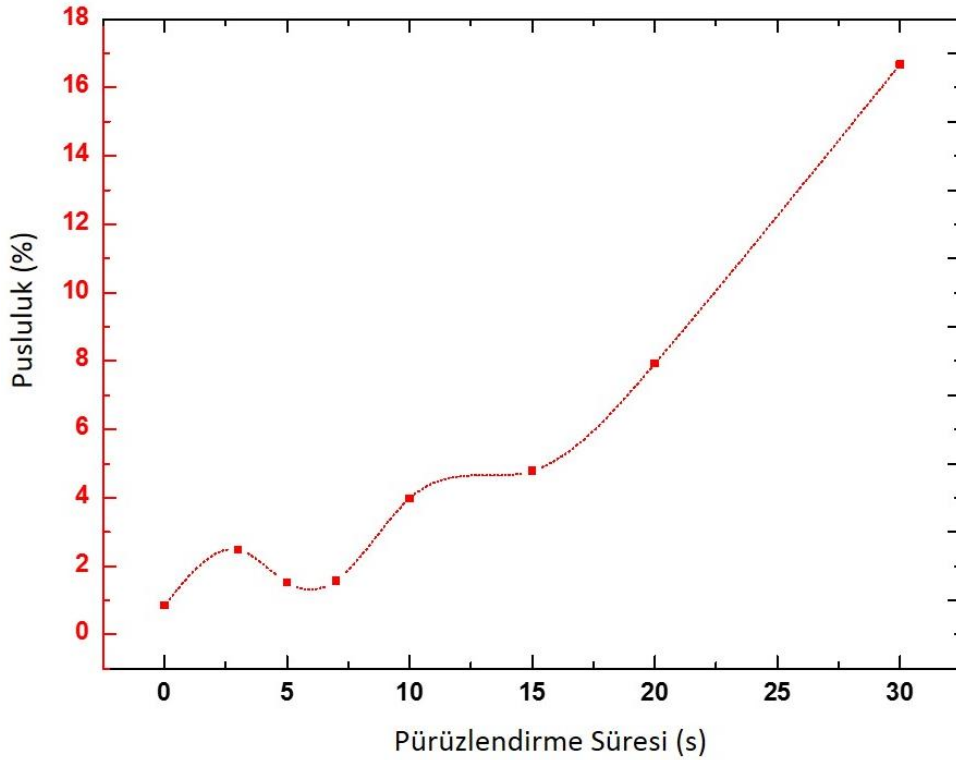
Şekil 6.14 Farklı sürelerde HCl ile aşındırılmış ZnO:Ga filmlerin optik geçirgenlik grafiği

Şekil 6.14'te pürüzlendirilmiş ZnO:Ga ince filmlerin görünür bölgedeki ortalama optik geçirgenlik grafiği verilmiştir. Aşındırma işlemi ile beraber filmlerin geçirgenlik değerlerinde düşüş meydana gelmiştir. En düşük ortalama geçirgenlik 30 saniye aşındırılan film için ölçülmüştür. Aşındırma sonrası filmlerde artan özdirenç ve düşen optik geçirgenlik değerleri sonucunda başarımların ölçütü değerleri de azalmıştır. Bunun yanında, Tao [77] ve Lai'ye göre [63], uygun sürede gerçekleştirilen aşındırma işlemi sonucunda filmlerin ışık emilimi gelişmekte ve ışığı tutma kabiliyeti iyileşmektedir. Genelde, pürüzlendirilen filmlerin elektriksel özelliklerinde bozulmalar meydana gelmektedir. Bu durumun nedeni işlem sonucunda taşıyıcı konsantrasyonunun azalması olabilir. Yani, ışık tuzaklama kabiliyeti arttırılmaya çalışırken elektriksel özelliklerdeki kötüleşme kullanılacak filmin verimini olumsuz yönde etkileyebilir. Bu nedenlerle Flickygerarova, optik ve elektriksel özellikler açısından en uygun aşındırma süresinin belirlenmesi çok önemli olduğunu belirtmiştir [78]. Filmlerin yüzeysel ve optik özellikleri ile başarımların ölçütü değeri Çizelge 6.6'da verilmiştir.

Çizelge 6.6 ZnO:Ga filmlerin %0,1 HCl çözeltisinde farklı sürelerde aşındırılması sonucunda ortalama geçirgenlik, pusluluk, ortalama pürüzlülük değeri ve başarımlı ölçütü değeri

Aşındırma Süresi (s)	Ortalama Pürüzlülük (nm)	Pusluluk (%)	Ortalama Geçirgenlik (%)	Başarımlı Ölçütü $\times 10^4 (\Omega.cm)^{-1}$
Referans	12,9	0,85	82,50	133,23
3	17,8	2,48	86,53	109,95
5	19,95	1,52	86,43	43,87
7	22,57	1,58	82,58	52,59
10	25,33	3,98	84,98	55,42
15	28,48	4,79	86,60	56,61
20	27,56	7,93	83,48	47,97
30	32,80	16,68	82,04	51,32

Çizelge 6.6'ya göre yüzey pürüzlülüğünün artan aşındırma süresi ile birlikte artmıştır. Filmlerin pusluluk değeri de artan ışık saçılımına ve iç yansımaya bağlı olarak artış göstermiştir. Optik geçirgenlik/öz direnç şeklinde hesaplanan başarımlı ölçütünde ise azalma belirlenmiştir. Farklı aşındırma sürelerine bağlı olarak ZnO:Ga filmlerin pusluluk değişim grafiği Şekil 6.15'te verilmiştir.



Şekil 6.15 HCl ile farklı sürelerde aşındırılan ZnO:Ga filmlerin pusluluk değişimi

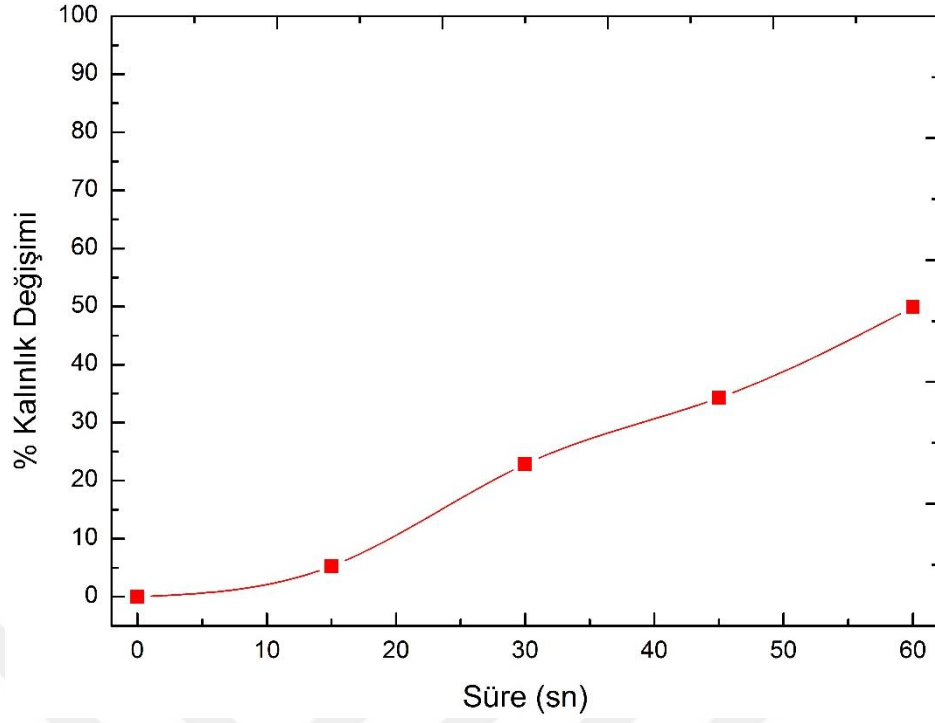
#### 6.4 ZnO:Ga Film Özelliklerine HF ile Aşındırma Süresinin Etkisi

En uygun özelliklerde büyütülmüş olan ZnO:Ga ince filmlerde HF ile yüzey pürüzlendirme işlemi, 15, 30, 45 ve 60 saniye sürelerinde uygulanmıştır. Film kalınlıkları artan süre ile beraber azalma gösterirken, özdirenç değerleri artmıştır. Çizelge 6.7’de aşındırma süresine bağlı olarak değişen özdirenç ve kalınlık değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.7 ZnO:Ga filmlerin HF ile aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası özdirenç değerleri, kalınlık ve direnç değişimi

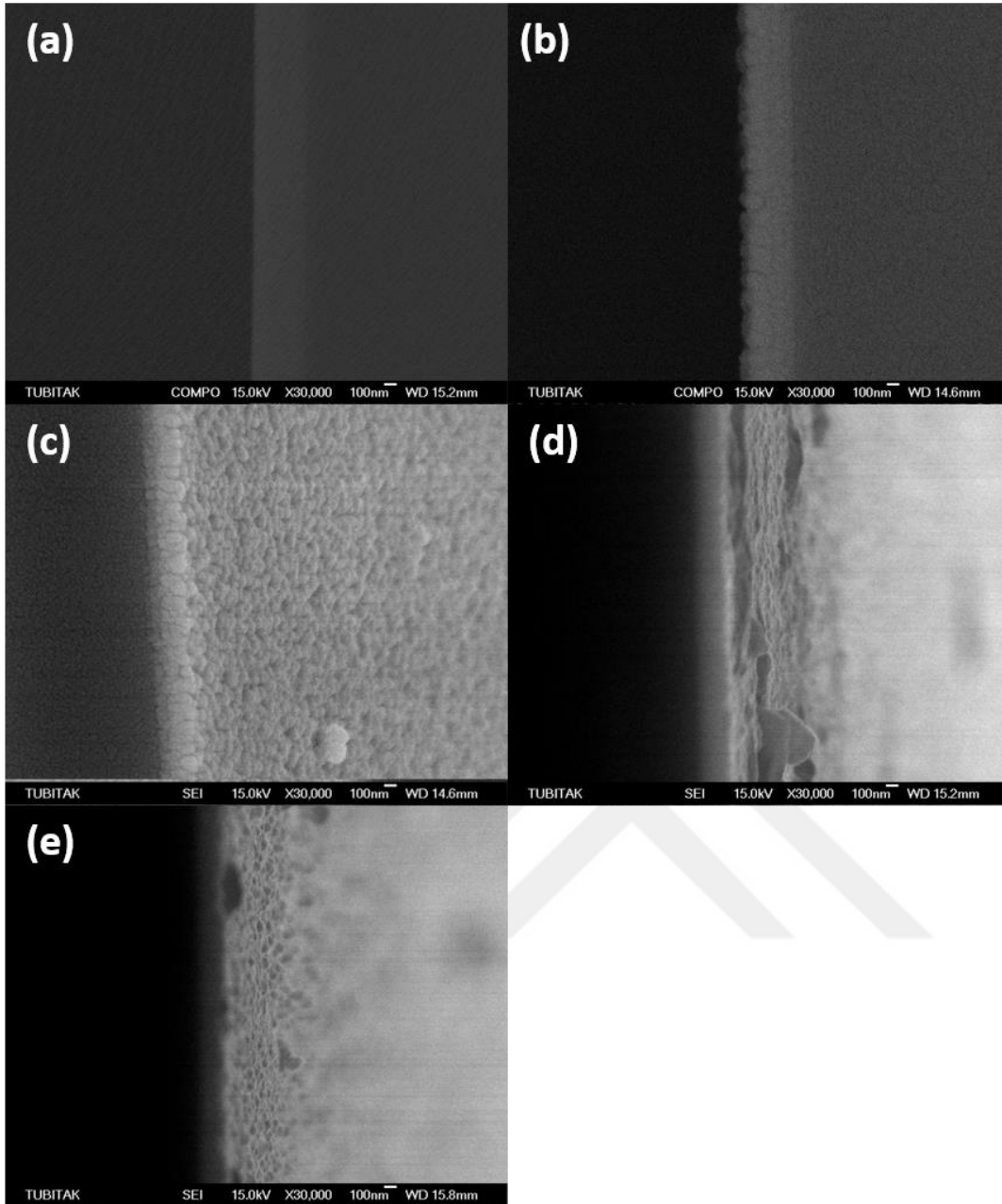
Aşındırma Süresi (s)	Aşındırma Öncesi Kalınlık (nm)	Aşındırma Öncesi Yüzey Direnci (mV)	Aşındırma Öncesi Özdirenç $\times 10^{-3}$ ( $\Omega.cm$ )	Aşındırma Sonrası Kalınlık (nm)	Aşındırma Sonrası Yüzey Direnci (mV)	Aşındırma Sonrası Özdirenç $\times 10^{-3}$ ( $\Omega.cm$ )
Başlangıç	409	32	1,3			
15		32	1,3	387,5	59	2,28
30		32	1,3	315,7	65	2,05
45		32	1,3	268,9	87	2,33
60		32	1,3	225	71	1,59

Çizelge 6.7’de görüldüğü gibi aşındırma öncesinde 409 nm olan film kalınlığı, artan süre ile birlikte azalma göstermiş ve 225 nm’ye kadar düşmüştür. Azalan film kalınlığı ve bozulan film yapısına bağlı olarak ise direnç değerleri artış göstermiştir. 60. saniyede nispeten daha düşük olan direnç değeri aşınmış film yüzeyinde oksijenle temas sonucunda farklı bir oluşum meydana gelmiş olabilir. Süreye bağlı kalınlık değişimi grafiği Şekil 6.16’da verilmiştir.



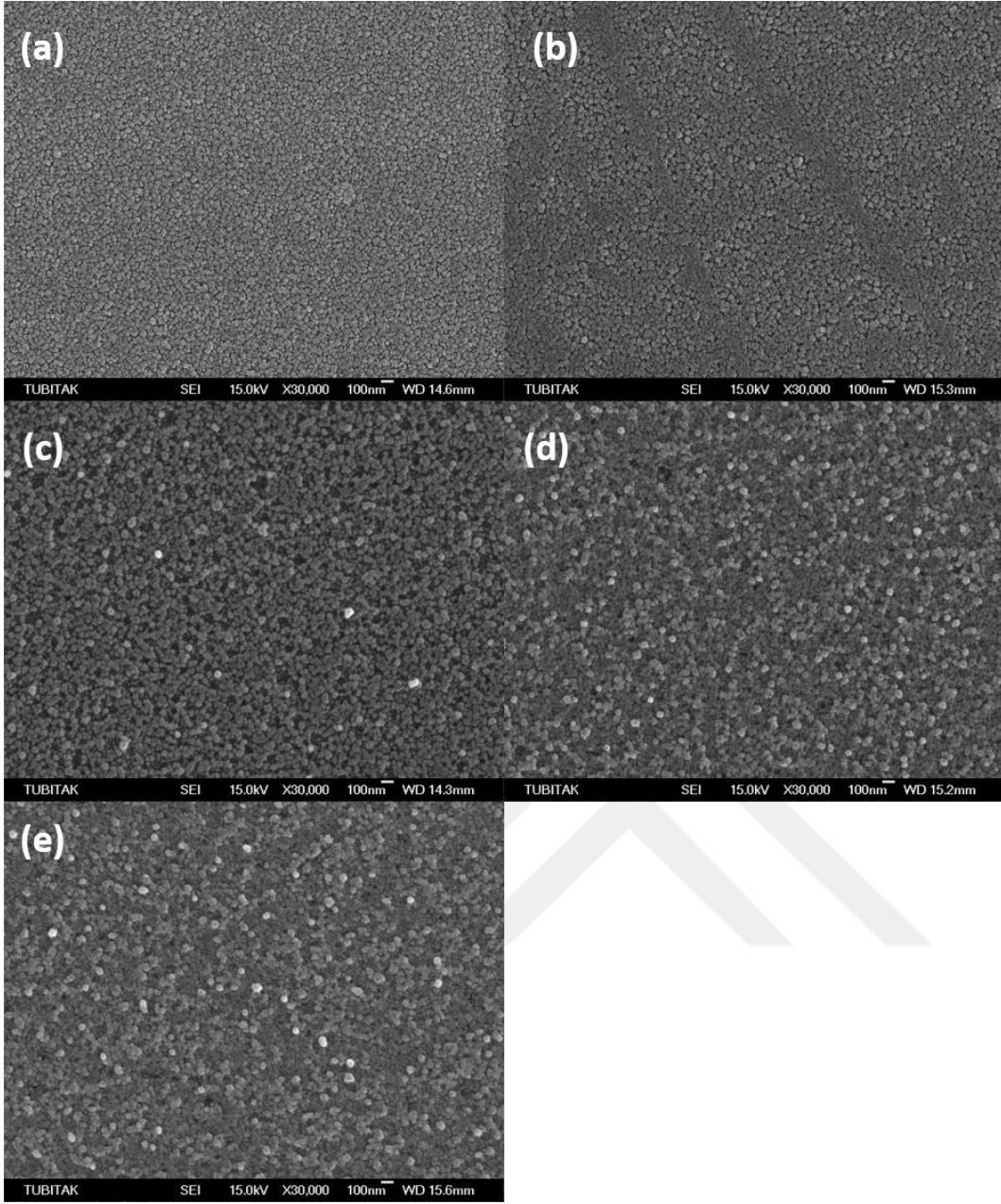
Şekil 6.16 HF ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin süreye bağlı % kalınlık değişimleri

HF ile pürüzlendirilen ZnO:Ga filmlerin kalınlıkları genel olarak azalmıştır. Bu nedenle yüzde olarak kalınlık değişimleri sürekli artış göstermektedir. Şekil 6.17’de HF ile pürüzlendirme sonucunda meydana gelen yüzey kesit görüntüleri verilmiştir.



Şekil 6.17 Farklı sürelerde HF ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin kesit SEM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 15 s., (c) 30 s., (d) 45 s., (e) 60 s.

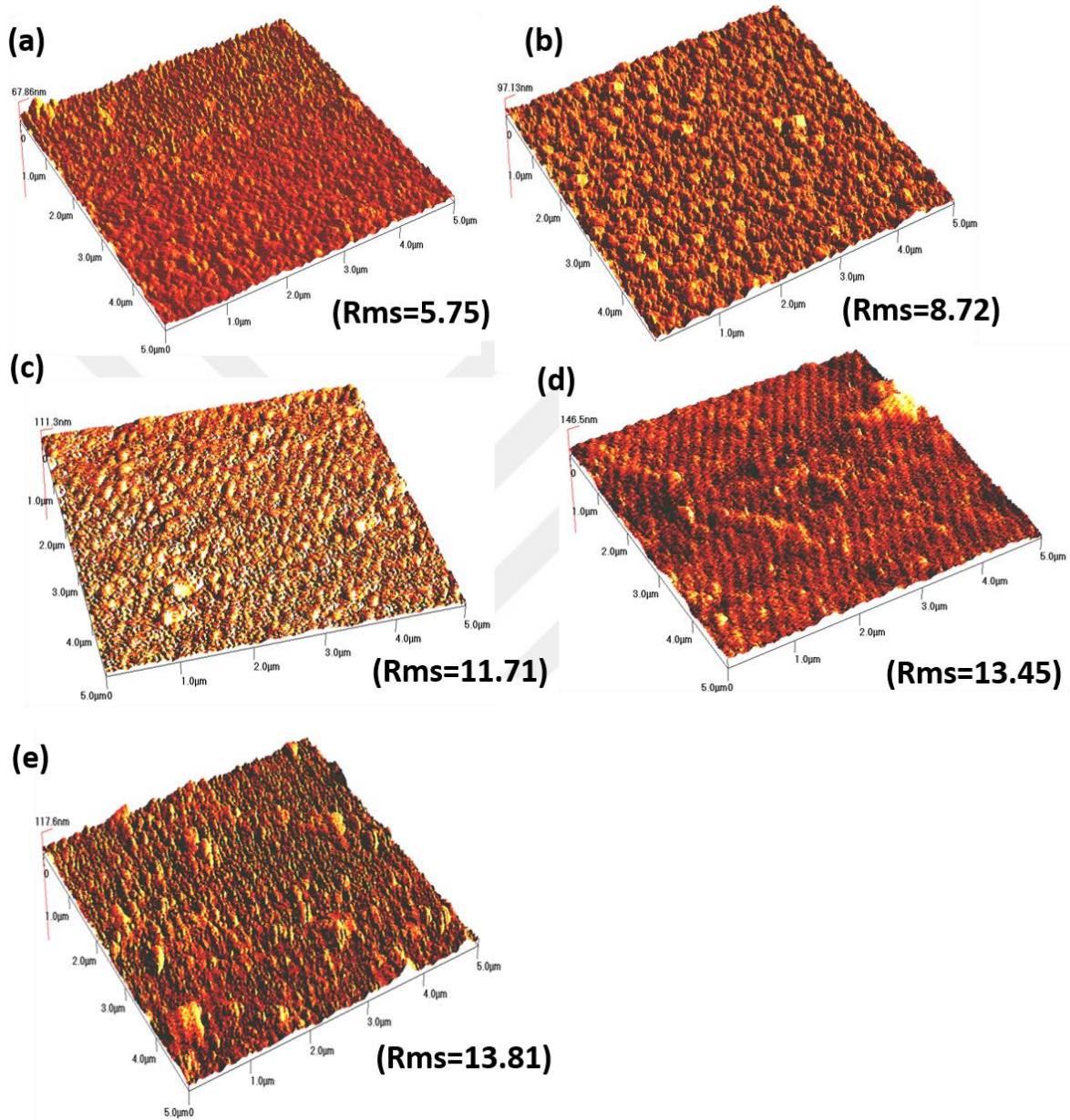
Şekildeki HF ile pürüzlendirilen ZnO:Ga filmlerin taramalı elektron mikroskobu ile elde edilen kesit görüntülerine göre, artan pürüzlendirme süresine bağlı olarak filmlerin kolonsal yapısı ortaya çıkmaya başlamıştır. 30. Saniyeden itibaren yapısal olarak iyileşme meydana geldiği görülmektedir. Bununla beraber, 45. saniyeden sonra ise bozulmalar meydana gelmiştir. ZnO:Ga filmlerde HF ile en uygun pürüzlendirme süresinin tayini için uygulanan diğer analiz sonuçları ile birlikte değerlendirme yapmak daha doğru olacaktır.



Şekil 6.18 Farklı sürelerde HF ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin yüzey SEM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 15 s., (c) 30 s., (d) 45 s., (e) 60 s.

Işık tuzaklama kabiliyetinin artırılması amacıyla uygulanan HF ile pürüzlendirme işleminde elde edilen yüzey görüntülerine göre, az miktarda boşluklu yapı meydana gelmiştir. Boşluklu yapının, pürüzlendirmenin tane sınırlarında daha hızlı ilerlemesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ancak, elde edilen film yapıları ile güneş pili uygulamaları için beklenen film özellikleri karşılamamaktadır. Bu durumda aşındırma süresinin artırılması gerekmektedir. Fakat artan aşındırma süresinin sonucu olarak biriktirilen film cam yüzeyinden tamamen kaybolmaktadır. Elde edilen sonuçlar, aşındırıcı kimyasal olarak HF çözeltisinin uygun olmadığını düşündürmektedir. Bununla beraber Ruske [72] ve Sittinger [71] çalışmalarında, biriktirme

parametrelerinin filmlerin pürüzlendirilme süreçleri üzerinde etkili olduğunu belirtmiştir. Şekil 6.19'daki AFM sonuçları ile taramalı elektron mikroskobu görüntüleri bu konuda birbirini desteklemektedir.



Şekil 6.19 Farklı sürelerde HF ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin AFM görüntüleri (a) işlem görmemiş, (b) 15 s., (c) 30 s., (d) 45 s., (e) 60 s.

Elde edilen atomik kuvvet mikroskobu görüntülerine göre, artan pürüzlendirme süresi sonucunda filmlerin pürüzlülük değerleri artış göstermiştir. Yüzey pürüzlülüğünün fazla olması filmlerin ışık tuzaklama kabiliyetleri açısından istenen bir durum olmasına karşın, yeterli bir özellik değildir. Bunun yanında filmlerin optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik açısından iyi özelliklere sahip olması beklenmektedir.

Çizelge 6.8’de farklı sürelerde aşındırılan ZnO:Ga filmlerin optik geçirgenlik, pusluluk ve başarımlık ölçütü değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.8HF ile aşındırma süresine bağılı olarak ZnO:Ga filmlerin ortalama pürüzlülük, pusluluk, ortalama geçirgenlik ve başarımlık ölçütü değerleri

<b>Aşındırma Süresi (s)</b>	<b>Ortalama Pürüzlülük (nm)</b>	<b>Pusluluk (%)</b>	<b>Ortalama Geçirgenlik Değişimi (%)</b>	<b>Başarımlık Ölçütü <math>\times 10^4 (\Omega.cm)^{-1}</math></b>
<b>Referans</b>	5,75	0,68		49,3
<b>15</b>	8,72	0,79	11,13	31,31
<b>30</b>	11,71	1,19	18,4	37,02
<b>45</b>	13,45	1,07	23,33	33,09
<b>60</b>	13,81	0,85	24,9	50,36

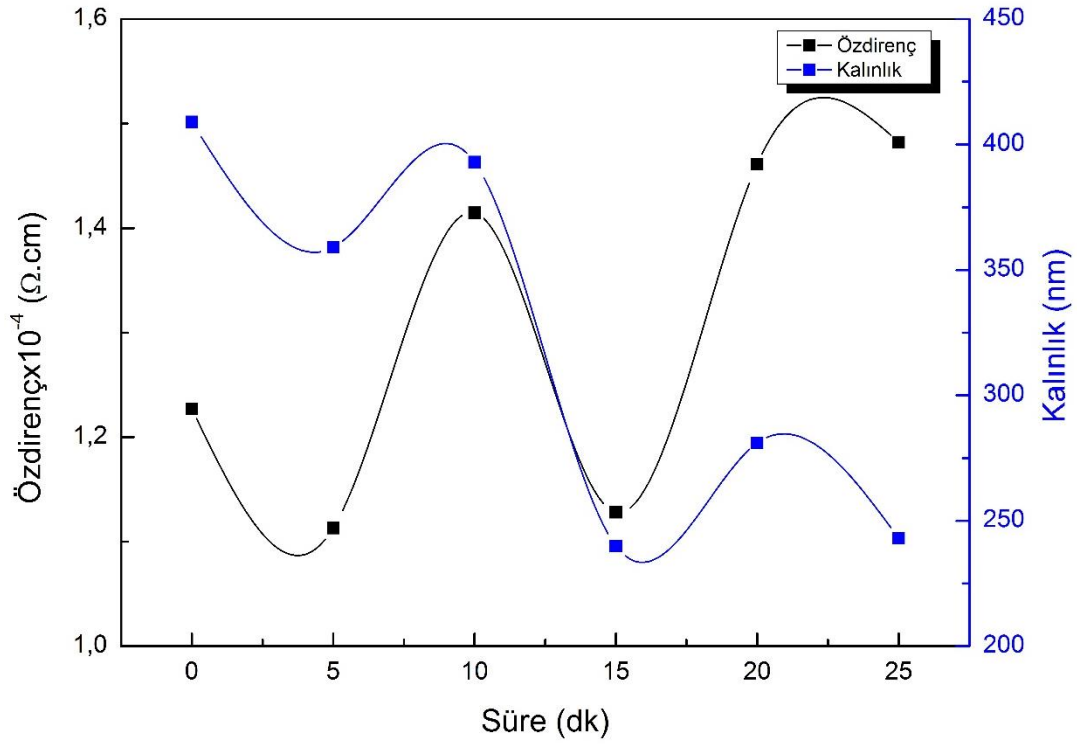
## 6.5 ZnO:Ga Film Özelliklerine NH<sub>4</sub>Cl ile Aşındırma Süresinin Etkisi

Optimum parametrelerde büyütülen ZnO:Ga filmler, % 0,5 'lik NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi ile 5, 10, 15, 20, 25 dakika boyunca aşındırılmıştır. Aşındırılan filmlerin kalınlık ve öz direnç değişimleri Çizelge 6.9'da verilmiştir.

Çizelge 6.9 ZnO:Ga filmlerin %0.5 NH<sub>4</sub>Cl çözeltisinde, aşındırma süresine bağlı olarak aşındırma öncesi ve sonrası direnç ve kalınlık değerleri

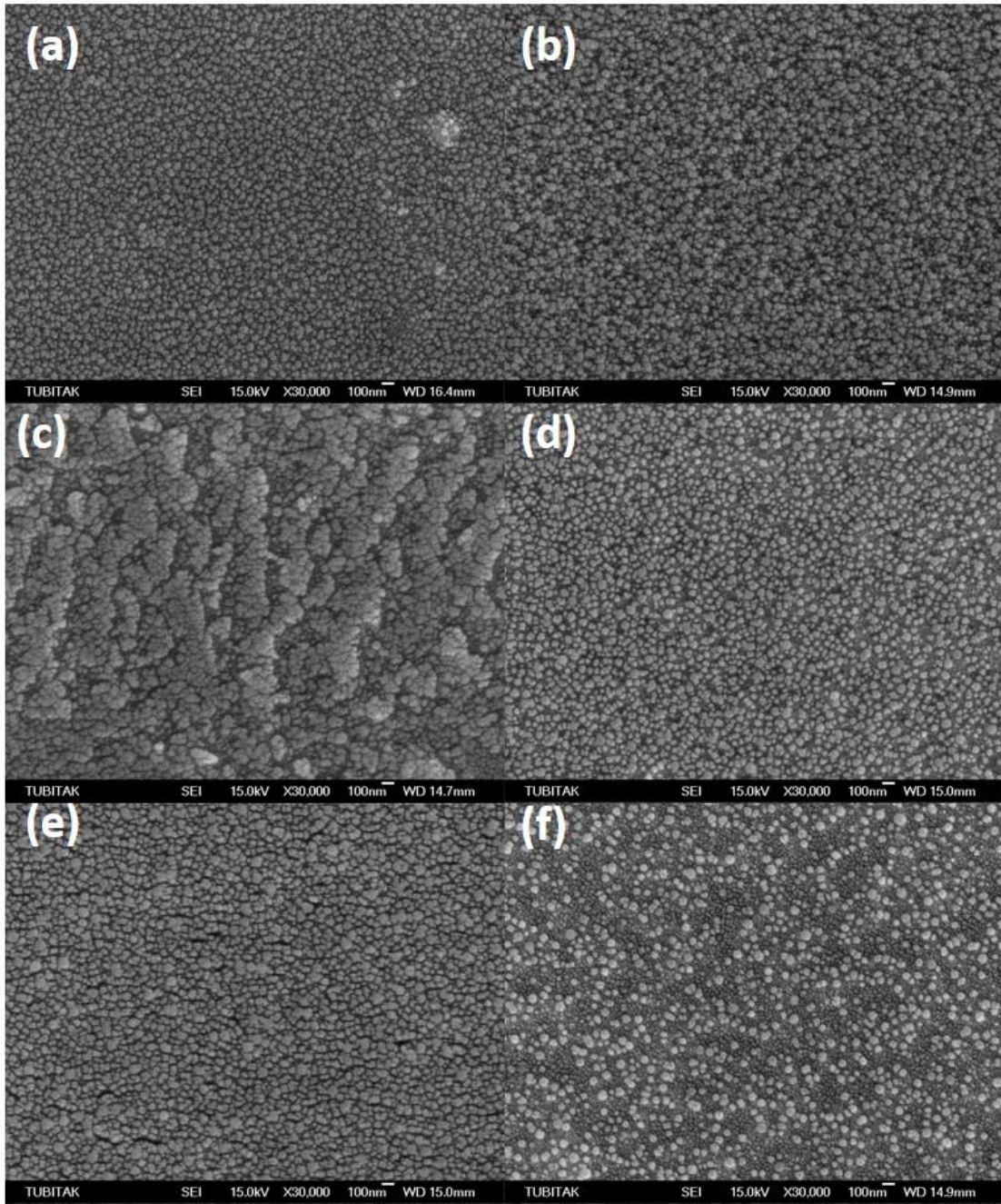
Aşındırma Süresi (dk)	Aşındırma Öncesi Kalınlık (nm)	Aşındırma Öncesi Direnç $\times 10^{-4}(\Omega.cm)$	Aşındırma Sonrası Direnç $\times 10^{-4}(\Omega.cm)$	Aşındırma Sonrası Kalınlık (nm)
Başlangıç	409	12,27	-	-
5	409	12,27	11,129	359
10	409	12,27	14,148	393
15	409	12,27	11,280	240
20	409	12,27	14,612	281
25	409	12,27	14,823	243

Başlangıç kalınlığı 409 nm olan ZnO:Ga filmlerin kalınlık değerleri artan aşındırma süresine bağlı olarak azalmıştır. Öz direnç değerleri ise  $1,4823 \times 10^{-4}(\Omega.cm)$  değerine kadar yükselmiştir. Meydana gelen değişim, süreye bağlı kalınlık ve öz direnç değişim grafiği ile Şekil 6.20'de verilmiştir.



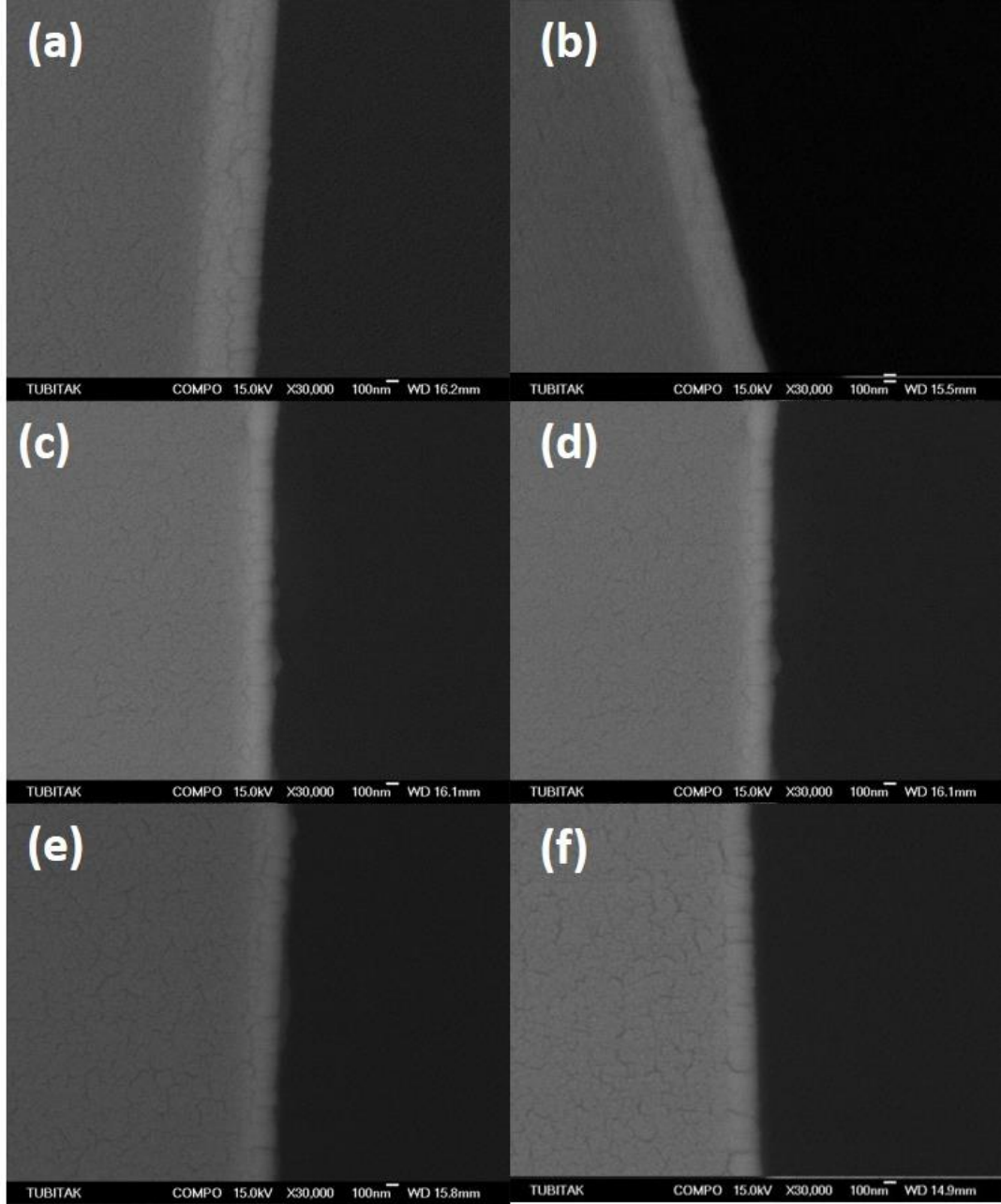
Şekil 6.20  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin süreye bağlı % kalınlık değişimleri

Artan pürüzlendirme süresi ile birlikte film kalınlıkları azalmıştır. 15. dakikada film kalınlığı 140 nm'ye kadar düşmüştür. Ancak ilerleyen sürelerde kalınlık değerinde bir yükselme meydana gelmiştir. Bu durumun nedenin ilerleyen sürelerde film yüzeyinde meydana gelen oksitlenme olabileceği düşünülmektedir. Şekil 6.21'de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin yüzey SEM görüntüleri verilmiştir.



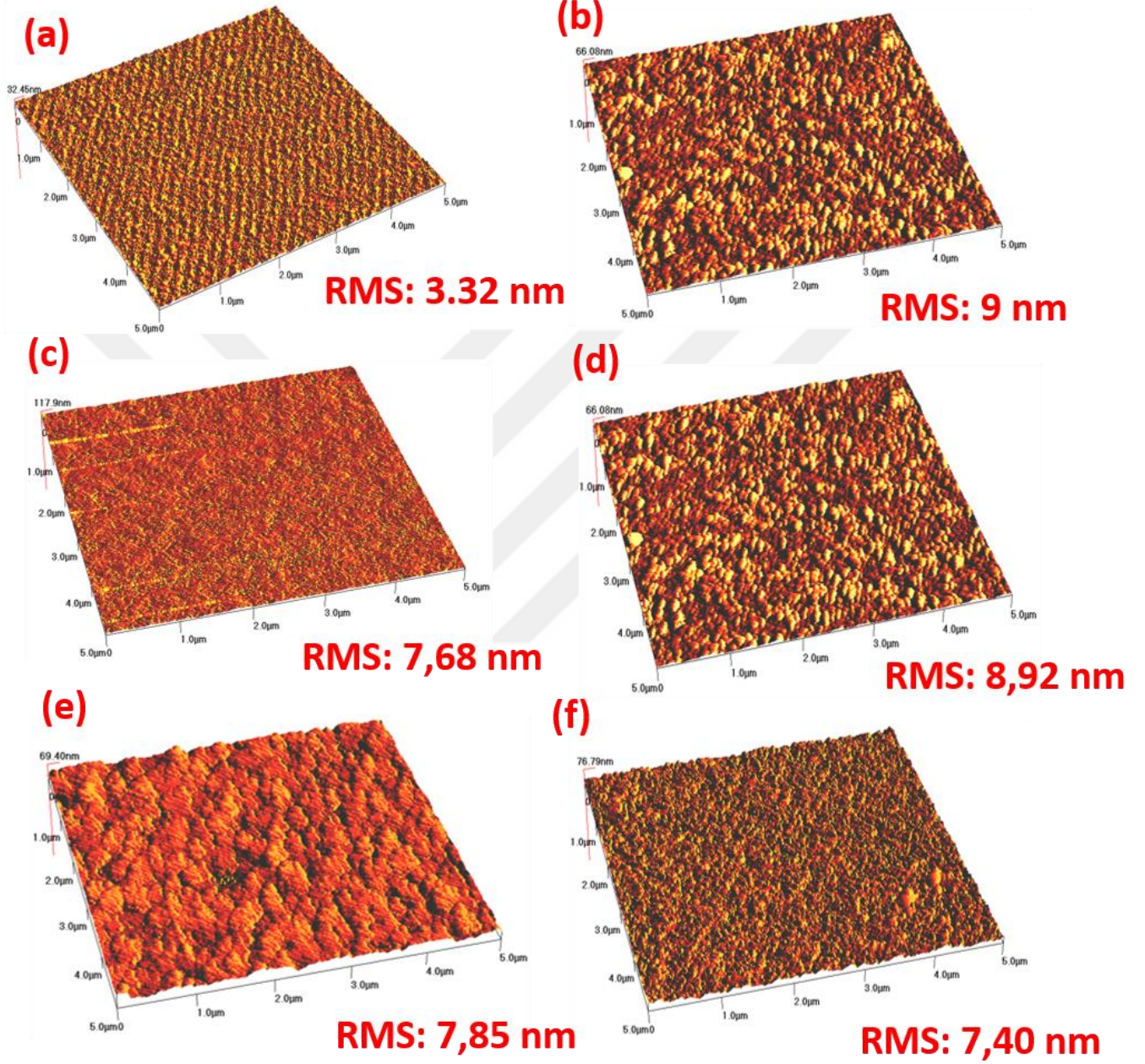
Şekil 6.21 NH<sub>4</sub>Cl ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin yüzey SEM görüntüleri(a) başlangıç, (b)5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk. ve (f) 25 dk

Farklı sürelerde aşındırılan ZnO:Ga ince filmlerin SEM yüzey görüntüleri incelendiğinde artan süre ile taneler arasındaki mesafenin giderek arttığı görülmektedir. Bu durum, geniş dağılım aralığında yüksek geçirim sağlanmasını kolaylaştıracaktır. Yüzey pürüzlendirme işlemi sonrasında meydana gelen kalınlık değişimleri SEM kesit görüntüleri kullanılarak hesaplanmıştır. Şekil 6.22’de farklı sürelerde aşındırılan ZnO:Ga filmlerin kesit görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 6.22 NH<sub>4</sub>Cl ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin kesit SEM görüntüleri(a) başlangıç, (b)5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk. ve (f) 25 dk

SEM görüntülerine göre, pürüzlendirme öncesi 409 nm olan film kalınlığının artan süreyle birlikte azaldığı görülmektedir. En ince film yapısı 15 dakikalık aşındırma süresinde 240 nm olarak elde edilmiştir. Şekil 6.23'te aşındırılan filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir.



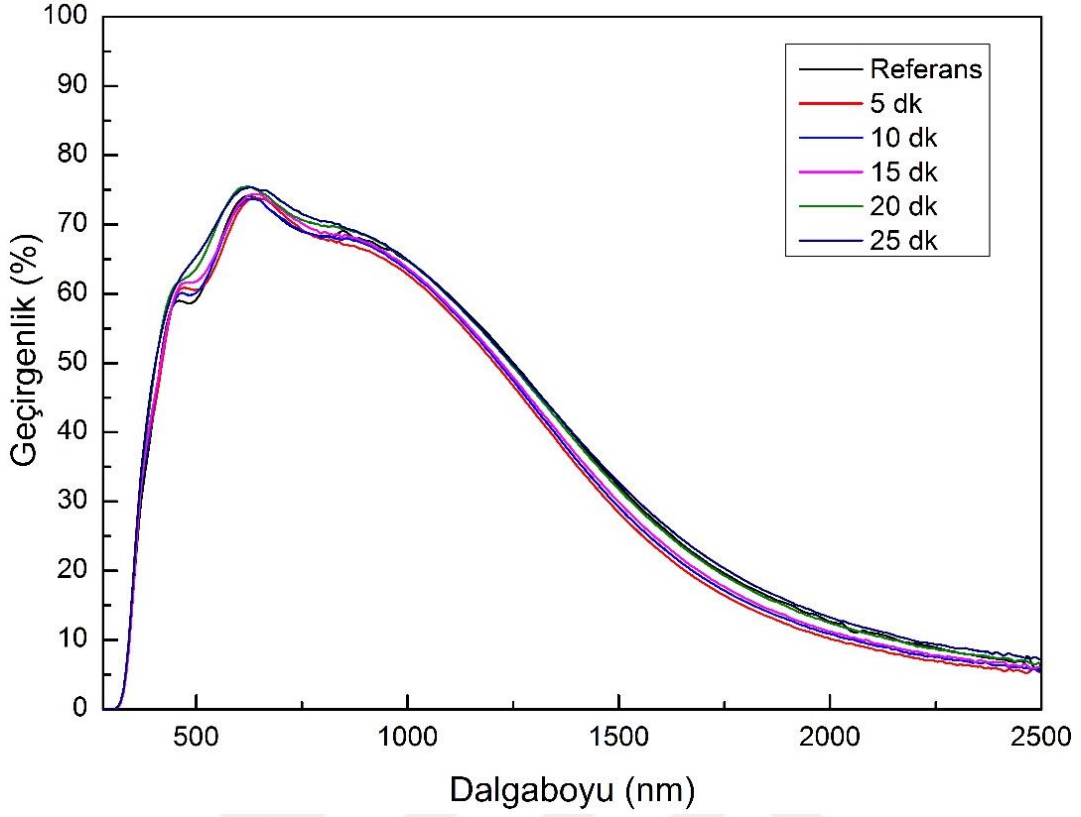
Şekil 6.23  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin AFM görüntüleri (a) başlangıç, (b) 5 dk., (c) 10 dk., (d) 15 dk., (e) 20 dk. ve (f) 25 dk.

Farklı aşındırma süreleri için elde edilen RMS değerleri 5 dakika için 9 nm, 10 dakika için 7,68 nm, 15 dakika için 8,92 nm, 20 dakika için 7,85 nm ve 25 dakika için 7,40 nm şeklindedir. AFM görüntüleri ve RMS değerlerine göre aşındırma işlemi sonucunda pürüzlülük değeri 15. Dakika maksimum değere ulaşmıştır. 15. Dakikadan sonra ise pürüzlülük değerinde tekrar azalma görülmüştür. Başlangıç ile 15. Dakika arasındaki RMS değerinin değişimi % 37 olarak hesaplanmıştır. Değişen ortalama optik geçirgenlik, pusluluk ve ortalama pürüzlülük değerleri Çizelge 6.10'da verilmiştir.

Çizelge 6.10NH<sub>4</sub>Cl ile farklı sürelerde aşındırılan filmlerin ortalama geçirgenlik ve pusluluk değerleri

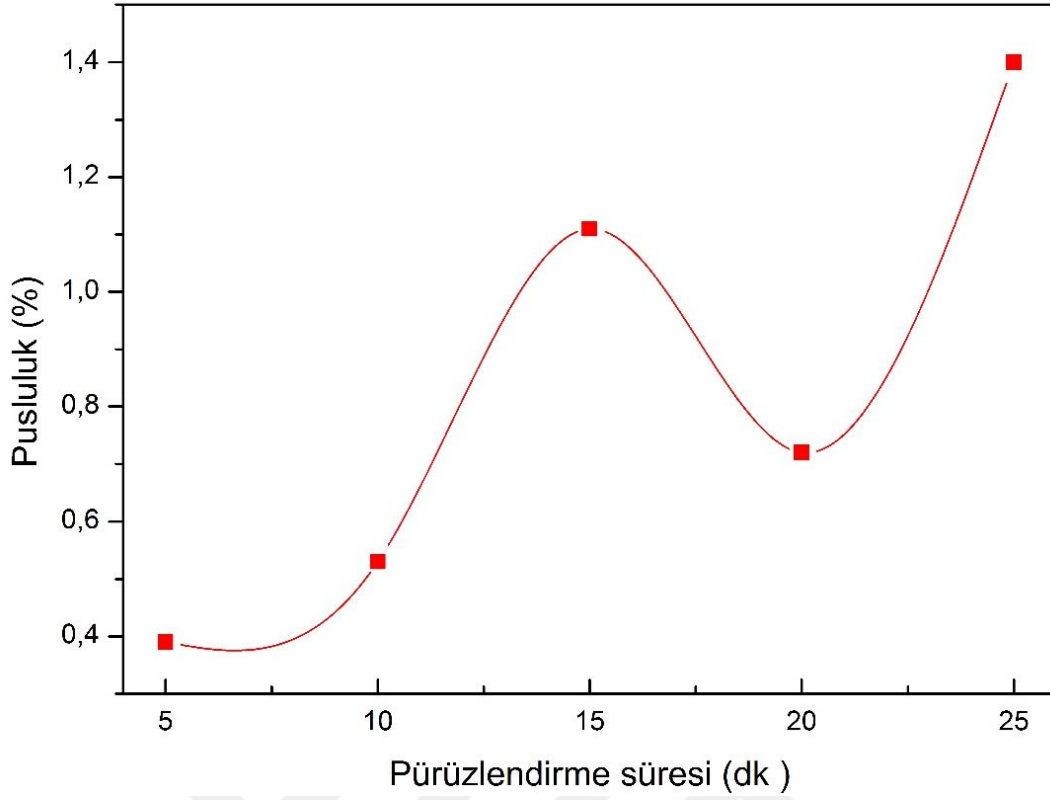
<b>Aşındırma süresi (dk)</b>	<b>Ortalama Optik Geçirgenlik (%)</b>	<b>Pusluluk (%)</b>	<b>Ortalama Pürüzlülük (nm)</b>
<b>Başlangıç</b>	68,7	0,65	3,32
<b>5</b>	67,3	0,39	9
<b>10</b>	68,4	0,53	7,68
<b>15</b>	69,7	1,11	8,92
<b>20</b>	71,3	0,77	7,85
<b>25</b>	72	1,4	7,40

Aşındırma işlemi sonrasında ZnO:Ga ince filmlerin optik özellikleri incelendiğinde ortalama geçirim değeri yaklaşık olarak %69 olarak elde edilmiştir. Şekil 6.24'te 300 nm - 2500 nm dalga boyu aralığında gerçekleştirilmiş olan ölçüm sonuçları ile elde edilen grafik yer almaktadır.



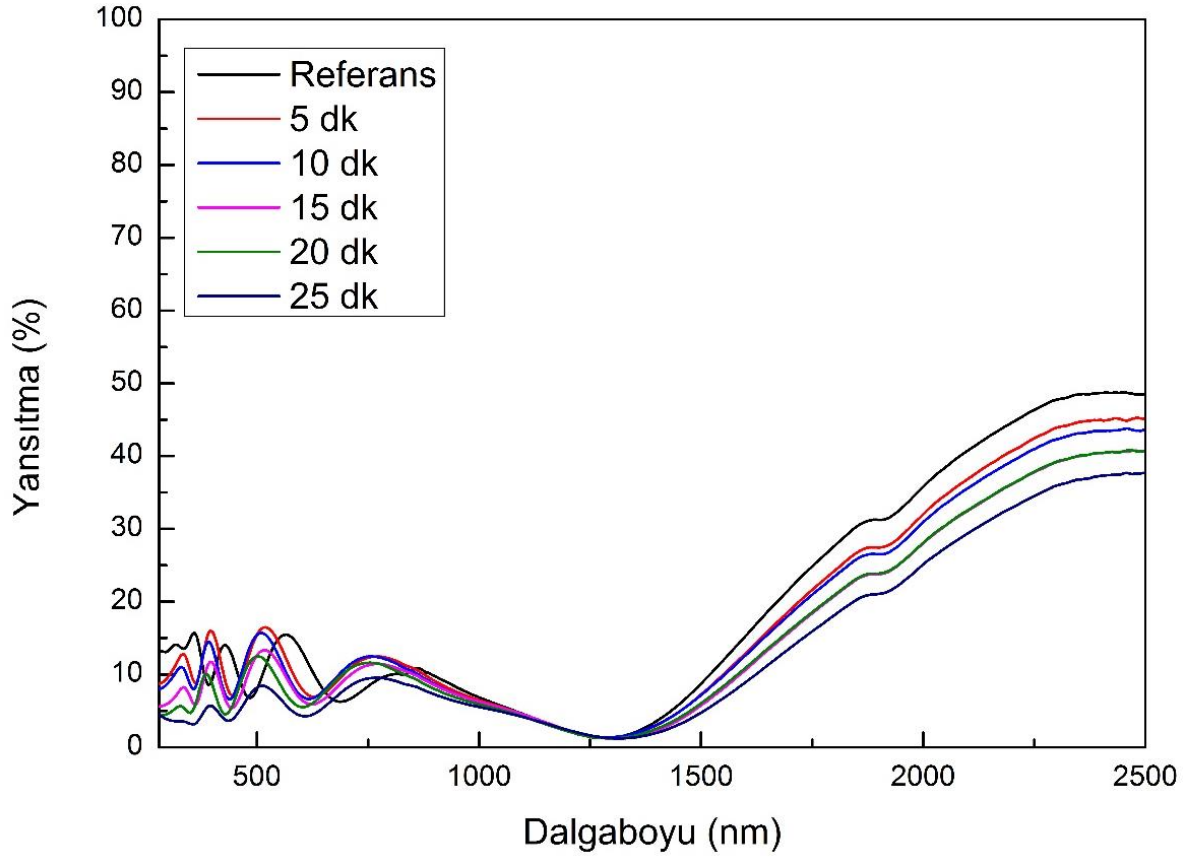
Şekil 6.24  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin ortalama optik geçirgenlik değişimi

Pürüzlendirme işlem sonrasında görünür bölgedeki ortalama optik geçirgenlik değerinin artması beklenmektedir.  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile uygulanan pürüzlendirme işlemi sonrasında optik geçirgenlik artış göstermiştir. Yüzey pürüzlendirme prosesinde incelenmesi gereken önemli parametrelerden biri de pisluluk değişimidir [25-30]. Şekil 6.25'te yar alan pisluluk aşındırma zaman değişim grafiğinde de görüldüğü üzere aşındırma süresi arttıkça pisluluk yüzdesi de artmaktadır.



Şekil 6.25  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin pusluluk değişimi

Şekil 6.25'te yer alan pusluluk aşındırma zaman değişim grafiğinde de görüldüğü üzere aşındırma süresi arttıkça pusluluk yüzdesi de artmaktadır. Aşındırma ile birlikte ışık tuzaklama kabiliyetinin artması ve görünür bölgede yansıtma özelliğinin azalması beklenmektedir. Şekil 6.26'da aşındırma süresine bağlı olarak değişen yansıtma özelliği görülmektedir.



Şekil 6.26 NH<sub>4</sub>Cl ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerin yansıtıcılık değişimi

Şekil 6.26'da görüldüğü gibi görünür bölgedeki yansıtma özelliği pürüzlendirme süresine bağlı olarak düşmektedir.

ZnO:Ga ince filmlerin %0,5'lik NH<sub>4</sub>Cl çözeltisi ile aşındırılması sonucunda, en uygun pürüzlendirme süresi 15 dakika olarak belirlenmiştir. 15 dakika boyunca aşındırma sonucunda, özdirenç değeri başlangıç:  $12,27 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , özdirenç değeri aşındırma sonrası:  $11,28 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ , yüzey pürüzlülük değeri başlangıç: 3,32 nm, yüzey pürüzlülük değeri aşındırma sonrası: 8,92 nm, püsluluk değeri başlangıç: %0,65, püsluluk değeri aşındırma sonrası: %1,11 %, optik geçirgenlik değeri başlangıç: %68,7, optik geçirgenlik değeri aşındırma sonrası: %69,7, yansıtma değeri başlangıç: %11,37 ve yansıtma değeri aşındırma sonrası: %9,4 olarak ölçülmüştür.

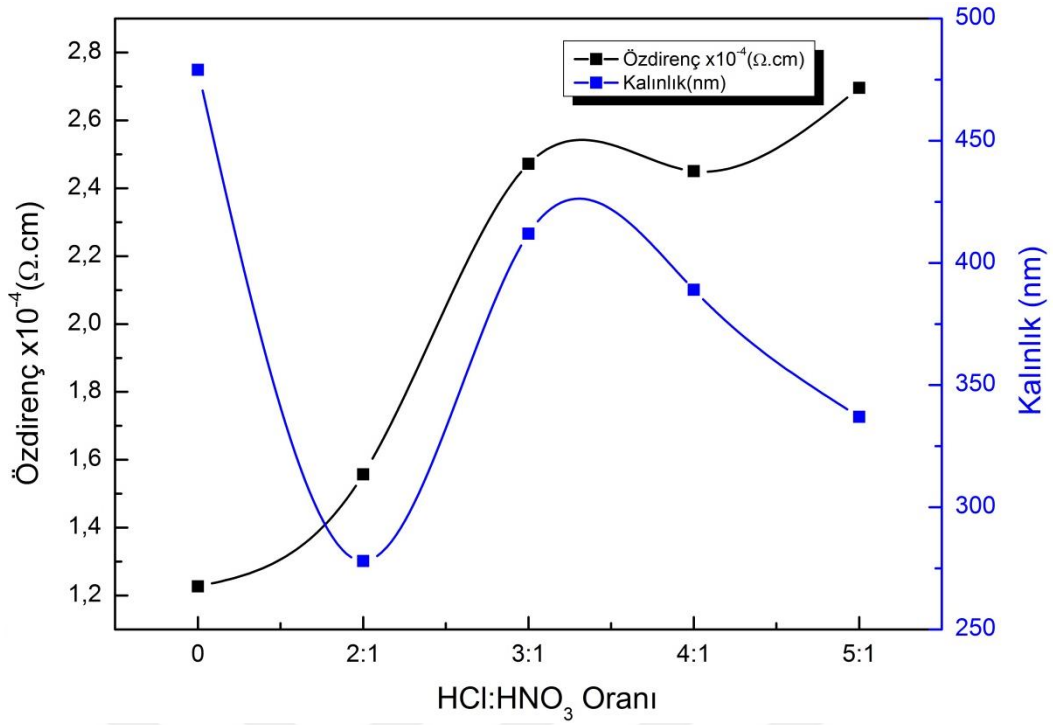
## 6.6 ZnO:Ga Film Özelliklerine % 0,1'lik HCl ve HNO<sub>3</sub> ile Uygulanan Aşındırmanın Etkisi

ZnO:Ga filmlerin kimyasal pürüzlendirme işlemlerinde uygun aşındırıcının HCl olduğuna karar verilmiştir. HCl'in etkisinin artırılması amacıyla %0,1 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> ilavesi yapılarak pürüzlendirme işleminin etkileri incelenmiştir. Çizelge 6.11'de %0,1'lik HCl çözeltisine farklı oranlarda eklenen HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile elde edilen filmlerin kalınlık ve özdirenç değerleri verilmiştir.

Çizelge 6.11 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda değişen kalınlık ve özdirenç değerleri

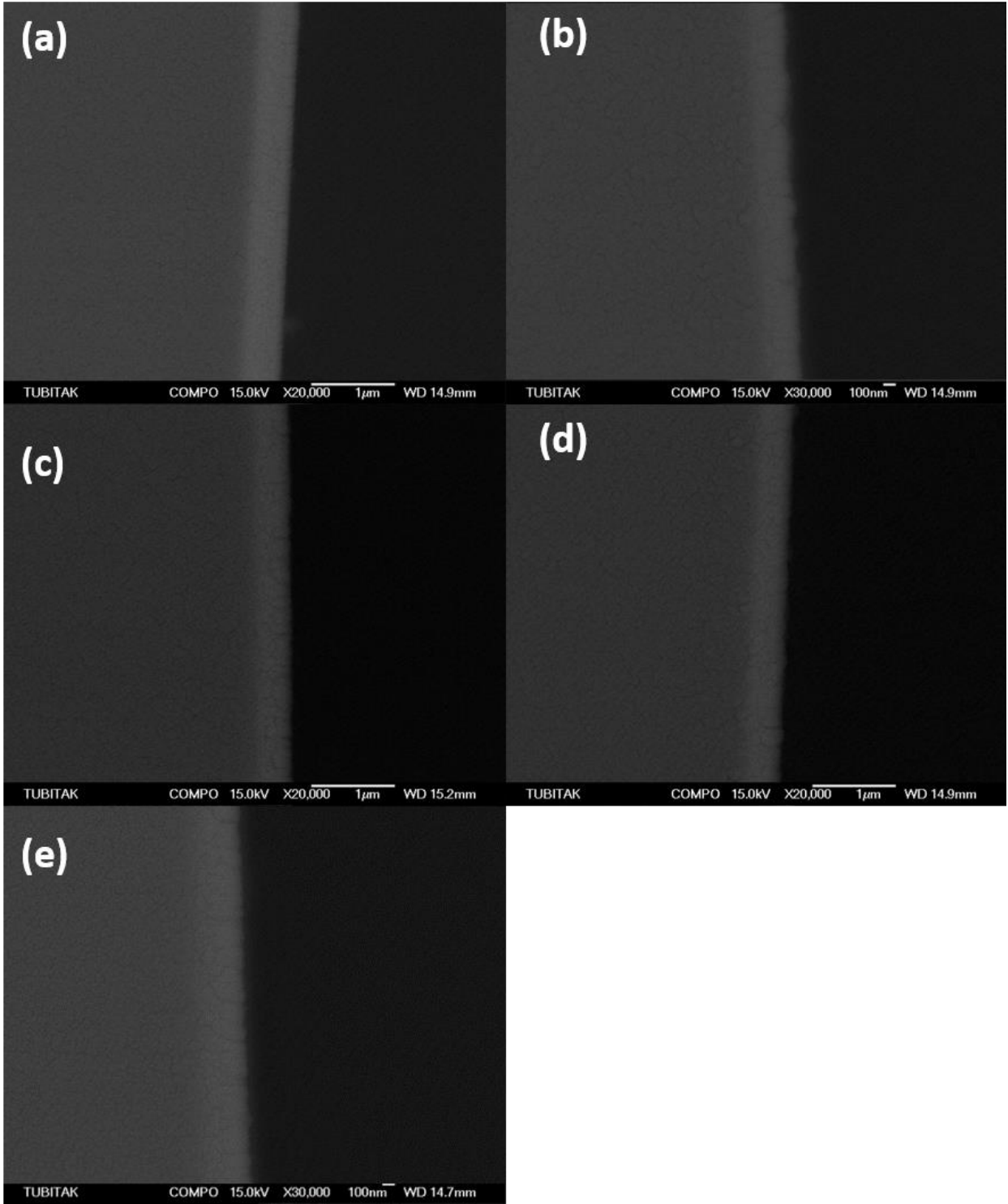
HCl ve HNO <sub>3</sub> oranları	Aşındırma Öncesi Kalınlık (nm)	Aşındırma Öncesi Özdirenç $\times 10^{-4}(\Omega.cm)$	Aşındırma Sonrası Özdirenç $\times 10^{-4}(\Omega.cm)$	Aşındırma Sonrası Kalınlık (nm)
Başlangıç	479	12,27	-	-
2:1	479	12,27	15,568	278
3:1	479	12,27	24,72	412
4:1	479	12,27	24,507	389
5:1	479	12,27	26,96	337

Çizelge 6.11'e göre, başlangıç özdirenç değeri  $12,27 \times 10^{-4}(\Omega.cm)$  olan filmlerin özdirenç değerleri 2:1 oranında HNO<sub>3</sub> için  $15,568 \times 10^{-4}(\Omega.cm)$ , 3:1 HNO<sub>3</sub> için  $24,72 \times 10^{-4}(\Omega.cm)$ , 4:1 HNO<sub>3</sub> için  $24,507 \times 10^{-4}(\Omega.cm)$  ve 5:1 HNO<sub>3</sub> için  $26,96 \times 10^{-4}(\Omega.cm)$  olarak ölçülmüştür. Artan HNO<sub>3</sub> oranına bağlı olarak filmlerin özdirençleri de artış göstermektedir. Şekil 6.35'te aşındırılan filmlerin HNO<sub>3</sub> oranına bağlı özdirenç kalınlık değişim grafiği verilmiştir.



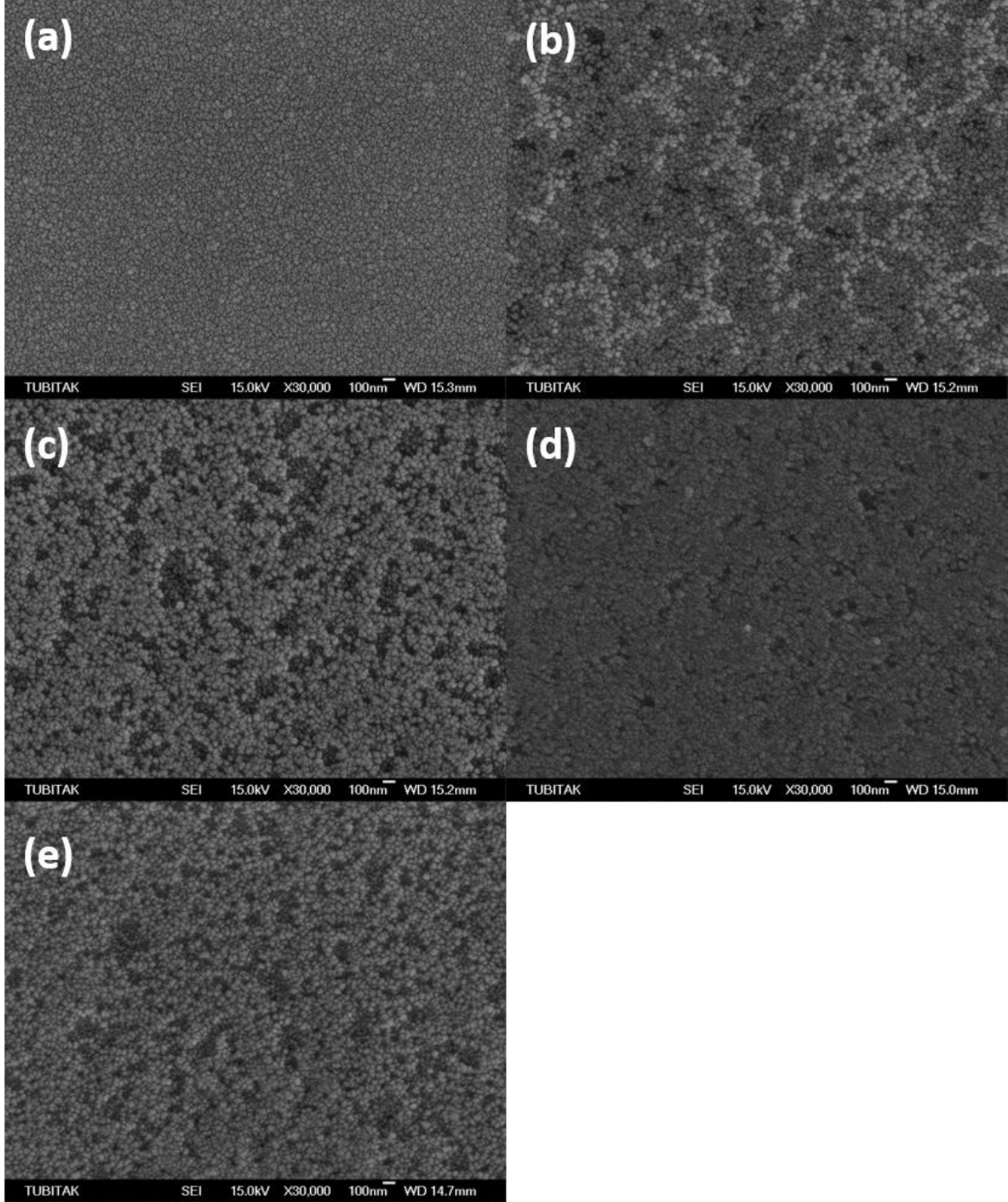
Şekil 6.35 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda kalınlık ve özdirenç değişimi

Şekil 6.35'te görüldüğü gibi filmlerin kalınlık değerleri artan HNO<sub>3</sub> oranıyla birlikte azalmıştır. Başlangıç kalınlık değeri 409 nm olan filmlerin kalınlık değerleri 2:1 oranında HNO<sub>3</sub> için 278 nm 3:1 HNO<sub>3</sub> için 412 nm 4:1 HNO<sub>3</sub> için 389 nm ve 5:1 HNO<sub>3</sub> için 317 nm olarak ölçülmüştür. Şekil 6.36'da filmlerin kesit SEM görüntüleri verilmiştir.



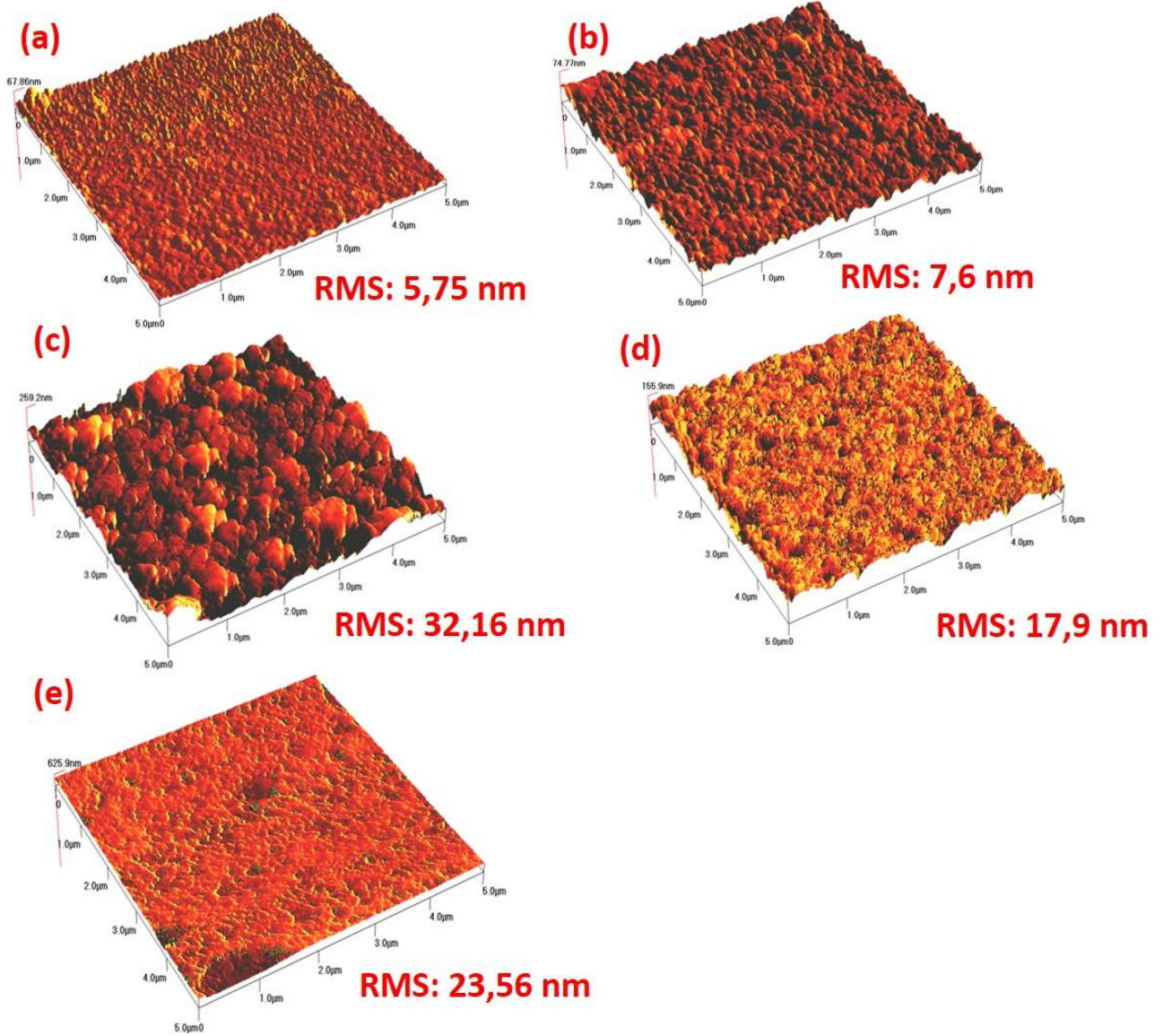
Şekil 6.36 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen kesit SEM görüntüleri: (a) başlangıç, (b) 2:1 oranında, (c) 3:1 oranında, (d) 4:1 oranında ve (e) 5:1 oranında

Şekil 6.36'daki kesit SEM görüntülerine göre, HCl çözeltilerine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi sonucunda elde edilen filmlerin kesit görüntüleri verilmiştir. Artan HNO<sub>3</sub> oranıyla birlikte filmlerin kalınlık değerlerinin azaldığı kesit görüntülerinde görülmektedir.



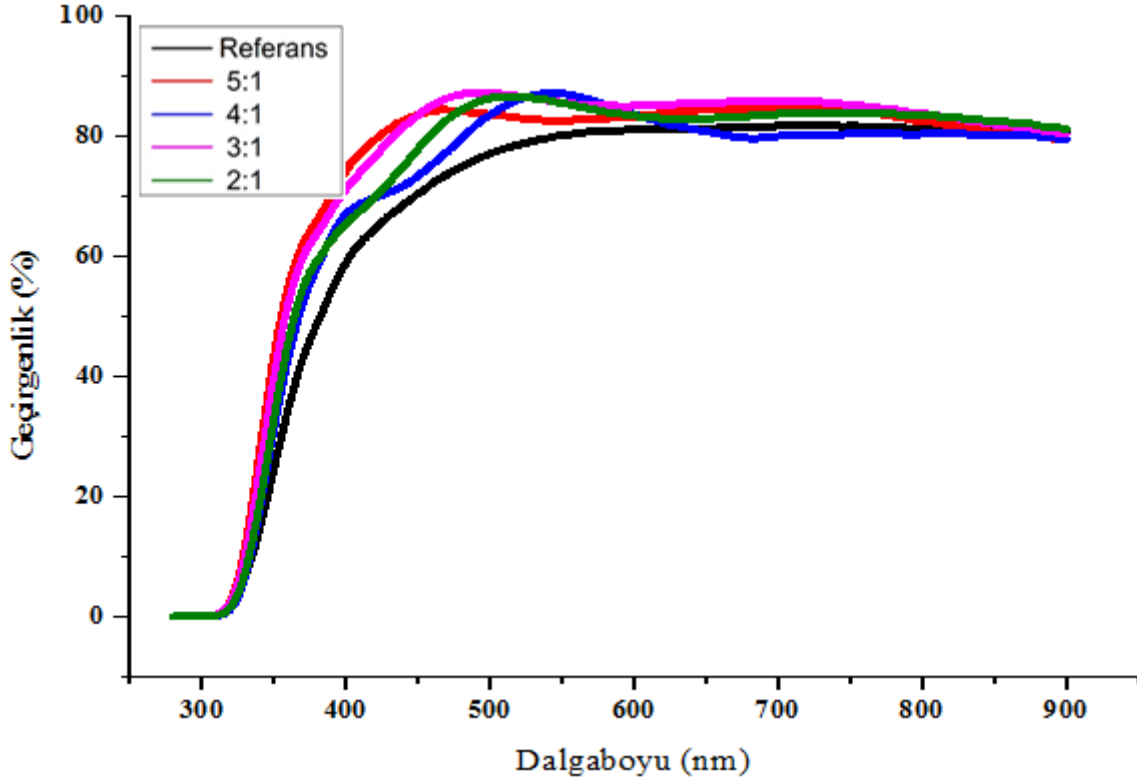
Şekil 6.37 HCl çözeltilisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen yüzey SEM görüntüleri: (a) başlangıç, (b) 2:1 oranında, (c) 3:1 oranında, (d) 4:1 oranında ve (e) 5:1 oranında

Şekil 6.37'deki yüzey SEM görüntülerine göre taneler arasındaki mesafe çözelti oranı arttıkça artmıştır. Yong ve arkadaşları yaptıkları çalışmada, meydana gelen reaksiyonların tane sınırlarında çok daha hızlı ilerlediğini gözlemlemiştir [33]. Bu durum taneler arasındaki mesafe artışının nedeni olarak açıklanabilir. Ayrıca, taneler arasında meydana gelen mesafe artışının, geniş dağılım aralığında yüksek optik geçirim elde edilmesini sağladığı bilinmektedir [34-36]. Aşındırma süresinin morfolojik yapı üzerindeki etkilerini gözlemek amacıyla AFM analizi yapılmıştır. Elde edilen görüntüler Şekil 6.38'de verilmiştir.



Şekil 6.38 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen AFM görüntüleri: (a) başlangıç, (b) 5:1 oranında, (c) 4:1 oranında, (d) 3:1 oranında ve (e) 2:1 oranında

Şekil 6.38’de görüldüğü gibi filmlerin ortalama pürüzlülük değerleri değişiklik göstermiştir. Başlangıçtaki ortalama pürüzlülüğü 5,75 nm olan filmlerin 4:1 oranında HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile yapılan aşındırılması sonucunda yüzey pürüzlülüğü 32,16 nm’ye yükselmiştir. Şekil 6.39’da aşındırılan filmlerin optik geçirgenlik grafiği yer almaktadır.



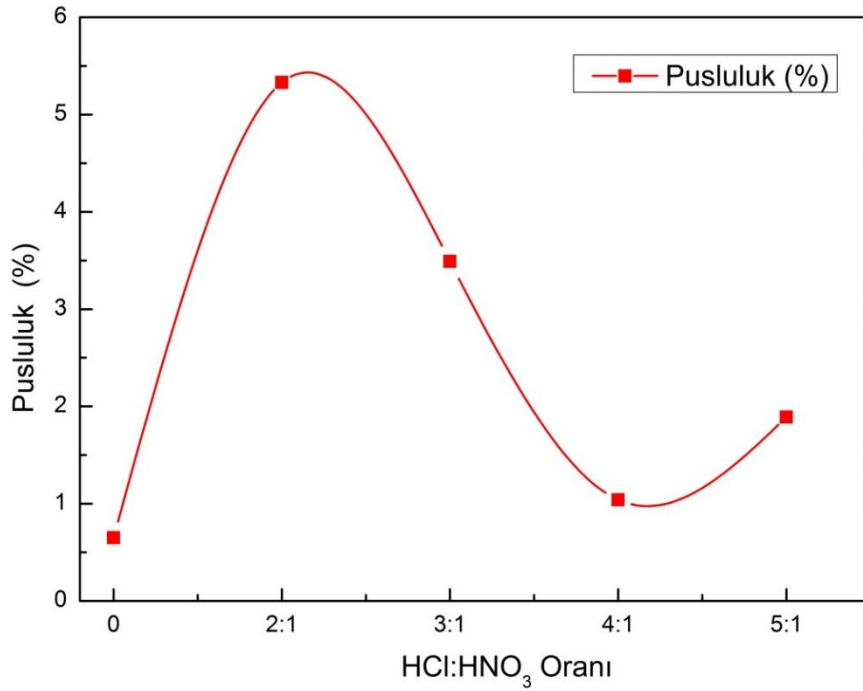
Şekil 6.39 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen optik geçirgenlik değişimi grafiği

Şekil 6.39’daki ortalama optik geçirgenlik grafiğinde görüldüğü gibi artan HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile filmlerin ortalama optik geçirgenlikleri artış göstermiştir. Çizelge 6.14’te filmlerin ortalama optik geçirgenlik, püsluluk yüzdesi ve ortalama pürüzlülük değeri verilmiştir.

Çizelge 6.12 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda değişen ortalama pürüzlülük, ortalama optik geçirgenlik ve pusluluk değerleri

HCl ve HNO <sub>3</sub> oranları	Ortalama Pürüzlülük (nm)	Ortalama Optik Geçirgenlik (%)	Pusluluk (%)
Başlangıç	5,75	68,7	0,65
2:1	23,56	85	5,33
3:1	17,92	81,7	3,49
4:1	32,16	82,9	1,04
5:1	7,6	78,9	1,89

Çizelge 6.12'ye göre filmlerin optik geçirgenlikleri başlangıçtan HNO<sub>3</sub>'ün 5:1, 4:1, 3:1 ve 2:1 oranları için sırasıyla %68,7, %78,9, %82,9, %81,7 ve %85 olarak ölçülmüştür. Pusluluk değerleri ise başlangıçtan HNO<sub>3</sub>'ün 5:1, 4:1, 3:1 ve 2:1 oranları için sırasıyla %0,65, %1,89, %1,04, %3,49 ve %5,33 olarak ölçülmüştür. Filmlerin HNO<sub>3</sub> oranına bağlı pusluluk değişim grafiği Şekil 6.40'ta verilmiştir.



Şekil 6.40 HCl çözeltisine farklı oranlarda HNO<sub>3</sub> eklenmesi ile 15 s pürüzlendirme sonucunda elde edilen pusluluk değişimi grafiği

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda artan HNO<sub>3</sub> yüzdesinin ZnO:Ga filmlerin pusluluk değerini arttırdığı görülmektedir.

ZnO:Ga ince filmlerin %0,1'lik HCl + HNO<sub>3</sub> 2:1 oranlı çözeltisi ile aşındırılması sonucunda, en uygun pürüzlendirme süresi 15 saniye olarak belirlenmiştir. 15 saniye boyunca aşındırma sonucunda, özdirenç değeri başlangıç:  $12,27 \times 10^{-4}$  Ω.cm, özdirenç değeri aşındırma sonrası:  $15,56 \times 10^{-4}$  Ω.cm, yüzey pürüzlülük değeri başlangıç: 5,75 nm, yüzey pürüzlülük değeri aşındırma sonrası: 23,56 nm, pusluluk değeri başlangıç: %0,65, pusluluk değeri aşındırma sonrası: %5,33, optik geçirgenlik değeri başlangıç: % 68,7, optik geçirgenlik değeri aşındırma sonrası: %85, yansımaya değeri başlangıç: %11,37 ve yansımaya değeri aşındırma sonrası: %8,96 olarak ölçülmüştür.

ZnO:Ga ince filmlerin %0,1'lik HCl + HNO<sub>3</sub> 3:1 oranlı çözeltisi ile aşındırılması sonucunda, en uygun pürüzlendirme süresi 15 saniye olarak belirlenmiştir. 15 saniye boyunca aşındırma sonucunda, özdirenç değeri başlangıç:  $12,27 \times 10^{-4}$  Ω.cm, özdirenç değeri aşındırma sonrası:  $24,72 \times 10^{-4}$  Ω.cm, yüzey pürüzlülük değeri başlangıç: 5,75 nm, yüzey pürüzlülük değeri aşındırma sonrası: 17,92nm, pusluluk değeri başlangıç: %0,65, pusluluk değeri aşındırma sonrası: %3,49, optik geçirgenlik değeri başlangıç: % 68,7, optik geçirgenlik değeri aşındırma sonrası: %81,7, yansımaya değeri başlangıç: %11,37 ve yansımaya değeri aşındırma sonrası: %8,58 olarak ölçülmüştür.

ZnO:Ga ince filmlerin %0,1'lik HCl + HNO<sub>3</sub> 4:1 oranlı çözeltisi ile aşındırılması sonucunda, en uygun pürüzlendirme süresi 15 saniye olarak belirlenmiştir. 15 saniye boyunca aşındırma sonucunda, özdirenç değeri başlangıç:  $12,27 \times 10^{-4}$  Ω.cm, özdirenç değeri aşındırma sonrası:  $24,50 \times 10^{-4}$  Ω.cm, yüzey pürüzlülük değeri başlangıç: 5,75 nm, yüzey pürüzlülük değeri aşındırma sonrası: 32,16 nm, pusluluk değeri başlangıç: %0,65, pusluluk değeri aşındırma sonrası: %1,04, optik geçirgenlik değeri başlangıç: % 68,7, optik geçirgenlik değeri aşındırma sonrası: %82,9, yansımaya değeri başlangıç: %11,37 ve yansımaya değeri aşındırma sonrası: %9,96 olarak ölçülmüştür.

ZnO:Ga ince filmlerin %0,1'lik HCl + HNO<sub>3</sub> 5:1 oranlı çözeltisi ile aşındırılması sonucunda, en uygun pürüzlendirme süresi 15 saniye olarak belirlenmiştir. 15 saniye boyunca aşındırma sonucunda, özdirenç değeri başlangıç:  $12,27 \times 10^{-4}$  Ω.cm, özdirenç değeri aşındırma sonrası:  $26,96 \times 10^{-4}$  Ω.cm, yüzey pürüzlülük değeri başlangıç: 5,75 nm, yüzey pürüzlülük değeri aşındırma sonrası: 7,6 nm, pusluluk değeri başlangıç: %0,65, pusluluk değeri aşındırma sonrası:

%1,89, optik geçirgenlik değeri başlangıç: %68,7, optik geçirgenlik değeri aşındırma sonrası: %78,9, yansımaya değeri başlangıç: %11,37 ve yansımaya değeri aşındırma sonrası: %9,64 olarak ölçülmüştür

Elde edilen sonuçlar doğrultusunda, %0,1'lik HCl çözeltisine 4:1 oranında HNO<sub>3</sub> ilavesi ile aşındırılan ZnO:Ga filmlerde yüzey morfolojisi, öz direnç ve optik geçirgenlik bakımından en başarılı sonuçlara ulaşıldığı için fotovoltaiik uygulamaya aktarılmıştır.

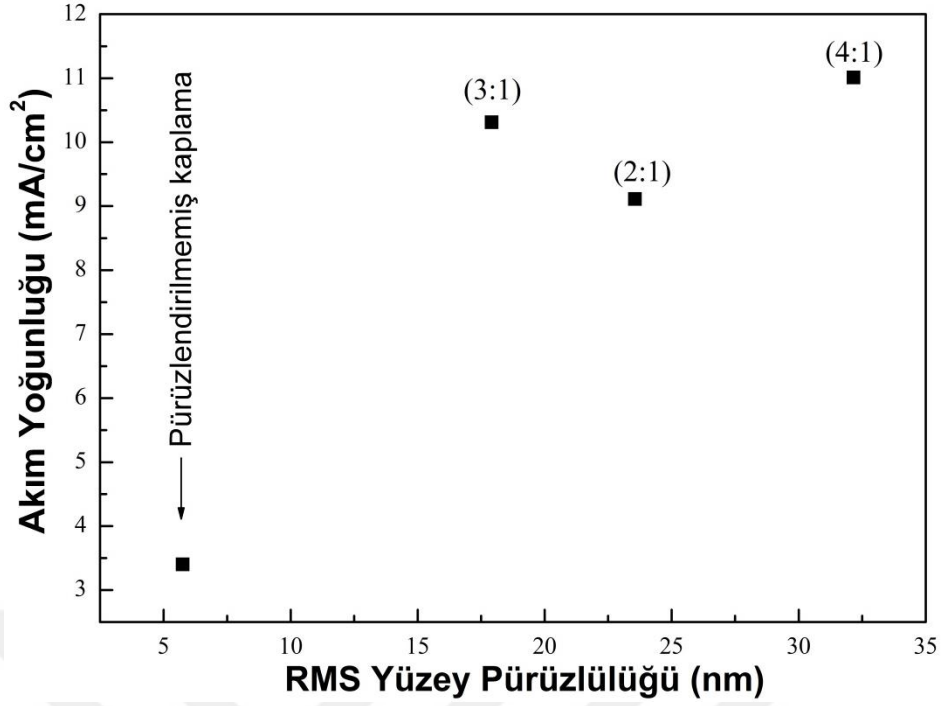
## 6.7 Fotovoltaiik Uygulamaların Geliştirilmesi

En uygun oran ve sürede aşındırılan ince filmlerin üzerine, TÜBİTAK bünyesindeki PECVD sistemi kullanılarak, 13.56 MHz frekansında, ve yüksek vakum ortamında Güneş pilini katmanlarından olan katkı ve saf hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) filmler büyütülmüştür. Büyütme sırasında sistemde önceden belirlenen reçeteler kullanılmıştır. Güneş pillerinin büyütülmesinde kullanılan gazlar ve tabaka kalınlıkları Çizelge 6.13'te verilmiştir.

Çizelge 6.13 Güneş pillerin büyütülmesinde kullanılan gazlar ve ince film tabaka kalınlıkları

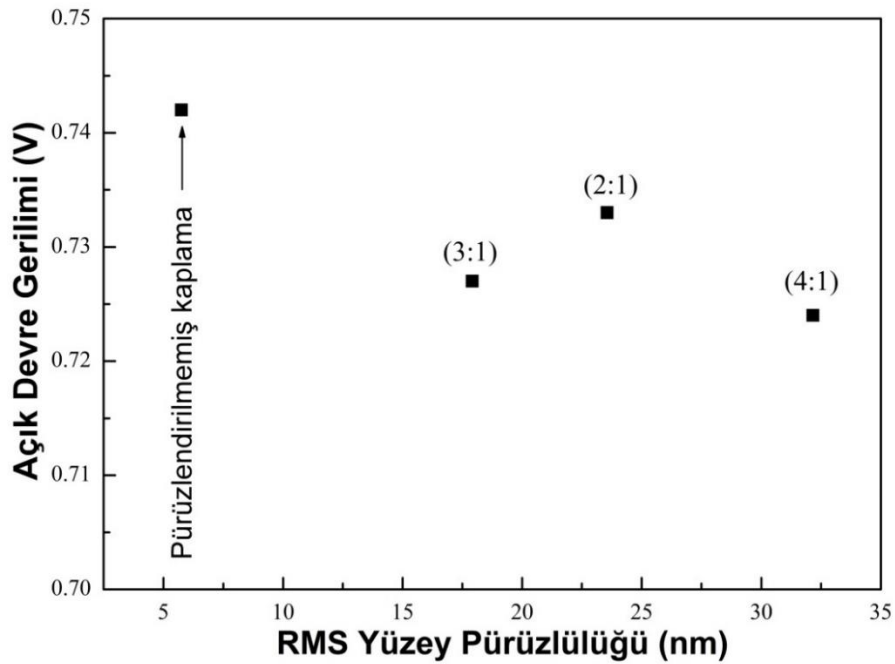
Büyütülen ince film tabakası	Gaz Karışımı	Film kalınlığı (nm)
<b>p-tabakası</b>	%95 Helyum içerisinde %5 SiH <sub>4</sub> , %97 Hidrojen içerisinde %3 B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , Ar	~160
<b>i-tabakası</b>	%95 Helyum içerisinde %5 SiH <sub>4</sub> , Ar	~450
<b>n-tabakası</b>	%95 Helyum içerisinde %5 SiH <sub>4</sub> , %97 Helyum içerisinde %3 PH <sub>3</sub> , Ar	~160

Bu çalışmada, Precision Glass and Optics firmasından temin edilen, 1.1mm kalınlığında Corning 1737 cam üzerinde, < 7-10 Ω/cm<sup>2</sup> yüzey direncine ve %85 optik geçirgenliğe sahip ITO Saydam İletken Oksit kaplı camlar referans malzeme olarak kullanılmıştır. ZnO:Ga film kaplamalar, %0,1'lik HCl çözeltisine 2:1, 3:1 ve 4:1 oranında HNO<sub>3</sub> ilavesi ile pürüzlendirildikten sonra üzerlerinde pin yapısında ince film silisyum güneş pilleri büyütülmüş ve karakterize edilmiştir. Şekil 6.41'de filmlerin ortalama pürüzlülük değerine göre değişim akım yoğunluğu grafiği verilmiştir.



Şekil 6.41 Güneş Pili akım yoğunluğunu RMS yüzey pürüzlülüğü ile değişimi

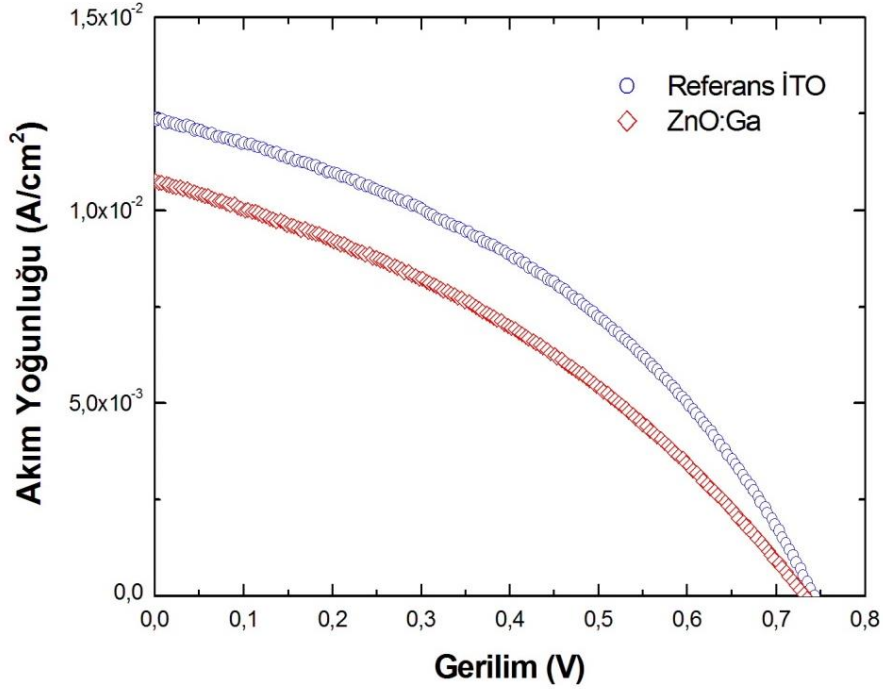
Güneş pillerinin akım yoğunluğu RMS yüzey pürüzlülüğü yada çözelti oranına bağlı olarak değişmektedir. Bu gözlem saydam iletken oksit filmlerin pürüzlendirme ile yüzey alanının artması ile uyum içerisindedir [11]. Şekil 6.42’de açık devre geriliminde meydana gelen değişim görülmektedir.



Şekil 6.42 Güneş Pili açık devre geriliminin RMS yüzey pürüzlülüğü ile değişimi

Elde edilen açık devre gerilimi ve akım yoğunluğu değerlerine göre, ZnO:Ga filmlerden 4:1 oranında HCl:HNO<sub>3</sub> çözeltisi ile 15 s boyunca pürüzlendirilmiş olan film üzerine büyütülen güneş pilinin en yüksek performansa sahip olduğu görülmüştür.

Geliştirilen saydam iletken oksit filmin güneş pilinin performansını referans ticari saydam iletken oksit film üzerinde büyütülmüş güneş pili ile karşılaştırmak için Şekil 6.43 çizilmiştir.



Şekil 6.43 Referans ITO ve proje kapsamında geliştirilen ZnO:Ga filmler üzerinde büyütülmüş güneş pilinin ölçülen I/V eğrisi

Elde edilen sonuçlardan referans ve geliştirilen güneş pillerinde aynı açık devre geriliminin elde edildiği ancak referans güneş pilinde biraz daha büyük akım değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Geliştirilen saydam iletken oksit kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü daha iyi kontrol etmek ve dolayısı ile güneş pili performansını daha da arttırmak için ilave aşındırma yöntemleri uygulanması gereklidir. Bu yöntemler arasında, tek yüzeyli kimyasal aşındırma da uygulanabileceği görülmüş

### GENEL SONUÇLAR

Bu çalışmanın temel amacı, a-Si: H, a-Si: H katlı, a-Si: H/ $\mu$ c-Si: H, CdTe, CIGS vb. ince film kullanılan güneş pillerinde ihtiyaç duyulan uygun pürüzlülük, düşük özdirenç ve yüksek optik geçirgenlik gibi özelliklerin; yeni nesil saydam iletken oksit ince film tabakaların düz camlar üzerinde büyütülmesi sonrasında uygulanan işlemler ile karşılanabilmesini sağlamaktır.

Güneş pillerinde ışık tuzaklama kabiliyetinin yüksek olması, yüzeyden soğurulan ışık miktarının artmasını sağlayarak pillerin enerji verimliliğini yükseltmektedir. Soğurulma miktarı ise hücre yüzeyindeki morfolojiye bağlı olarak artış göstermektedir. Yüksek optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenliğin yanında, yüksek yüzey pürüzlülüğüne ihtiyaç duyulmaktadır. Sıçratma yöntemi ile optik geçirgenlik ve elektriksel özellikler bakımından iyi filmler üretilebilmesine karşın, büyütülen ince filmlerin yüzeyleri ise oldukça pürüzsüzdür. Bu nedenle filmlerin yüzey morfolojisinde iyileştirmeye ihtiyaç duyulmaktadır

Filmlerin ışık tuzaklama kabiliyetlerini geliştirmek amacıyla uygulanabilecek en etkili yöntemlerden birisi yüzey aşındırma işlemidir. Bu amaçla, saydam iletken oksit türleri arasında umut verici özelliklere sahip alüminyum katkılı çinko oksit (ZnO:Al) ve galyum katkılı çinko oksit (ZnO:Ga) ince filmler kullanılmıştır. Manyetik alanda sıçratma yöntemi kullanılarak büyütülen ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmler, kimyasal pürüzlendirme yöntemi kullanılarak aşındırılmıştır.

Kimyasal aşındırma deneyleri ZnO:Al filmlerle %0,5'lik  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile 5, 10, 15, 20, 25 dakika ve %0,1'lik HCl çözeltisi ile 3, 5, 7, 10 saniye sürelerinde gerçekleştirilmiştir. ZnO:Ga filmlerin pürüzlendirilme parametreleri ise %0,1'lik HCl ile 3, 5, 7, 10, 15, 20, 30 saniye ve %0,1'lik HF çözeltisi ile 15, 30, 45, 60 saniye olarak belirlenmiştir.

- %0,5'lik  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile uygulanan pürüzlendirme işlemi sonrasında, filmlerin kalınlık değerleri 223 nm'den 57 nm'ye kadar düşmüştür. En ince film yapısı 20 dakikalık aşındırma süresinde elde edilmiştir. Bu durumun sonucu olarak filmlerin özdirenç değerleri artış göstermiştir. Aşındırma süresinin artmasıyla beraber, filmlerin yüzey yapıları değişmeye ve bozulmaya başlamıştır. Referans filminden itibaren yüzey pürüzlülük değerleri 1,97 nm'den 25. dakikada 47,83 nm'ye yükselmiştir. Fakat filmlerin pürüzlülüklerinin yanında ihtiyaç duyulan optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik değerlerinin de yüksek olması beklenmektedir. En yüksek optik geçirgenlik değeri 20 dakika süresince aşındırılan filmde %86,674 olarak ölçülmüştür. 20 dakika aşındırılan filmin yüzey pürüzlülük değeri 41,82 nm ölçülmüştür. ZnO:Al ince filmlerin %0,5'lik  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ile pürüzlendirilmesi sonucunda optik, elektriksel ve morfolojik açıdan en başarılı sonuçlar 20 dakikalık aşındırma süresinde elde edilmiştir.
- ZnO:Al ince filmlere ikinci olarak %0,1 HCl çözeltisi ile yüzey pürüzlendirme işlemi uygulanmıştır. İşlem süreleri 3, 5, 7, 10 saniyedir. Uygulanan aşındırma sürelerinin çok kısa olmasının nedeni, HCl çözeltisinin %0,5'lik  $\text{NH}_4\text{Cl}$  çözeltisine göre daha aşındırıcı olmasıdır. Aşındırılan filmlerde en yüksek kalınlık değişimi 7. saniyede ölçülmüş olup buna bağlı olarak direnç değerleri de değişiklik göstermiştir. Optik geçirgenlikleri %80'in üzerinde belirlenmiştir. En yüksek optik geçirgenlik 7. Saniyede %86,48 olarak ölçülmüştür. Bununla beraber en yüksek pürüzlülük değeri 14,45 nm'dir. 7. Saniyedeki pürüzlülük ise 12,96 nm'dir. ZnO:Al ince filmlerin HCl ile aşındırılması sonucunda elde edilen sonuçlar genel olarak incelendiğinde optik geçirgenlik ve elektriksel iletkenlik bakımından istenen sonuçlar elde edilmiş olsa da yeterli yüzey pürüzlülüğüne ulaşamamıştır. ZnO:Al filmlerin HCl ile aşındırılması işleminde en başarılı sonuçlar 7 saniye süresince pürüzlendirilen filmde elde edilmiştir.
- Büyütme parametreleri 230W r.f. gücü, 40 sccm Ar gaz basıncı ve hedef-altlık arası mesafesi 45 mm olan ZnO:Ga ince filmler %0,1'lik HCl çözeltisinde 3, 5, 7, 10, 15, 20 ve 30 saniye sürelerinde aşındırılmıştır. Kalınlık değerinde 20. saniyeye kadar düşüş meydana gelmiştir. 30. saniyedeki kalınlık ile nispeten daha yüksektir. Artan süre ile beraber kalınlığın azalması beklenirken, kalınlığın artış

göstermesinin nedeni, film yüzeyinin oksijenle teması sonucunda tepkimeye girmesi ve oksitlenmesidir. Bu durum, elektriksel iletkenliği de olumsuz yönde etkilemektedir. Çünkü yapıda serbest olarak bulunan Zn ve Ga atomları oksitlenmesiyle taşıyıcı yoğunluğu azalmaktadır. Oksitlenmeye rağmen aşındırılan filmlerin direnç değerleri, ortalama  $10^{-4} \Omega.cm$ . olarak hesaplanmıştır. Aşındırma sonucunda, film yapısında gözenekler meydana gelmiş ve bu gözenekler artan pürüzlendirme süresi ile birlikte büyüme göstermiştir. Meydana gelen gözenek büyümesinin, tane sınırlarında ve yapısal kusurların bulunduğu bölgelerde daha hızlı aşınma gerçekleşmesinin bir sonucu olduğu düşünülmüştür. Ancak, artan pürüzlendirme süresi ile birlikte 20. saniyeden itibaren gözenekler büyük delikli yapılar haline almış ve film yapısını tamamen bozmuştur. 15.saniyede meydana gelen gözenekler ise elektriksel özellikleri olumsuz etkilemezken, optik özellikler üzerinde olumlu sonuçlar vermiştir.

ZnO:Ga filmlerde elde edilen en yüksek pürüzlülük değeri 32,80 nm olmasına karşın, en yüksek optik geçirgenlik 15. saniyede %86,60 olarak ölçülmüştür. Optik geçirgenliğin elektriksel özdirenç oranı ile hesaplanan başarımlar ölçütü değeri artan süre ile birlikte düşüş göstermiştir. 15 saniye pürüzlendirilen filmin başarımlar ölçütü değeri  $56,60 \times 10^4 (\Omega.cm)^{-1}$ 'dir.

- Fotovoltaik uygulamalarda kullanılmak için en uygun elektriksel, optik ve morfolojik ince filmi elde etmek amacıyla yapılan deneylerden bir diğeri, ZnO:Ga ince filmlerin %0,1'lik HF çözeltisi ile 15, 30, 45 ve 60 saniye sürelerinde pürüzlendirilmesidir. Pürüzlendirme sonrasında film kalınlıkları yaklaşık %50 azalma göstererek 250 nm değerlerine düşmüştür. Bununla beraber, artan aşındırma süresi filmlerin dirençlerini 60. saniyeye kadar artma yönünde etkilemiş, ancak sonrasında direnç azalmıştır. 45 saniyelik aşındırma süresinden sonra film yapısında oksitlenme meydana geldiğinden dolayı özdirenç değeri bir miktar düşmüştür.

Yüzey pürüzlüğü 5,75 nm'den 13,81 nm'ye kadar yükselmiştir. ZnO:Ga ince filmlere HF ile uygulanan aşındırma sonucunda, optik geçirgenlik bakımından yaklaşık %24 oranında iyileşme meydana gelse de, pürüzlülük açısından fotovoltaik uygulamalar için ihtiyaç duyulan morfolojik özellikler elde edilememiştir.

- Genel olarak, ZnO:Ga ince filmlerin %0,1'lik HCl ile 15 s pürüzlendirilmesi sonucunda başarılı sonuçlar elde edilebileceği görülmüştür. HCl'nin ZnO:Ga filmler üzerindeki etkisini arttırmak amacıyla %0,1'lik HCl çözeltisine HCl:HNO<sub>3</sub> oranı 5:1, 4:1, 3:1 ve 2:1 olacak şekilde HNO<sub>3</sub> ilavesi yapılmış ve 15 saniye süresince aşındırılmıştır.

ZnO:Ga ince filmlerin %0,1'lik HCl + HNO<sub>3</sub> 4:1 oranlı çözeltisi ile aşındırılması sonucunda, en uygun pürüzlendirme süresi 15 saniye olarak belirlenmiştir. 15 saniye boyunca aşındırma sonucunda, özdirenç değeri başlangıç:  $12,27 \times 10^{-4}$   $\Omega$ .cm, özdirenç değeri aşındırma sonrası:  $24,50 \times 10^{-4}$   $\Omega$ .cm, yüzey pürüzlülük değeri başlangıç: 5,75 nm, yüzey pürüzlülük değeri aşındırma sonrası: 32,16 nm, püsluluk değeri başlangıç: %0,65, püsluluk değeri aşındırma sonrası: %1,04, optik geçirgenlik değeri başlangıç: % 68,7, optik geçirgenlik değeri aşındırma sonrası: %82,9, yansımaya değeri başlangıç: %11,37 ve yansımaya değeri aşındırma sonrası: %9,96 olarak ölçülmüş ve güneş pili uygulamasına aktarılmıştır.

- En uygun oran ve sürede aşındırılan ince filmlerin üzerine, TÜBİTAK bünyesindeki PECVD sistemi kullanılarak, 13.56 MHz frekansında, ve yüksek vakum ortamında Güneş pilini katmanlarından olan katkılı ve saf hidrojenlendirilmiş amorf silisyum (a-Si:H) filmler büyütülmüştür.

Precision Glass and Optics firmasından temin edilen, 1.1mm kalınlığında Corning 1737 cam üzerinde,  $< 7-10 \Omega/\text{cm}^2$  yüzey direncine ve %85 optik geçirgenliğe sahip ITO Saydam İletken Oksit kaplı camlar referans malzeme olarak kullanılmıştır. ZnO:Ga film kaplamalar, %0,1'lik HCl çözeltisine 2.1, 3:1 ve 4:1 oranında HNO<sub>3</sub> ilavesi ile pürüzlendirildikten sonra üzerlerinde pin yapısında ince film silisyum güneş pilleri büyütülmüş ve karakterize edilmiştir. Referans ve geliştirilen güneş pillerinde aynı açık devre geriliminin elde edildiği ancak referans güneş pilinde biraz daha büyük akım değerlerinin elde edildiği görülmektedir. Geliştirilen saydam iletken oksit kaplamanın yüzey pürüzlülüğünü daha iyi kontrol etmek ve dolayısı ile güneş pili performansını daha da arttırmak için ilave aşındırma yöntemleri uygulanması gereklidir. Bu yöntemler arasında, tek yüzeyli kimyasal aşındırma da uygulanabileceği görülmüştür.

Genel olarak, ZnO:Al ve ZnO:Ga ince filmlerin NH<sub>4</sub>Cl, HCl ve HF çözeltileri ile pürüzlendirilmesi sonucunda, HCl ile uygulanan işlemlerde optik, elektriksel ve

morfolojik açıda daha başarılı sonuçlar elde edildiği görülmüştür. Aşındırma sonrasında ZnO:Al ve ZnO:Ga filmlerin elektriksel özdirençleri yükselmiştir. Bu durumun nedeni kristal yapıda bozulmanın meydana gelmesi ve filmlerdeki taşıyıcı konsantrasyonu ve hareketinin düşmesidir.

Aşındırılan filmlerin optik geçirgenlikleri, %80'in üzerinde ölçülmüştür. Kimyasal pürüzlendirme sonrasında filmlerin optik geçirgenlik değerleri arttığı görülmektedir. En yüksek optik geçirgenlik değerleri HCl ile uygulanan aşındırma işlemi sonrasında elde edilmiştir.

Başarım ölçütü değeri artan aşındırma süresi ile birlikte azalma eğilimindedir. Bu durum kristal yapının bozulmasının yanında taşıyıcı hareketliliğinin azalmasının bir sonucudur.

Aşındırma süresi arttıkça yüzeydeki krater miktarı ve boyutu artmıştır. Buna bağlı olarak yüzey pürüzlük değerleri artık göstermiştir. Bu durumun nedeni artan süre ile birlikte çözeltiliye reaksiyona giren atom sayısının artmasıdır.

## KAYNAKLAR

---

- [1] Burrows, K. ve Fthenakis, V., (2015). "Glass Needs for a Growing Photovoltaics Industry", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132:455-459.
- [2] Turhan, S. ve Çetiner, İ., (2012). "Fotovoltaik Sistemlerde Performans Değerlendirmesi", 6. Ulusal Çatı ve Cephe Sempozyumu, Bursa.
- [3] Müller, J., Rech, B., Springer J. ve Vanecek, M., (2004). "TCO and Light Trapping In Silicon Thin Film Solar Cells", *Solar Energy*, 77: 917- 930.
- [4] Selvan, J.A.A., Delahoy, A.E., Guo, S. ve Li, Y.M., (2006). "A New Light Trapping TCO For nc-Si:H Solar Cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*", 90: 3371-3376.
- [5] Paine, D.C., Yaglioglu, B., Beiley, Z. ve Lee, S., (2008). "Amorphus IZO Based Transparent Thin Film Transistors", *Thin Solid Films*, 516: 5894-5898.
- [6] Gordon, R., (2000). "Criteria for Choosing Transparent Conductors", *Mrs Bulletin*
- [7] Calestani, D., Zha, M., Mosca, R., Zappettini, A., Carotta, M.C., Natale, V.D. ve Zanotti, L., (2010). "Growth of ZnO Tetrapods for Nanostructure-Based Gas Sensors, *Sensors and Actuators B*", 144: 472-478.
- [8] Duygulu, N.E. Kodolbas, A.O. ve Ekerim, A. (2013). "Influence of R.F Power on Structural Properties of ZnO Thin Films, *Journal of Crystal Growth*", 381,51–56.
- [9] Teko, A. (2014). "Saydam İletken Oksit Tabakalarda Yapısal Özelliklerin Araştırılması", Yüksek Lisans Tezi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [10] Sorar, İ., (2008). "Katkılı ve Katkısız Çinko Oksit (ZnO) İnce Filmlerin Hazırlanması ve Karakterizasyonu", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [11] Kluth, O., Rech, B. L., Houben, S. Wieder, G. Schöpe, C. Beneking, H. Wagner, A. Löffl ve H.W. Schock, (1999). "Texture Etched ZnO:Al Coated Glass Substrates For Silicon Based Thin Film Solar Cells", *Thin Solid Films* 351:247-253.

- [12] Fernández, S., Abril, O., Naranjo, F.B., ve J.J. Gandía, (2012). "Etching Process Optimization Using  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Aqueous Solution to Texture  $\text{ZnO:Al}$  Films For Efficient Light Trapping In Flexible Thin Film Solar Cells", *Thin Solid Films* 520:4144-4149.
- [13] Gao, X.Y., Lin, H.L., Feng, Y.F. Liu, Q.G. ve J.X. Lu, (2009). "Study On The Structural, Electrical, and Optical Properties of Aluminum-Doped Zinc Oxide Films By Direct Current Pulse Reactive Magnetron Sputtering", *Thin Solid Films* 517:4684-4688.
- [14] Berginski, M., Hüpkes, J., Schulte, M., Schöpe, M., Stiebig, H., Rech B. ve Wuttig, M., (2007). "The Effect of Front  $\text{ZnO:Al}$  Surface Texture And Optical Transparency On Efficient Light Trapping In Silicon Thin-Film Solar Cells, *Journal of Applied Physics*", 101:074-903.
- [15] Tark S. J., Kang, M. G., Park, S., Jang, J. H., Lee, J., C., Kim, W.M., Lee, Joon S. ve Kim, D., (2008). "Development of Surface-Textured Hydrogenated  $\text{ZnO:Al}$  Thin-Films For Lc-Si Solar Cells", *Current Applied Physics* 9:1318–1322.
- [16] Chen, X., Wang, X., Geng, X., Huang, Q., Zhao Y. ve Zhang, X. (2013). "Natively Textured Surface Hydrogenated Gallium-Doped Zinc Oxide Transparent Conductive Thin Films With Buffer Layers For Solar Cells", *Thin Solid Films* 542:343–347.
- [17] Duygulu N., (2013). "Zinc Oxide Based Transparent Conductive Oxide Thin Films Deposited By R.F. Magnetron Sputtering For Photovoltaic Applications", *Doktora Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul*.
- [18] Calnan, S. ve Tiwari, A.N., (2010). "High Mobility Transparent Conducting Oxides For Thin Film Solar Cells, *Thin Solid Films*", 518: 1839–1849.
- [19] Sovernigo, E., (2006). "Deposition, Characterization and Optimization of The I-ZnO/ZAO Layer System For New High Efficiency Cu (In,Ga)  $\text{Se}_2$  Solar Cells", *Master Degree Thesis, Università Degli Studi Di Padova, Italia*.
- [20] Ginley, D.S., (2010). "Handbook of Transparent Conductors", Springer New York Heidelberg Dordrecht, London.
- [21] Zhang, Z., Bao, C., Yao, W., Ma, S., Zhang, L. ve Hou, S., (2011). "Influence of Deposition Temperature On The Crystallinity of Al-doped  $\text{ZnO}$  Thin Films at Glass Substrates Prepared by RF Magnetron Sputtering Method", *Superlattices and Microstructures*, 49: 644-653.
- [22] Fortunato, E., Ginley, D., Hosono, H. ve Paine, D.C., (2007). "Transparent Conductive Oxides for Photovoltaics", *MRS Bulletin*, 32: 242-247.
- [23] Özgür, U., Alivov, Y.I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M.A., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S.J. ve Morkoç, H., (2005). "A Comprehensive Review of  $\text{ZnO}$  Materials and Devices", *Journal of Applied Physics*, 98:1–103.
- [24] Hu, J.H. ve Gordon, R.G., (1992). "Textured Aluminum-Doped Zinc Oxide Thin Films From Atmospheric Pressure Chemical-Vapor Deposition", *J. Appl. Phys.*, 71: 880–890.
- [25] Minami T., (2000). "New n-Type Transparent Conducting Oxides", *MRS Bulletin*, 25:38–44.

- [26] Minami, T., (1999). "Transparent and Conductive Multicomponent Oxide Films Prepared By Magnetron Sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, 17:1765–1772.
- [27] Tatar, D., (2015) "Spray Pyrolysis Yöntemi İle Farklı Altlık Sıcaklığında Elde Edilen SnO<sub>2</sub> ve SnO<sub>2</sub>: F İnce Filmlerin Bazı Fiziksel Özelliklerine, Altlık Sıcaklığının Etkisinin Araştırılması", Doktora Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Granqvist, C., (2007). "Transparent Conductors as Solar Energy Materials: a Panoramic Review", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91:1529-1598.
- [29] Chiung-Wei, L. ve Yao-Ting T., (2014). "Improved Carrier Extraction Of Solar Cell Using Transparent Current Spreading Layer", *Thin Solid Films* 570:475–478.
- [30] Ederth, J., (2003). "Electrical Transport In Nanoparticle Thin Films of Gold And Indium Tin Oxide". PhD Thesis, Uppsala University, Department of Materials Science, Uppsala, Sweden, 1:1-8.
- [31] Kim, J.Yun, S., Lee, J. ve Lim, J., (2010). "Effect of RF-Power Density on the Resistivity of Ga-doped ZnO Film Deposited by RF-Magnetron Sputter Deposition Technique", *Current Applied Physics*, 10:451-454.
- [32] Beyer, W., Hüpkes, J. ve Stiebig, H., (2007). "Transparent Conducting Oxide Films for Thin Film Silicon Photovoltaics", *Thin Solid Films*, 516:147-154.
- [33] Jin, B.J., Im, S. ve Lee, S.Y., (2000). "Violet and UV Luminescence Emitted From ZnO Thin Films Grown On Sapphire By Pulsed Laser Deposition", *Thin Solid Films*, 366:107-110.
- [34] Jagadish, C., (2006). *Basic Properties and Applications of ZnO*, Australian National University, Canberra, ACT 0200, Australia.
- [35] Amin, G. ve Willander, P.M. "ZnO and CuO Nanostructures: Low Temperature Growth, Characterization, their Optoelectronic and Sensing Applications," 2012.
- [36] Hartangel, H., Dawar, A. ve Jain, A., (1995). *Semiconducting Transparent Thin Films*, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia.
- [37] Jackson, K.A., (2004). *Kinetic Processes Crystal Growth, Diffusion, and Phase Transitions in Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- [38] Zhu, B. L., Zhao, X.Z., Su, F.H., Li, G.H., Wu, X.G., Wu, J. ve Wu, R., (2010). "Low Temperature Annealing Effects on the Structure and Optical Properties of ZnO Films Grown by Pulsed Laser Deposition", *Vacuum*, 84:1280-1284.
- [39] Kim, Y.S. ve Tai, W.P., (2007). "Electrical and Optical Properties of Al-Doped ZnO Thin Films By Sol–Gel Process", *Applied Surface Science*, 253:4911-4916.
- [40] Dumont, E., Dugnoille, B. ve Bienfait, S., (1999). "Simultaneous Determination of The Optical Properties and of the Structure of R.F.-Sputtered ZnO Thin Films", *Thin Solid Films*, 353:93-99.
- [41] Igasaki, Y. ve Kanma, H., (2001). "Argon Gas Pressure Dependence of The Properties Of Transparent Conducting ZnO:Al Films Deposited On Glass Substrates", *Applied Surface Science*, 169:508-511.
- [42] Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S., (2012), "İnce Film Üretim Teknikleri", *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 5:389-401.

- [43] Duygulu, N., (2015). "Effect Of R.F. Power Variation On Gallium Doped Zinc Oxide Thin Films, Vacuum 1-9, İstanbul.
- [44] Chen, Z., (2008). "High Quality Aln Grown On Sic By Metal Organic Chemical Vapor Deposition", Appl. Phys. Lett., 93:226–228.
- [45] Allen, S. D. ve Tringubo, A. B., (1983). "Laser Chemical Vapor Deposition Of Selected Area Fe And W Films", J. Appl. Phys., 54:1641–1643.
- [46] Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü,  
<https://fr.slideshare.net/Zzmmrrtt/kimyasal-buhar-biriktirme-cvd>, 7 Aralık 2014.
- [47] Sri, D., Suneel, Sr., Assistant Prof., Industrial Production Engineering,  
<http://eresources.gitam.edu/nano/NANOTECHNOLOGY/bottamup%20app.htm>,  
01 Mart 2017.
- [48] Kwon, B.J., Kim, J.Y., Choi, S.M. ve Sung, J.A., (2014), "Highly Transparent And Conducting Graphene-Embedded ZnO Films With Enhanced Photoluminescence Fabricated By Aerosol Synthesis" , Nanotechnology 25-8.
- [49] Lu, Y.M., Hwang, W.S., Liu, W.Y. ve Yang, J.S., (2001). "Effect of RF Power on Optical and Electrical Properties of ZnO Thin Film by Magnetron Sputtering", Materials Chemistry and Physics, 72:269-272.
- [50] Chaabouni, F., Abaab, M. Ve Rezig, B., (2004). "Effect of The Substrate Temperature On The Properties of ZnO Films Grown By RF Magnetron Sputtering", Materials Science and Engineering B, 109:236-240.
- [51] Shang, C., Thimont, Y., Barnabe, A., Presmanes, L., Pasquet, I. ve Tailhades, P. (2015). "Detailed Microstructure Analysis of As-Deposited and Etched Porous ZnO Films", Université de Toulouse III Paul Sabatier, France.
- [52] Hüpkes, J. Zhu, H., Owen, J. I. Jost G. ve Bunte, E. (2012) "Instabilities in Reactive Sputtering of ZnO:Al and Reliable Texture-Etching Solution for Light Trapping in Silicon Thin Film Solar Cells", Thin Solid Films, 520:1913–1917.
- [53] Inamdar, D., Agashe, C., Kadam, P. ve Mahamuni, S., (2012). "Doping Optimization and Surface Modification of Aluminum Doped Zinc Oxide Films as Transparent Conductive Coating", Thin Solid Films, 520:3871-3877.
- [54] Jiang, F.X., Wong, L., Fung, M.K.ve Lee, S.T., (2003). "Aluminum-Doped Zinc Oxide Films as Transparent Conductive Electrode for Organic Light-Emitting Devices", American Institute of Physics, 83.
- [55] Ding, J., Tan, C., Yuan, N., Feng, X., Chang, X. ve Ye, F., (2012). "The Preparation and Properties of Al-doped ZnO Thin Films as Transparent Electrodes for Solar Cell", Physics Procedia, 32:789-794.
- [56] Gomes, L., Marques, A., Branco, A., Araújo, J., Simões, M., Cardoso, S., Silva, F., Henriques, I., Laia, C.A.T. ve Costa C., (2013). "IZO Deposition by RF and DC Sputtering on Paper and Application on Flexible Electrochromic Devices", Displays 34:326–333.
- [57] Lee, W.J., Fang, Y.K. , Ho, J.J., Chen, C.Y. L.H., Chiou, S.J. Wang, F. Dai, T. Hsieh, R.Y. Tsai, D. Huang ve Ho, F.C., (2002). "Organic Light-Emitting Diode on Indium Zinc Oxide Film Prepared by Ion Assisted Deposition Dc Sputtering System", Solid-State Electron. 46:477–480.

- [58] Joo, Y.H., Kim, C.I., (2015). "High-Density Plasma Etching Characteristics of Indium-Gallium-Zinc Oxide Thin Films in CF<sub>4</sub>/Ar Plasma, Thin Solid Films" 583:40–45.
- [59] Chen, X.L., Wang, F., Geng, X.H., Huang, Q., Zhao Y. ve Zhang, X.D. (2013). "Natively Textured Surface Hydrogenated Gallium-Doped Zinc Oxide Transparent Conductive Thin Films with Buffer Layers for Solar Cells", Thin Solid Films 542:343–347
- [60] Lin, Y., Jian, Y. ve Jiang, J., (2008), "A Study on the Wet Etching Behavior of AZO (ZnO:Al) Transparent Conductive Film, Applied Surface Science, 254:2671-2677.
- [61] Wimmer, M., Ruske, F., Scherf, S. ve Rech B., (2012). "Improving the Electrical and Optical Properties of DC-Sputtered ZnO:Al by Thermal Post Deposition Treatments", Thin Solid Films, 520:4203-4207.
- [62] Stadler, A., (2012). "Transparent Conducting Oxides-An Up-To-Date-Overview, Materials", 5:661-683.
- [63] Lai, X.D., Wang, J., Lu, C., Tsai, F., Yeh, C. ve Houg, M. (2011), "Texturing of the Back Reflector for Light Trapping Enhancement in Micromorph Thin Film Solar Cells", Thin Solid Films, 519:3946-3949.
- [64] Kluth, O., Schöpe, G. Hüpkes, J., Agashe, C., Müller, J., ve Rech, B., (2003), "Modified Thornton Model for Magnetron Sputtered Zinc Oxide: Film Structure and Etching Behaviour, Thin Solid Films" 442:80–85.
- [65] Fernández, S., Abril, O., Naranjo, F.B. ve J.J. Gandía, (2012), "Etching Process Optimization Using NH<sub>4</sub>Cl Aqueous Solution to Texture ZnO:Al Films for Efficient Light Trapping in Flexible Thin Film Solar Cells", Thin Solid Films 520:4144-4149.
- [66] Ding, J., Tan, C., Yuan, N., Feng, X., Chang, X. ve Ye, F., (2012). "The Preparation and Properties of Al-doped ZnO Thin Films as Transparent Electrodes for Solar Cell", Physics Procedia, 32:789-794.
- [67] Mishima, T., Taguchi, M., Sakata, H. Ve Maruyama, E., (2011). "Development Status of High-Efficiency HIT Solar Cells, Solar Energy Materials & Solar Cells", 95:18–21.
- [68] Tsunomura, Y., Yoshimine, Y., Taguchi, M., Baba, T. Kinoshita, T., Kanno, H., Sakata, H., Maruyama, E. ve Tanaka, M., (2009). "Twenty-two Percent Efficiency HIT Solar Cell, Solar Energy Materials & Solar Cells", 93:670–673.
- [69] Yong, G., Qing-Gengl., Yu-Fen, L., ve Jing-Xiao, L., (2008), "Influence of Surface Texture by NH<sub>4</sub>Cl Aqueous Solution on the Electrical and Optical Properties of Al-Doped Zinc Oxide Films" 38:336-340.
- [70] Sun, J., Bian, J., Liang, H., Zhao, J., Hu, L., Zhao, Z., Liu, W. ve Du, G. (2007), "Realization of Controllable Etching for ZnO Film by NH<sub>4</sub>Cl Aqueous Solution and its Influence on Optical and Electrical Properties", Applied Surface Science, 253:–51-65.
- [71] Sittinger, V., Ruske, F., Werner, W., Szyszka, B., Rech, B., Hüpkes, J., Schöpe, G. ve Stiebig, H., (2005), "ZnO:Al Films Deposited By in-Line Reactive AC Magnetron Sputtering for a-Si:H Thin Film Solar Cells", Thin Solid Films 496:16 – 25.

- [72] Ruske, F., Jacobs, C., Sittinger, V., Szyszka, B. ve Werner, W., (2007), "Large Area ZnO:Al Films with Tailored Light Scattering Properties for Photovoltaic Applications", *Thin Solid Films* 515:86-95.
- [73] Kim D.S., Park J., Shin B.K., Moon K.J., Son M., Ham M., Lee H ve Myoung J., (2012), "Effect of Deposition Temperature on The Properties of Al-Doped ZnO Films Prepared by Pulsed DC Magnetron Sputtering for Transparent Electrodes in Thin-Film Solar Cells", *Applied Surface Science*, 259:596– 599.
- [74] Cho J., Kim Y., Lee J. , HyunPark S. , HoonYoon K., (2011), "Structural and Optical Properties of Textured ZnO:Al Films On Glass Substrates Prepared by In-Line Rf Magnetron Sputtering", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95:190–194.
- [75] Lee, D.K., Bang, J. , Park, M., Lee, J.H. ve Yan, H. (2010), "Organic Acid-Based Wet Etching Behaviors of Ga-Doped ZnO Films Sputter-Deposited at Different Substrate Temperatures", *Thin Solid Films*, 518:4046–4051.
- [76] Lee Y.J., Park H., Ju M., Kim Y., Park Y., Ai D.V., Hussain S. Q., Lee Y., Ahn S ve Yi J., (2014), "Improvement of Haze Ratio of DC (Direct Current)-Sputtered ZnO:Al Thin Films Through HF (Hydrofluoric Acid) Vapor Texturing, *Energy*", 66:20-24.
- [77] Tao K., Zhang D., Wang L., Zhao J., Cai H., Sui Y., Qiao Y., He Q., Zhang Y ve Sun Y., (2010), "Development of Textured Back Reflector For n–i–p Flexible Silicon Thin Film Solar Cells, *Solar Energy Materials & Solar Cells*" 94:709–714.
- [78] Flickyngerova, S., Netrvalova, M., Novotny, I. , Bruncko, J., Gaspierik, P., Sutta, P. ve Tvarozek, V. (2012), "Ion Sputter Etching of ZnO:Ga Thin Film Surfaces", *Vacuum*, 86:703-706.
- [79] Zincite minerali, <http://www.chinaneolithic.com/en/Mineral/photos.asp?ID=65>, 3 Mart 2017.
- [80] Bilgen Y., <https://yusufbilgen.wordpress.com/>, 16 Ocak 2015.
- [81] Kristal silisyum güneş pili, <http://re.energybel.by/en/solar-energy-overview/>, 12 Şubat 2017.

## ÖZGEÇMİŞ

---

### KİŞİSEL BİLGİLER

**Adı Soyadı** : Ümmü MUSTAFAOĞLU  
**Doğum Tarihi ve Yeri** : 06.09.1991 BURSA  
**Yabancı Dili** : İngilizce  
**E-posta** : umustafaoglu@gmail.com

### ÖĞRENİM DURUMU

Derece	Alan	Okul/Üniversite	Mezuniyet Yılı
Y. Lisans	Malzeme Bil ve Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2017
Lisans	Met ve Malz. Müh.	Yıldız Teknik Üniversitesi	2014
Lise	Fen Bilimleri	Milli Piyango Anadolu Lisesi	2010

## **YAYINLARI**

### **Bildiri**

1. Mustafaoğlu, Ü., Top, S., Duygulu, N., Karaslan, A. ve Kodolbaş, O. "Hedef Altlık Arası Mesafenin ZnO:Al Filmler Üzerindeki Etkisi" 30. Şişecam Cam Sempozyumu, İstanbul, Türkiye, 20 Kasım 2015, 142-145.
2. Top, S., Mustafaoğlu, Ü., Duygulu, N., Karaslan, A. ve Ekerim, A., "İnce Film Fotovoltaik Uygulamalar İçin Kimyasal Olarak Pürüzlendirilmiş Al Katkılı ZnO Filmlerin Özellikleri", 30. Şişecam Cam Sempozyumu İstanbul, Türkiye, 20.11.2015, 101-104.

### **Proje**

(113M953 Nolu Tübitak Projesi) Sıçratma Yöntemiyle Üretilen, Pürüzlendirilmiş Çinko Oksit Cam Kaplamalara Katkı Elementlerinin Etkisinin İncelenmesi ve Fotovoltaik Uygulamalarının Geliştirilmesi