

**BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ENERJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ENERJİ MÜHENDİSLİĞİ TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN Cu-KATKILI  $Sb_2Se_3$  İNCE  
FİLMLERİN ELEKTRON DEMETİ VE ISIL EŞ-BUHARLAŞTIRMA  
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**HAZIRLAYAN**

**MÜCAHİT FATİH YARAŞLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**ANKARA - 2023**



**BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ  
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ  
ENERJİ MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI  
ENERJİ MÜHENDİSLİĞİ TEZLİ YÜKSEK LİSANS PROGRAMI**

**FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN Cu-KATKILI  $Sb_2Se_3$  İNCE  
FİLMLERİN ELEKTRON DEMETİ VE ISIL EŞ BUHARLAŞTIRMA  
YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**HAZIRLAYAN**

**MÜCAHİT FATİH YARAŞLI**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TEZ DANIŞMANI  
DR. ÖĞR. ÜYESİ NESLİHAN AKÇAY**

**TEZ EŞ DANIŞMANI  
DOÇ. DR. ÖZGE SÜRÜCÜ**

**ANKARA – 2023**

**BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

Enerji Mühendisliği Anabilim Dalı Enerji Mühendisliği Tezli Yüksek Lisans çerçevesinde Mücahit Fatih YARAŞLI tarafından hazırlanan bu çalışma, aşağıdaki jüri tarafından Yüksek Lisans olarak kabul edilmiştir.

Tez Savunma Tarihi: 21 / 08 / 2023

**Tez Adı:** Fotovoltaik Uygulamalar İçin Cu-katkılı Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> İnce filmlerin Elektron Demeti Ve Isıl Eş Buharlaştırma Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu

| Tez Jüri Üyeleri ( Unvanı, Adı - Soyadı, Kurumu )       | İmza  |
|---------------------------------------------------------|-------|
| Dr. Öğr. Üyesi Neslihan AKÇAY, Başkent Üniversitesi     | ..... |
| Doç. Dr. Yunus ÖZEN, Gazi Üniversitesi                  | ..... |
| Dr. Öğr. Üyesi Emrah SARICA, Başkent Üniversitesi       | ..... |
| Doç. Dr. Özge SÜRÜCÜ, Atılım Üniversitesi (Eş Danışman) | ..... |

**ONAY**

Prof. Dr. Faruk ELALDI  
Fen Bilimleri Enstitüsü Müdürü

Tarih:    /    / 2023

**BAŞKENT ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**YÜKSEK LİSANS / DOKTORA TEZ ÇALIŞMASI ORJİNALLİK RAPORU**

Tarih: 18 / 09 / 2023

Öğrencinin Adı, Soyadı: Mücahit Fatih YARAŞLI

Öğrencinin Numarası: 22110343

Anabilim Dalı: Enerji Mühendisliği

Programı: Enerji Mühendisliği

Danışmanın Unvanı/Adı, Soyadı: Dr. Öğr. Üyesi Neslihan AKÇAY

Tez Başlığı: Fotovoltaik Uygulamalar İçin Cu-Katkılı Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> İnce filmlerin Elektron Demeti Ve Isıl Eş Buharlaştırma Yöntemi İle Üretimi Ve Karakterizasyonu

Yukarıda başlığı belirtilen Yüksek Lisans/Doktora tez çalışmamın; Giriş, Ana Bölümler ve Sonuç Bölümünden oluşan, toplam 70 sayfalık kısmına ilişkin, 18/09/2023 tarihinde şahsım/tez danışmanım tarafından TURNITIN adlı intihal tespit programından aşağıda belirtilen filtrelemeler uygulanarak alınmış olan orijinallik raporuna göre, tezimin benzerlik oranı % 13'tür. Uygulanan filtrelemeler:

1. Kaynakça hariç
2. Alıntılar hariç
3. Beş (5) kelimeden daha az örtüşme içeren metin kısımları hariç

“Başkent Üniversitesi Enstitüleri Tez Çalışması Orijinallik Raporu Alınması ve Kullanılması Usul ve Esaslarını” inceledim ve bu uygulama esaslarında belirtilen azami benzerlik oranlarına tez çalışmamın herhangi bir intihal içermediğini; aksinin tespit edileceği muhtemel durumda doğabilecek her türlü hukuki sorumluluğu kabul ettiğimi ve yukarıda vermiş olduğum bilgilerin doğru olduğunu beyan ederim.

Öğrenci İmzası:.....

**ONAY**

Tarih:     /     / 2023

Öğrenci Danışmanı

Dr. Öğr. Üyesi Neslihan AKÇAY

.....

*Bu tezi beni büyük fedakârlıklarla büyüten anneciğime ithaf ediyorum.*

Mücahit Fatih YARAŞLI



## TEŞEKKÜR

Bu tez çalışmasının hazırlanmasında bana verdiği katkılardan dolayı danışman hocam Sayın Dr. Öğretim Üyesi Neslihan AKÇAY ve eş danışmanım Doç. Dr. Özge SÜRÜCÜ'ye teşekkür ederim.

Bu tez çalışmasına 120F286 numaralı proje kapsamında destek veren TÜBİTAK'a, deneysel altyapı imkânı sunan Prof. Dr. Mehmet PARLAK ve deneysel çalışmalar sırasındaki yardımlarından ötürü Tunç BEKTAŞ'a, verdiği tavsiyeler ve yol göstermesinden ötürü Doç. Dr. Gökhan SÜRÜCÜ'ye de teşekkürü borç bilirim.

Tezi yazarken beni manevi olarak destekleyen değerli eşim Şeyma Türkan'a, birlikte vakit geçirmeyi ötelediğim çocuklarım Zeynep Ece ve Muhammed AlpArslan'a anlayışlarından ötürü, henüz doğan Baybars Gökalp'e de hanemize getirdiği neşeden ötürü teşekkür ederim.

## ÖZET

**Mücahit Fatih YARAŞLI**

### **FOTOVOLTAİK UYGULAMALAR İÇİN Cu-KATKILI $Sb_2Se_3$ İNCE FİMLERİN ELEKTRON DEMETİ VE ISIL EŞ BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU**

**Başkent Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü**

**Enerji Mühendisliği Anabilim Dalı**

**2023**

Bu tezde, Cu-katkılı  $Sb_2Se_3$  ince filmlerin fotovoltaik uygulamalar için özellikleri ve potansiyeli kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Filmler, elektron demeti ve ısı buharlaştırma yöntemlerini içeren eş-buharlaştırma teknikleri ile üretilmiştir. Üretilen filmlerin yapısal, optik, kompozisyonel ve morfolojik özelliklerini aydınlatmak için X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, UV-Vis spektrofotometresi ve Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) gibi çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanılmıştır.

İnce filmlerin özelliklerini geliştirmek için azot atmosferinde tavlama işlemleri gerçekleştirilmiştir. Bu tavlama işlemleri, Cu-katkılı  $Sb_2Se_3$  ince filmlerin kristal yapısını, bileşimini ve morfolojisini optimize etmek için titizlikle tasarlanmıştır. Elde edilen sonuçlar sistematik olarak analiz edilmiş ve tavlama işlemlerinin bir sonucu olarak film özelliklerinin evrimi ortaya çıkarılmıştır.

Bu çalışmanın temel amacı, biriktirilen Cu-katkılı  $Sb_2Se_3$  ince filmlerin fotovoltaik uygulamalar için uygunluğunu belirlemektir. Bu araştırma, yapısal, optik, kompozisyonel ve morfolojik özelliklerin kombinasyonunu analiz ederek, bu filmlerin güneş hücresi cihazlarında soğurucu malzeme olarak potansiyelini göstermeyi amaçlamaktadır. Araştırma, verimli fotovoltaik performans için gereken temel özellikler hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır.

Sonuç olarak, bu tez, kapsamlı yapısal ve kompozisyonel karakterizasyon da dahil olmak üzere, eş buharlaştırma yöntemleriyle sentezlenen Cu-katkılı  $Sb_2Se_3$  ince filmlerin kapsamlı bir analizini sunmaktadır. Burada sunulan bulgular, bu filmlerin fotovoltaik uygulamalarda kullanım için uygunluğunun anlaşılmasına katkıda bulunmaktadır. Yenilenebilir enerji kaynaklarına olan talep artmaya devam ederken, bu araştırmadan elde edilen bilgiler verimli ve sürdürülebilir güneş hücresi teknolojilerinin geliştirilmesinin önünü açabilir.

**ANAHTAR KELİMELEER:** Fotovoltaik, Cu-katkılı Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, İnce film Güneş Hücreleri, Isıl Buharlaştırma, Elektron demeti Buharlaştırma

TÜBİTAK (Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu), Proje No: 120F286



# **ABSTRACT**

**Mücahit Fatih YARAŞLI**

**FABRICATION OF Cu-DOPED Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> THIN FILMS BY ELECTRON BEAM AND  
THERMAL CO-EVAPORATION METHOD FOR PHOTOVOLTAIC  
APPLICATIONS AND THEIR CHARACTERIZATION**

**Baskent University Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Energy Engineering**

**2023**

In this thesis, the properties and potential of Cu-doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films for photovoltaic applications were comprehensively examined. The films were synthesized through co-evaporation techniques involving electron beam and thermal evaporation methods. Various characterization techniques, including X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-Vis spectrophotometry, and Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and scanning electron microscopy (SEM) techniques were employed to elucidate the structural, optical, compositional and morphological characteristics of the synthesized films.

To enhance the properties of the thin films, post-annealing processes were conducted in a nitrogen atmosphere. These annealing processes were meticulously designed to optimize the crystalline structure, composition, and morphology of the Cu-doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films. The obtained results were systematically analyzed, revealing the evolution of film properties as a result of the annealing treatments.

The principal objective of this study was to establish the suitability of the deposited Cu-doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films for photovoltaic applications. By analyzing the combination of structural, optical, compositional, and morphological properties, this research aims to demonstrate the potential of these films as absorber materials in solar cell devices. The investigation provides valuable insights into the fundamental characteristics required for efficient photovoltaic performance.

In conclusion, this thesis offers a comprehensive analysis of Cu-doped Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films synthesized via co-evaporation methods, including thorough structural and compositional characterization. The findings presented herein contribute to the understanding of the suitability of these films for use in photovoltaic applications. As the demand for renewable energy sources continues to grow, the insights from this research may pave the way for the development of efficient and sustainable solar cell technologies.

**KEYWORDS:** Photovoltaic, Thinfilm Solar Cell, Cu-doped  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ , Thermal Evaporation, E-Beam Evaporation

TÜBİTAK (Scientific and Technological Research Council of Türkiye), Project No: 120F286



## İÇİNDEKİLER

|                                                                             |      |
|-----------------------------------------------------------------------------|------|
| TEŞEKKÜR .....                                                              | i    |
| ÖZET .....                                                                  | ii   |
| ABSTRACT .....                                                              | iv   |
| İÇİNDEKİLER .....                                                           | vi   |
| TABLolar LİSTESİ .....                                                      | viii |
| ŞEKİLLER LİSTESİ .....                                                      | ix   |
| SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ .....                                       | xiii |
| 1. GİRİŞ .....                                                              | 1    |
| 2. YARIİLETKENLER.....                                                      | 4    |
| 2.1. Kristal Yapı .....                                                     | 4    |
| 2.2. Enerji Bant Aralığı .....                                              | 5    |
| 2.3. P-N Eklemi.....                                                        | 7    |
| 2.4. Güneş Hücresi.....                                                     | 9    |
| 3. Cu-KATKILI $Sb_2Se_3$ İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ VE<br>KARAKTERİZASYONU ..... | 13   |
| 3.1. İNCE FİLM BİRİKTİRME TEKNİKLERİ .....                                  | 13   |
| 3.1.1. Isıl Buharlaştırma Yöntemi.....                                      | 14   |
| 3.1.2. Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi.....                           | 16   |
| 3.1.3. Numunenin Hazırlanışı.....                                           | 17   |
| 3.1.4. Tavlama İşlemi.....                                                  | 19   |
| 3.2. MALZEME KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ .....                               | 21   |
| 3.2.1. X-Işını Kırınım (XRD) Analizi .....                                  | 21   |
| 3.2.2. Raman Spektroskopisi.....                                            | 23   |
| 3.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizi.....           | 25   |
| 3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) .....                             | 26   |
| 3.2.5. UV-Vis Spektroskopisi.....                                           | 29   |
| 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....                                     | 31   |
| 4.1. XRD Ölçüm Sonuçları.....                                               | 31   |
| 4.2. Raman Ölçüm Sonuçları .....                                            | 37   |
| 4.3. EDX Ölçüm Sonuçları.....                                               | 40   |
| 4.4. SEM Ölçüm Sonuçları.....                                               | 44   |
| 4.5. UV-Vis Ölçüm Sonuçları.....                                            | 45   |
| 5. SONUÇ .....                                                              | 49   |

|                  |           |
|------------------|-----------|
| <b>KAYNAKLAR</b> | <b>51</b> |
|------------------|-----------|



## TABLÖLAR LİSTESİ

Sayfa

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü .....                                                                                                    | 5  |
| Tablo 4.1. Tavlanmamış ve 200°C, 300°C ve 400°C’de tavlanmış filmlerde görülen yönelimlerin yarı yükseklikteki tam genişlik değerleri.....  | 36 |
| Tablo 4.2. Tavlanmamış ve 200°C, 300°C ve 400°C’de tavlanmış Cu-katkılı Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ’ün yapısal parametreleri .....     | 36 |
| Tablo 4.3. Cu-katkılı Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ’ün örgü parametreleri .....                                                          | 37 |
| Tablo 4.4. Tavlanmamış ve 100-200-300-400°C’de tavlanmış Cu-katkılı Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ince filmlerine ait EDX sonuçları ..... | 42 |

## ŞEKİLLER LİSTESİ

### Sayfa

|                                                                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 1.1. Kaynaklara göre yıllık enerji tüketimi.....                                                                       | 1  |
| Şekil 2.1a. Kafes yapısı.....                                                                                                | 4  |
| Şekil 2.1b. Baz yapısı.....                                                                                                  | 4  |
| Şekil 2.1c. Kristal yapı, Kafes+Baz=Kristal yapı.....                                                                        | 4  |
| Şekil 2.2. Wigner-Seitz hücresi ve bulma yöntemi.....                                                                        | 5  |
| Şekil 2.3a. İletkenler için enerji bant diyagramı.....                                                                       | 6  |
| Şekil 2.3b. Yalıtkanlar için enerji bant diyagramı .....                                                                     | 6  |
| Şekil 2.3c. Yarıiletkenler için enerji bant diyagramı .....                                                                  | 6  |
| Şekil 2.4a. Yarıiletkenler için Doğrudan (Direk) bant aralıkları .....                                                       | 7  |
| Şekil 2.4b. Yarıiletkenler için Dolaylı (İndirek) bant aralıkları .....                                                      | 7  |
| Şekil 2.5. P-N eklemi elektron ve boşlukların difüzyon yönü ve oluşan tüketim bölgesinin elektrik alan yönü.....             | 8  |
| Şekil 2.6. Bir güneş hücresinin karanlıkta ve aydınlıktaki akım (I) -gerilim (V) grafiği ....                                | 11 |
| Şekil 2.7. Güneş hücresi eşdeğer devresi .....                                                                               | 11 |
| Şekil 2.8a. Güneş hücresi cihaz yapısı: Ön yüzey tip cihaz mimarisi .....                                                    | 12 |
| Şekil 2.8b. Güneş hücresi cihaz yapısı: Ters yüzey tip cihaz mimarisi .....                                                  | 12 |
| Şekil 3.1. Hedef malzemenin maddenin hangi hâlinde kaplandığına göre yapılan ince film biriktirme teknikleri ayrımı .....    | 13 |
| Şekil 3.2. Buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere ikiye ayrılan fiziksel buhar biriktirme teknikleri.....                     | 14 |
| Şekil 3.3. Yüksek vakumlu bölgede yüksek akım düşük gerilim farkı ile direnç ile Isıl buharlaştırma yöntemi.....             | 16 |
| Şekil 3.4. Yüksek vakumlu bölgede elektron kaynağından çıkan yüksek enerjili elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi ..... | 17 |
| Şekil 3.5. Vakum bölmesinin içyapısının şematiği.....                                                                        | 18 |
| Şekil 3.6. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü altyapısında bulunan fiziksel                                           |    |

|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| buharlaştırma sistemi .....                                                                                          | 19 |
| Şekil 3.7. Azot gazı debi kontrolü yapılan tavlama fırını düzeneği .....                                             | 21 |
| Şekil 3.8a. Yapıcı girişim .....                                                                                     | 22 |
| Şekil 3.8b. Yıkıcı girişim .....                                                                                     | 22 |
| Şekil 3.9. XRD ölçümlerinin alındığı Rigaku marka Miniflex model cihaz .....                                         | 23 |
| Şekil 3.10. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılımı .....                                                             | 24 |
| Şekil 3.11. Raman ölçümlerinin alındığı Witec marka Alpha 300S model cihaz .....                                     | 25 |
| Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskobu şeması .....                                                                | 27 |
| Şekil 3.13. SEM ölçümlerinin alındığı FEI Quanta marka 200F model cihaz .....                                        | 28 |
| Şekil 3.14. Numunenin SEM ölçümleri alınmadan önce kaplanması için kullanılan PECS Gatan marka model 682 cihaz ..... | 29 |
| Şekil 3.15. UV-Vis ölçümlerinin alındığı Perkin Elmer marka Lambda 45 model cihaz ...                                | 30 |
| Şekil 4.1. Tavlanmamış filmin X-Işını Kırınım Deseni .....                                                           | 31 |
| Şekil 4.2. 100°C’de tavlanmış filmin X-Işını Kırınım Deseni .....                                                    | 32 |
| Şekil 4.3. 200°C’de tavlanmış filmin X-Işını Kırınım Deseni .....                                                    | 33 |
| Şekil 4.4. 300°C’de tavlanmış filmin X-Işını Kırınım Deseni .....                                                    | 34 |
| Şekil 4.5. 400°C’de tavlanmış filmin X-Işını Kırınım Deseni .....                                                    | 35 |
| Şekil 4.6. Tavlanmamış filmin Raman kayması spektrumu .....                                                          | 38 |
| Şekil 4.7. 100°C’de tavlanmış filmin Raman kayması spektrumu .....                                                   | 38 |
| Şekil 4.8. 200°C’de tavlanmış filmin Raman kayması spektrumu .....                                                   | 39 |
| Şekil 4.9. 300°C’de tavlanmış filmin Raman kayması spektrumu .....                                                   | 39 |
| Şekil 4.10. 400°C’de tavlanmış filmin Raman kayması spektrumu .....                                                  | 40 |
| Şekil 4.11a. Tavlanmamış filmin EDX spektrumu .....                                                                  | 41 |
| Şekil 4.11b. 100°C’de tavlanmış filmin EDX spektrumu .....                                                           | 41 |
| Şekil 4.11c. 200°C’de tavlanmış filmin EDX spektrumu .....                                                           | 41 |
| Şekil 4.11d. 300°C’de tavlanmış filmin EDX spektrumu .....                                                           | 41 |

|                                                                                                          |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.11e. 400°C’de tavlanmış filmin EDX spektrumu .....                                               | 41 |
| Şekil 4.12a. Tavlanmamış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Cu (mavi)<br>dağılımları .....         | 42 |
| Şekil 4.12b. Tavlanmamış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Sb (yeşil)<br>dağılımları .....        | 42 |
| Şekil 4.12c. Tavlanmamış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Se (bordo)<br>dağılımları .....        | 42 |
| Şekil 4.13a. 100°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Cu (mavi)<br>dağılımları .....  | 42 |
| Şekil 4.13b. 100°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Sb (yeşil)<br>dağılımları ..... | 42 |
| Şekil 4.13c. 100°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Se (bordo)<br>dağılımları ..... | 42 |
| Şekil 4.14a. 200°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Cu (mavi)<br>dağılımları .....  | 43 |
| Şekil 4.14b. 200°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Sb (yeşil)<br>dağılımları ..... | 43 |
| Şekil 4.14c. 200°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Se (bordo)<br>dağılımları ..... | 43 |
| Şekil 4.15a. 300°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Cu (mavi)<br>dağılımları .....  | 43 |
| Şekil 4.15b. 300°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Sb (yeşil)<br>dağılımları ..... | 43 |
| Şekil 4.15c. 300°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Se (bordo)<br>dağılımları ..... | 43 |
| Şekil 4.16a. 400°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Cu (mavi)<br>dağılımları .....  | 43 |
| Şekil 4.16b. 400°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Sb (yeşil)<br>dağılımları ..... | 43 |
| Şekil 4.16c. 400°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki Se (bordo)<br>dağılımları ..... | 43 |
| Şekil 4.17a. Tavlanmamış filmin x25k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri.....                     | 44 |

|                                                                                            |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Şekil 4.17b. 100°C’de tavlanmış filmin x25k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri.... | 44 |
| Şekil 4.17c. 200°C’de tavlanmış filmin x25k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri     | 44 |
| Şekil 4.17d. 300°C’de tavlanmış filmin x25k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri     | 44 |
| Şekil 4.17e. 400°C’de tavlanmış filmin x25k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri     | 44 |
| Şekil 4.18a. Tavlanmamış filmin x100k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri .....     | 45 |
| Şekil 4.18b. 100°C’de tavlanmış filmin x100k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri    | 45 |
| Şekil 4.18c. 200°C’de tavlanmış filmin x100k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri    | 45 |
| Şekil 4.18d. 300°C’de tavlanmış filmin x100k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri    | 45 |
| Şekil 4.18e. 400°C’de tavlanmış filmin x100k yakınlaştırma ile çekilmiş SEM görüntüleri    | 45 |
| Şekil 4.19a. Tavlanmamış filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlikleri .....             | 47 |
| Şekil 4.19b. 100°C’de tavlanmış filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlikleri .....      | 47 |
| Şekil 4.19c. 200°C’de tavlanmış filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlikleri.....       | 47 |
| Şekil 4.19d. 300°C’de tavlanmış filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlikleri .....      | 47 |
| Şekil 4.19e. 400°C’de tavlanmış filmin dalga boyuna bağlı optik geçirgenlikleri.....       | 47 |
| Şekil 4.20a. Tavlanmamış filmine ait $h\nu$ ’ye bağlı $(h\nu)^2$ grafiği .....             | 48 |
| Şekil 4.20b. 100°C’de tavlanmış filmine ait $h\nu$ ’ye bağlı $(h\nu)^2$ grafiği.....       | 48 |
| Şekil 4.20c. 200°C’de tavlanmış filmine ait $h\nu$ ’ye bağlı $(h\nu)^2$ grafiği.....       | 48 |
| Şekil 4.20d. 300°C’de tavlanmış filmine ait $h\nu$ ’ye bağlı $(h\nu)^2$ grafiği.....       | 48 |
| Şekil 4.20e. 400°C’de tavlanmış filmine ait $h\nu$ ’ye bağlı $(h\nu)^2$ grafiği.....       | 48 |

## SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

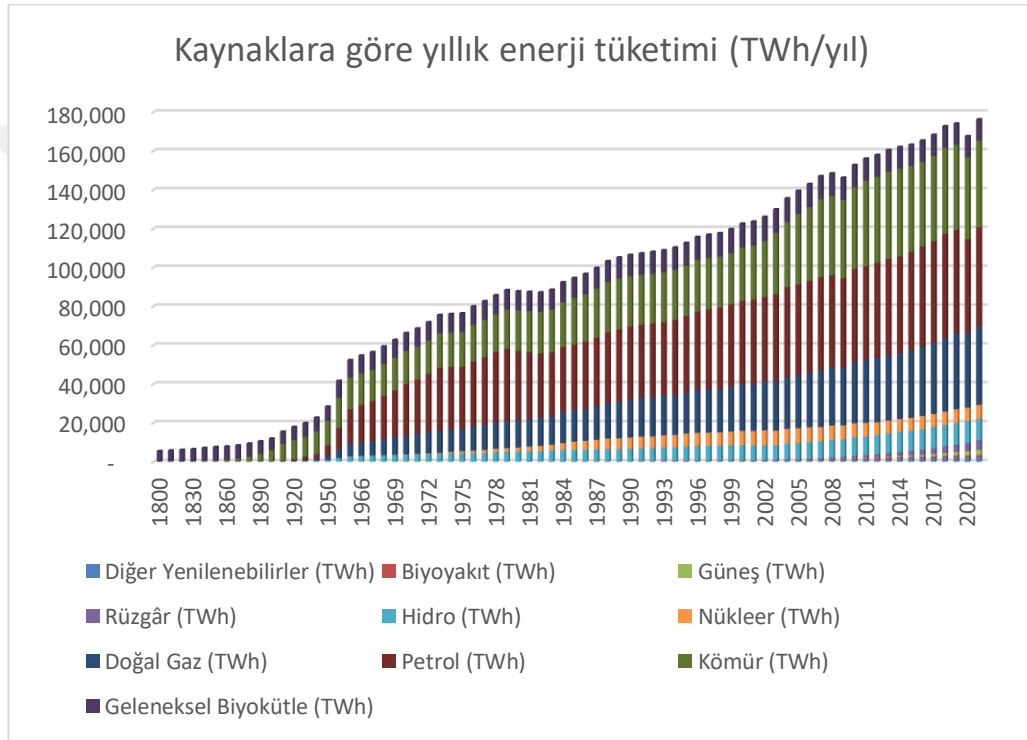
|                                 |                                                     |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------|
| a                               | Örgü parametresi                                    |
| A                               | Sabit sayı                                          |
| As                              | Arsenik                                             |
| a-Si                            | Amorf silikon                                       |
| b                               | Örgü parametresi                                    |
| BSE                             | Geri saçılan elektronlar                            |
| c                               | Örgü parametresi                                    |
| CdTe                            | Kadmiyum Tellür                                     |
| CIGSe                           | Bakır indiyum galyum selenür                        |
| CISE                            | Bakır indiyum selenür                               |
| Cu                              | Bakır                                               |
| CuSbSe <sub>2</sub>             | Bakır antimon selenür                               |
| CZTSe                           | Bakır çinko kalay selenür                           |
| c-Si                            | Kristal silikon                                     |
| d                               | Kristal düzlem aralığı                              |
| D                               | Ortalama kristal boyutu                             |
| E <sub>g</sub>                  | Yasak bant aralığı                                  |
| eV                              | Elektronvolt                                        |
| FBB                             | Fiziksel buhar biriktirme                           |
| FF                              | Dolum faktörü (Fill Factor)                         |
| Ga                              | Galyum                                              |
| h                               | Planck sabiti                                       |
| h                               | Miller indisi                                       |
| I <sub>L</sub>                  | Işık ile üretilen akım                              |
| I <sub>MP</sub>                 | En yüksek seviyedeki akım                           |
| I <sub>SC</sub>                 | Kısa devre akımı                                    |
| k                               | Dalga vektörü                                       |
| k                               | Miller indisi                                       |
| kb                              | Boltzmann sabiti                                    |
| kWh                             | Kilovatsaat                                         |
| l                               | Miller indisi                                       |
| LS                              | Kafes gerinimi                                      |
| n                               | Kırınım mertebesi                                   |
| nm                              | Nanometre                                           |
| P <sub>in</sub>                 | Gelen güneş ışığının gücü                           |
| P <sub>max</sub>                | En yüksek güç değeri                                |
| ppm                             | Milyonda bir birim (parts per million)              |
| R <sub>S</sub>                  | Seri direnç                                         |
| R <sub>sh</sub>                 | Şönt direnci                                        |
| Sb                              | Antimon                                             |
| Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> | Antimon triselenid                                  |
| Se                              | Selenyum                                            |
| SE                              | İkincil elektronlar                                 |
| Sn                              | Kalay                                               |
| T                               | Sıcaklık                                            |
| T                               | Geçirgenlik                                         |
| TCO                             | Şeffaf iletken oksit (transparent conducting oxide) |
| TWh                             | Teravatsaat                                         |

|           |                                |
|-----------|--------------------------------|
| $V_{OC}$  | Açık devre gerilimi            |
| $V_{MP}$  | En yüksek seviyedeki gerilim   |
| Zn        | Çinko                          |
| Å         | Angström                       |
| $\alpha$  | Soğurma katsayısı              |
| $\beta$   | Maksimum yarısayı tam genişlik |
| $\delta$  | Dislokasyon yoğunluğu          |
| $\eta$    | Güneş hücresinin verimi        |
| $\Theta$  | Kırınım açısı                  |
| $\kappa$  | Şekil faktörü                  |
| $\lambda$ | Dalga boyu                     |
| $\mu m$   | Mikrometre                     |
| $\nu$     | Dalga frekansı                 |



# 1. GİRİŞ

Dünya nüfusunun hızla artması ve giderek sanayileşen toplum, kişi başına düşen enerji ihtiyacını da yükselterek gittikçe artan bir enerji ihtiyacını da beraberinde getirmiştir [1]. Dünyanın yıllık enerji kullanımı Şekil 1.1’de görüldüğü üzere 176.000 TWh/yıl kadar olmak ile birlikte yılda yaklaşık %1,8 büyüyerek devam etmektedir [2]. Ortaya çıkan bu talebin yalnız karbon tabanlı enerji kaynakları ile karşılanmasının çevreye geri döndürülmesi zor etkisi olmaktadır.



Şekil 1.1. Kaynaklara göre yıllık enerji tüketimi

Sera etkisi buna bir örnek olarak ortaya çıkmaktadır. Sera gazları arasında bulunan karbondioksit ( $\text{CO}_2$ ), güneşten gelen enerjinin dünya atmosferinde soğurularak gezegenimizin ısınmasına sebep olmaktadır. Bu ısınma etkisi gezegenimizin atmosferini dengelemeye yardımcı olmaktadır. Ancak son sanayi devrimi sonrasında, esas enerji kaynağı olarak atmosferdeki  $\text{CO}_2$ 'i artıran fosil yakıtların yakılması sebebiyle atmosferdeki  $\text{CO}_2$  seviyesi 280 ppm'den 420 ppm seviyesine çıkmıştır [3,4]. Dünya atmosferindeki  $\text{CO}_2$  seviyesi onlarca yıldır istikrarlı bir şekilde artmaktadır ve fazla ısıyı atmosferde hapsederek sıcaklıkların yükselmesine neden olmaktadır.

Dünya hali hazırda 1,1°C ısınmış durumdadır [5]. Bu nedenle Birleşmiş Milletler İklim Değişikliği Çerçeve Sözleşmesi kapsamında 2015 yılında imzalanan Paris Anlaşması'nda karbon salınımının sınırlandırılıp iklim değişikliğinin önüne geçilmesi planlanmaktadır. Küresel ısınmanın 1,5°C ila 2,0°C arasında sınırlandırılması planlanmaktadır [6].

Bu sebeple karbon tabanlı enerji kaynaklarının çevreye olumsuz etkisi ve sürdürülebilir olmayışı bizleri sürdürülebilir, yenilenebilir enerji kaynaklarında yönlendirmektedir.

Güneş enerjisinin yıllık  $10^9$  TWh/yıl enerji kapasitesinin, rüzgâr, dalga, hidro ve jeotermal enerji kaynaklarına kıyas ile potansiyelinin çok yüksek olduğu görülmektedir. Güneş enerjisi potansiyeli yıllık enerji ihtiyacımızın 8000-9000 katı kadardır [7].

Güneş enerjisinin kapasitesi, fosil kaynaklı, çekirdek kaynaklı gibi yenilenebilir olmayan diğer enerji kaynaklarına kıyasla da çok fazladır. Güneş enerjisinden yararlanılması fototermal ve fotovoltaik olarak iki farklı şekilde olmaktadır. Fototermal yöntemde güneş ışınımı ilk önce termal enerjiye bu da türbin ve jeneratör vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülmektedir. Fotovoltaiklerde ise doğrudan güneş ışınımını yarıiletkenler vasıtasıyla elektrik enerjisine çevrilebilmektedir.

Fotovoltaik teknolojilerde kristal silisyum (c-Si) en gözde malzemedir. Güneş hücresinin verimliliği, %29,1 olan teorik verimliliğe çok yaklaşmış %27 civarındadır [8]. Ne var ki dolaylı bant yapısı ve üretim maliyeti ve teorik limitinin sonuna gelmiş olması daha yaygınlaşmasına engel olmaktadır. Amorf silisyum (a-Si) daha yüksek soğurma katsayısına sahiptir fakat burada da %14 civarı verimlilik değerlerine çıkılabilmektedir [9]. GaAs ideale yakın bant aralığı, c-Si'a göre daha yüksek soğurma katsayısı sayesinde %29 civarı verimlilik değerine çıkmaktadır. Yalnız, arseniğin (As) zehirli olması çevre bakımından sorun teşkil etmektedir. Galyumun (Ga) az bulunurluğu ayrıca bir kısıt oluşturmaktadır. Yüksek radyasyona maruz kalabilmesi GaAs'nin daha çok uzay uygulamalarında kullanımını yaygınlaştırmıştır. İkinci nesil ince film güneş hücrelerinden yüksek soğurma katsayısına ve doğrudan bant yapısına sahip olan kadmiyum tellür (CdTe), %22,1 verim değerine ulaşsa da kadmiyumun zehirli olması, tellürün de az bulunan elementlerden olması nedeniyle araştırmalar diğer ince film olan bakır indiyum selenide (CISe) yönelmiştir. CISe'nin bant aralığının ideal durumdan uzak olması içine Ga eklenerek (CIGSe) düzeltilmiş verim değerleri %23 civarına kadar çıkarılmıştır [10]. Fakat dörtlü yapıların karmaşıklığı, istenmeyen fazların oluşması ve yine indiyum ve Ga'un az bulunurluğu sorun teşkil etmeye devam etmiştir. Bu durumu gidermek adına yer kabuğunda daha çok bulunan bakır (Cu), kalay (Sn), çinko (Zn) ve sülfür (S) veya selenyum (Se) elementlerinin kullanıldığı CZTSe

( $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$ ) yapı çalışılmıştır. Burada da açık devre geriliminin ( $V_{OC}$ ) çok düşük olması verimliliği olumsuz yönde etkilenmektedir [11].

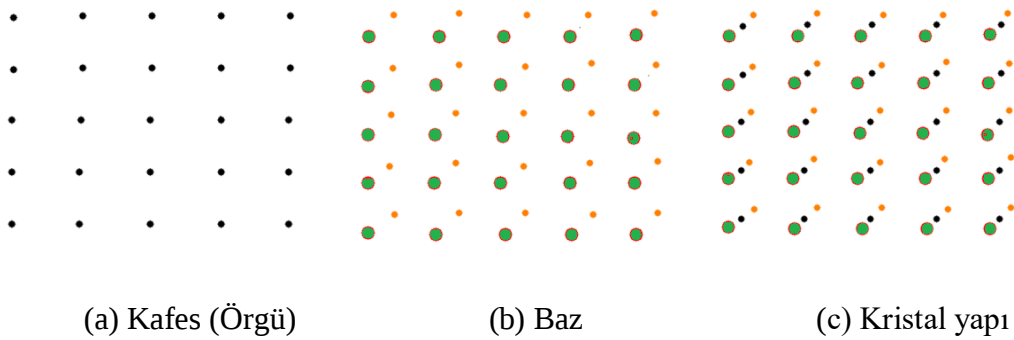
Enerji ihtiyacının bu denli arttığı, sürdürülebilir olmanın önem kazandığı dünyamızda giderek artmakta olan enerji ihtiyacımızı karşılayacak, çevre dostu olacak ve yer kabuğunda daha fazla bulunan elementlerle üretilecek, ucuz ve sürdürülebilir bir güneş hücresi soğurucu katmanı üretmek gerekmektedir. Bakır katkılı antimon selenid (Cu- katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ) , yüksek soğurma katsayısı ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), uygun (1,2 eV) enerji bant aralığında olması, içerdği elementlerin doğada az bulunur elementlerden olmaması, dolayısıyla daha ucuz hammadde ihtiyacı olması ve düşük sıcaklıklarda üretildiği için daha farklı yüzeylere uygulanabilirliği ile öne çıkmaktadır. Fotovoltaik uygulamalarda kullanılması için var olan sorunlara çözüm teşkil edecek uygun bir malzemedir [12].

## 2. YARIİLETKENLER

Yarıiletkenler, elektrik iletkenliği bakımından iletken ve yalıtkan arasında kalan maddelerdir. Yarıiletkenler genellikle oda sıcaklığındaki elektriksel öz dirençleriyle sınıflandırılırlar. Öz direnç değerleri  $10^{-2}$  ile  $10^9$  ohm-cm aralığındadır ve sıcaklığa kuvvetli bir biçimde bağlıdırlar [13]. Doğal durumunda elektriksel açıdan yalıtkan özelliği gösteren bu maddeler ısı, ışık ve elektriksel gerilim benzeri dış etkenler uygulandığında değerlilik bandındaki elektronlar iletim bandına çıkarak serbest hale gelirler. Bu şekilde iletken özelliği kazanırlar. Öncesinde uygulanan dış etkenler ortadan kalktığında yeniden eski durumlarına geri dönerler. Elektronik endüstrisinde kullanılan en yaygın yarıiletken malzemeler, element olarak, silisyum (Si) ve germanyum (Ge)'dur.

### 2.1. Kristal Yapı

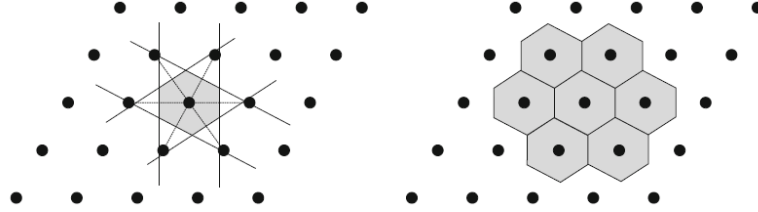
Katıların yapıları onu oluşturan maddelerin düzenlilik veya düzensizliğine göre amorf ve kristal olarak ikiye ayrılırlar. Kristal yapı, kafes ve her bir kafes noktasına bağlı kendini çok defa tekrar eden yapı bloğundan oluşur. Bu yapıtaşına baz denir. Baz, demir (Fe) veya bakır (Cu) için tek atomlu olabilirken; silisyum, germanyum veya elmas için iki özdeş atomlu olabilmektedir. Galyum arsenik (GaAs) veya indiyum fosfat (InP) gibi bileşik yarıiletkenler söz konusu olduğunda, Ga-As veya In-P gibi özdeş olmayan atomlara sahip iki atomlu baz olabilmektedir [14]. Kısaca kristal yapı Şekil 2.1.'de görüldüğü üzere kafes (örgü) ve bazın birleşimidir.



Şekil 2.1. (a) Kafes, (b) Baz ve (c) Kristal yapı, Kafes+Baz=Kristal yapı

Bir birim hücre, bir katıdaki atomların, iyonların veya moleküllerin düzenli ve tekrar eden üç boyutlu düzenlemesi olan kristal kafesin temel yapı taşıdır. Bu, tüm yönlerde tekrarlandığında tüm kristal kafesi oluşturan, kristal yapının küçük, temsili bir parçasıdır.

İlkel birim hücreyi bulmanın bir yolu, verilmiş olan bir örgü noktasını, tüm komşu örgü noktalarına birleştiren doğru parçalarını çizmek ve daha sonra bunların orta noktalarından dik doğrular çizmektir. Bu şekilde çizildiğinde Şekil 2.2.'de görüldüğü üzere kapatılan en küçük hacim Wigner-Seitz hücresidir.



Şekil 2.2. Wigner-Seitz hücresi ve bulma yöntemi

Kafes simetrisi, yarıiletkenin fiziksel özellikleri için belirleyicidir ve simetri işlemlerinin uygun grupları ile tanımlanır. İki boyutta 4 özel örgü sınıfında 5 ayrı örgü türü, üç boyutta ise 7 ana kristal sınıfı içinde 14 örgü türü mevcuttur ( Tablo 2.1).

Tablo 2.1. Üç boyutta 14 örgü türü [15]

| Sistem     | Örgü Sayısı | Hücre Eksen Sınırlamaları | Hücre Açıları Sınırlamaları                          |
|------------|-------------|---------------------------|------------------------------------------------------|
| Triklinik  | 1           | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$   | $\alpha \neq \beta \neq \gamma$                      |
| Monoklinik | 2           | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$   | $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$              |
| Ortorombik | 4           | $a_1 \neq a_2 \neq a_3$   | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 |
| Tetragonal | 2           | $a_1 = a_2 \neq a_3$      | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 |
| Kübik      | 3           | $a_1 = a_2 = a_3$         | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$                 |
| Trigonal   | 1           | $a_1 = a_2 = a_3$         | $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$ |
| Altıgensel | 1           | $a_1 = a_2 \neq a_3$      | $\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$      |

Kafes simetrisi, yarıiletkenin fiziksel özellikleri için belirleyicidir. Simetri işlemlerinin uygun grupları ile tanımlanır.

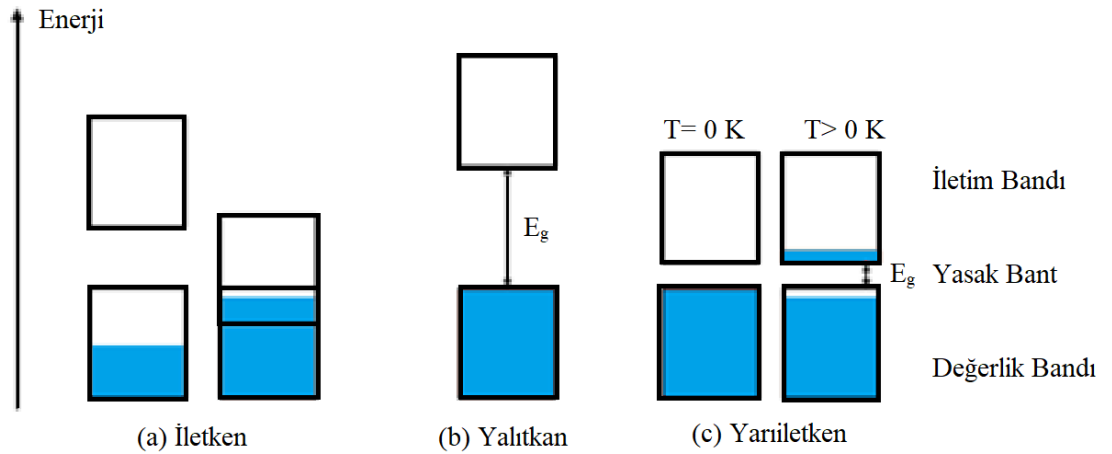
## 2.2. Enerji Bant Aralığı

Bohr atom modeline göre maddenin yapıtaşını oluşturan atomların etrafında her biri farklı enerji seviyesine sahip elektronlar bulunmaktadır. n baş kuantum sayısı olmak üzere

hangi yörüngede kaç elektron bulunduğu  $2n^2$  formülü ile hesaplanır.

Elektronlar ardı sıra gelen yukarıdaki formül ile hesaplanan enerji seviyelerinde bulunurlar. Dışarıdan gelen etkiler (sıcaklık, ışık, basınç vb.) ile enerji alan elektron bir üst enerji seviyesine çıkabilir. Daha düşük banda geçen elektron ise enerji yayar. İç kabuktaki elektronlar çekirdeğe daha sıkı şekilde bağlanmıştır. Bunları koparmak için yüksek enerji gerekmektedir. Hâlbuki, dış yörüngedeki elektronlar daha düşük enerjiler ile kopabilirler. Son kabuktaki elektronlara değerlik elektronları denir. Cisimler bunlar sayesinde kimyasal bileşikler oluştururlar [16].

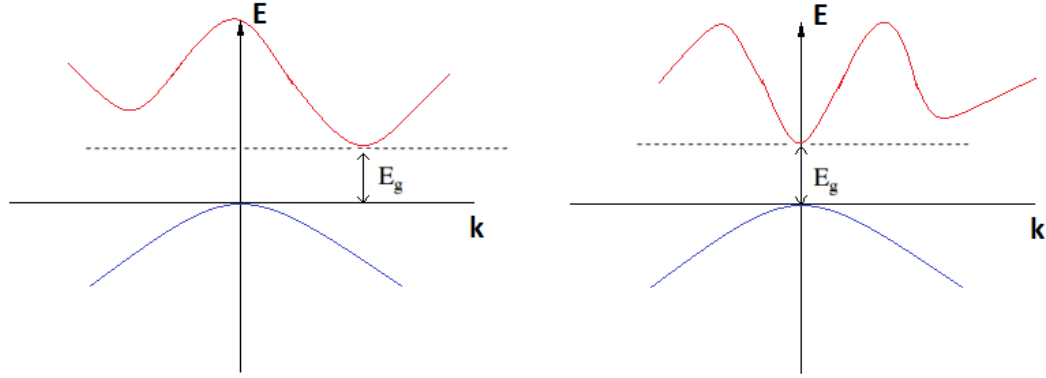
İletim bandı değerlik bandının üzerindeki enerji bandıdır. Tüm değerlik elektronları, harici enerji olmadan değerlik bandında bulunacaktır. İletim bandındaki en düşük seviye, değerlik bandının en yüksek seviyesinden daha düşük olursa, değerlik bandındaki elektronlar kolayca iletim bandına geçebilir. Normalde iletim bandı boştur. Ancak değerlik bandında örtüştüğünde elektronlar serbestçe onun içine hareket edebilir. Metalik iletkenlerde durum böyledir [17]. Yalıtkanlarda aradaki yasak bant aralığı çok büyük olduğundan geçiş yoktur. Yarıiletkenlerde ise yarıiletken uyarılmalara maruz kaldığında, elektronlar iletim bandına çıkmaktadır (Şekil 2.3.).



Şekil 2.3. (a) İletkenler, (b) Yalıtkanlar ve (c) Yarıiletkenler için enerji bant diyagramı

Bant aralığı iletim bandının en düşük noktası ile değerlik bandının en yüksek noktası arasındaki enerji farkıdır. İçsel iletkenlik ve içsel taşıyıcı derişimler büyük ölçüde bant aralığının sıcaklığa oranı  $E_g/k_bT$  tarafından kontrol edilirler [13].

Bu bant aralığının en küçük olduğu yer,  $k$  dalga vektörü olmak üzere  $k=0$  noktası ise bu yarıiletkenlere doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler denir. Eğer bant aralığının en düşük olduğu nokta  $k \neq 0$ 'da ise bu yarıiletkenlere de dolaylı bant aralıklı yarıiletkenler denir (Şekil 2.4.).



a) Doğrudan (Direk) bant aralığı b) Dolaylı (İndirek) bant aralığı

Şekil 2.4. Yarıiletkenler için a) Doğrudan (Direk) bant aralıkları b) Dolaylı (İndirek) bant aralıkları

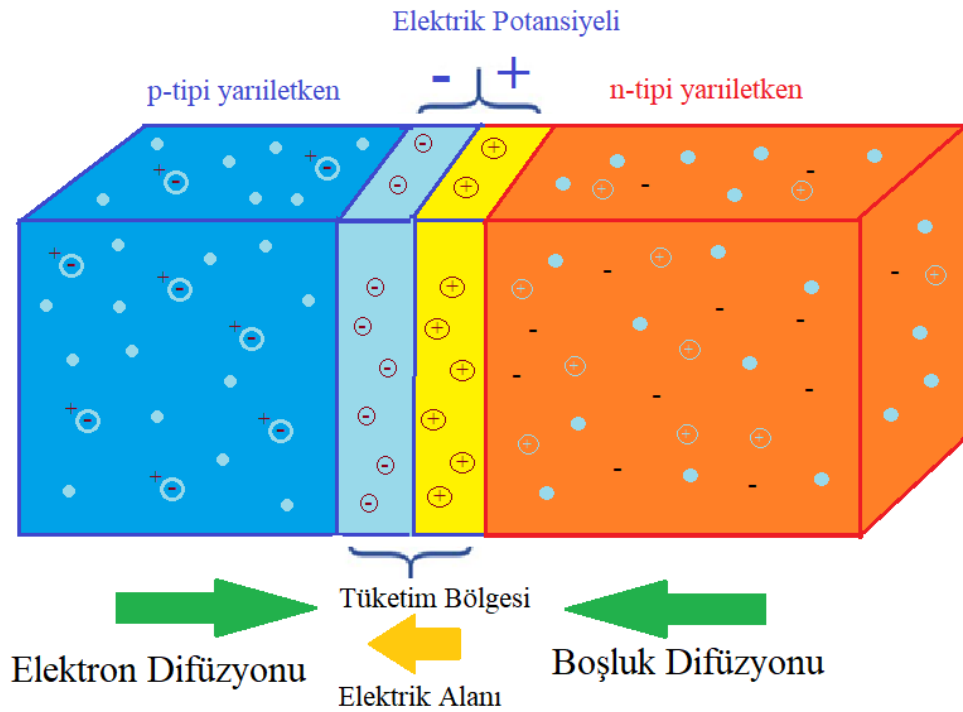
### 2.3. P-N Eklemi

Diyotlar, transistörler ve güneş pilleri gibi çeşitli elektronik bileşenlerin işleyişinde kritik bir rol oynayan yarı iletken cihaz. Bu yapının oluşumu, her biri benzersiz katkılama özelliklerine sahip p-tipi ve n-tipi olmak üzere iki ayrı yarı iletken malzemenin kombinasyonunu içerir.

Katkılama işlemi, elektriksel özelliklerini değiştirmek amacıyla yarı iletken bir kristale kasıtlı olarak safsızlıkların eklenmesini gerektirir. P-tipi katkılama bağlamında, genellikle bor veya alüminyum gibi grup III elementlerinden türetilen sınırlı miktarda atom, silikon veya germanyum gibi bozulmamış bir yarı iletken kristale eklenir. Söz konusu atomlar, yarı iletken malzemeye kıyasla daha düşük sayıda değerlik elektronuna sahiptir ve bu da kristal kafes içinde "boşluk (deşik)" olarak bilinen ve gelen elektronları barındırma kabiliyetine sahip boşlukların oluşmasına neden olur.

Tersine, n-tipi katkılama işlemi, fosfor veya arsenik gibi V grubu elementlerden türetilen atomların kristal yapıya eklenmesini gerektirir. Söz konusu atomlar, yarı iletkenin değerlik elektronlarına kıyasla ilave bir elektrona sahiptir, dolayısıyla bazen "serbest elektronlar" olarak adlandırılan bol miktarda elektronla sonuçlanır.

Bir p-n bağlantısının oluşumu, bir p-tipi yarı iletken ve bir n-tipi yarı iletken bir araya getirildiğinde meydana gelir ve aralarında bir ara yüzey oluşmasına neden olur [18] (Şekil 2.5.). Kesişme noktasında, bir dizi önemli süreç gerçekleşir:



Şekil 2.5. P-N eklemi elektron ve boşlukların difüzyon yönü ve oluşan tüketim bölgesinin elektrik alan yönü

Yarıiletken p-n eklemleri, modern elektronikte temel yapı taşları olarak hizmet eder. Diyotlar, transistörler ve güneş hücreleri gibi çok çeşitli elektronik cihazlarda çok önemli bir rol oynar. P-N eklemi, bir p-tipi ve bir n-tipi yarıiletken malzemenin birleştirilmesiyle oluşan ve yük taşıyıcıların farklı davranışlara maruz kaldığı bir bölge yaratan bir sınırdır. Yarıiletken p-n eklemlerinin özelliklerini anlamak, bu cihazların işlevselliğini ve performansını anlamak için gereklidir [19].

Katkılanmış yarıiletken malzemelerin birleştiği tüketim bölgesinde, çoğunluk taşıyıcılarının kavşak boyunca difüzyonu nedeniyle serbest yük taşıyıcıları (elektronlar ve boşluklar) yoktur. Tüketim bölgesi, yerleşik potansiyel olarak da bilinen potansiyel bir bariyere yol açar. Potansiyel bariyer, yüklerin yeniden dağıtılmasından ve eklem boyunca ortaya çıkan elektrik alandan kaynaklanır. Bu bariyer, denge durumunu koruyarak çoğunluk taşıyıcılarının daha fazla difüzyonunu önleyerek bir bariyer görevi görür.

Potansiyel bariyer p-n eklemının diyot davranışına sahip olmasına olanak kılar. P-N eklemi, çeşitli elektronik cihazlarda kapsamlı uygulamaları mevcuttur. P-N eklemlerinin en basit hali olan diyotlar, elektrik akımının bir yönde akmasına izin verirken, ters yönde bloke eder. Transistörler, elektronik sinyallerin yükseltilmesini ve anahtarlanmasını kontrol etmek için P-N eklemını kullanır. Yine P-N eklemının prensibine dayanan güneş hücreleri, fotonların soğurulması yoluyla güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürür.

## 2.4. Güneş Hücresi

Fotovoltaik hücre olarak da bilinen bir güneş hücresi, güneş ışığını fotovoltaik etki yoluyla doğrudan elektriğe dönüştüren bir cihazdır. Güneş hücreleri, güneş panellerinin önemli bir bileşenidir ve evlere, işletmelere ve uzay araçlarına güç sağlamak da dahil olmak üzere çeşitli kullanımlar için güneş enerjisini toplamak ve kullanmak için kullanılır. Bir güneş hücresi, malzeme içinde iki ayrı bölgeden oluşur. P-tipi (pozitif) bölge ve n-tipi (negatif) bölge. P-tipi ve n-tipi bölgeler arasındaki bu sınır veya arayüze p-n eklemi denir.

Bir Güneş hücresi şu şekilde çalışır:

**Elektron-Hole (boşluk) Çiftlerinin Oluşturulması:** Fotonlardan oluşan güneş ışığı yarı iletken malzeme üzerine düştüğünde, p-tipi bölgedeki elektronları uyarabilir. Bu uyarım, elektronların değerlik bandından iletim bandına geçmesine izin verir ve pozitif yüklü boşlukları geride bırakır. N-tipi bölgede, benzer bir işlem meydana gelir, ancak zıt yüklerle: elektronlar iletim bandına uyarılır ve negatif yüklü boşluklar geride bırakır.

**Elektrik Alanının Oluşturulması:** P-tipi ve N-tipi bölgeler arasındaki yük taşıyıcılarındaki (elektronlar ve boşluklar) farklılık nedeniyle, p-n ekleminde bir elektrik alanı oluşur. Bu elektrik alanı, elektronların ve boşlukların eklem noktası boyunca serbestçe hareket etmesini engelleyen bir bariyer görevi görür.

**Fotovoltaik Etki:** Güç üretimi için akım kadar gerilime de ihtiyaç vardır. Yalnız ışıkla

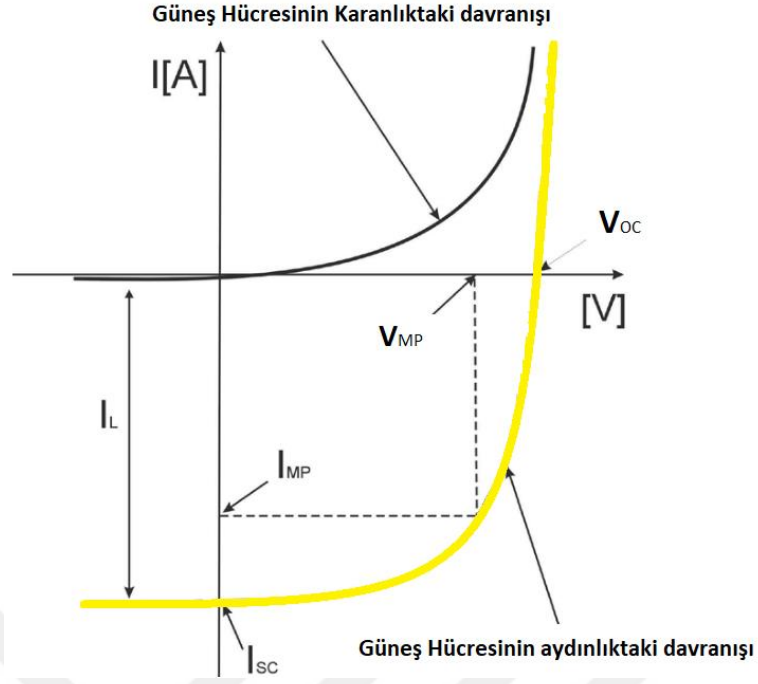
Üretilen taşıyıcıların toplanması, g üretimine yol açmaz. Gerilim, ilk defa 19.yy'da Edmond Becquerel tarafından keşfedilen "fotovoltaik etki" olarak bilinen bir işlemle bir güneş hücresinde üretilir. Güneş ışığı güneş hücresi üzerine düştüğünde ve elektron-boşluk çiftleri oluşturduğunda, p-n eklemindeki elektrik alanı bu yük taşıyıcılarını ayırır. Elektronlar n-tipi bölgeye doğru itilirken, boşluklar p-tipi bölgeye doğru itilir. Yüklerin bu şekilde ayrılması elektrik akımını akışına neden olur.

Harici Devre: Güneş hücresi içinde üretilen elektrik akımı toplanabilir ve elektrik olarak kullanılabilir. Güneş hücreleri tipik olarak bir dizi halinde bağlanır ve güneş panellerine entegre edilir. Bu paneller cihazlara g sağlamak, pilleri şarj etmek veya şebekeye elektrik beslemek için harici bir elektrik devresine bağlanır.

zerine güneş ışığı gelen, akım ve gerilim oluşan güneş hücresinin akım gerilim grafiği, karanlıktaki davranışı ile karşılaştırmalı olarak şekil 2.6.'da verilmiştir. Üretilen gücün en yüksek olduğu değerdeki akım değeri ( $I_{MP}$ ), gerilim değeri de ( $V_{MP}$ ) olarak adlandırılmaktadır. G hesabı da bu değerler üzerinden yapılmaktadır. Bunların çarpımlarının, açık devre gerilimi ( $V_{OC}$ ) ile kısa devre akımının ( $I_{SC}$ ) arpımına oranı ise dolum faktörü (fill factor (FF)) olarak adlandırılmaktadır.  $P_{in}$  gelen güneş ışınımının gücü olmak üzere, elde edilecek maksimum güç ( $P_{max}$ ) ve verimlilik hesabı aşağıdaki (2.1) (2.2) denklemlerde görüldüğü üzere yapılmaktadır [20].

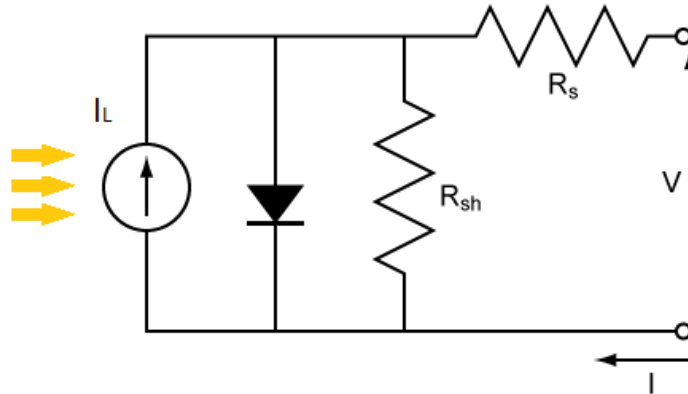
$$P_{max} = V_{OC} \times I_{SC} \times FF \quad (2.1)$$

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_{in}} \quad (2.2)$$



Şekil 2.6. Bir güneş hücresinin karanlıkta ve aydınlıktaki akım (I) -gerilim (V) grafiği

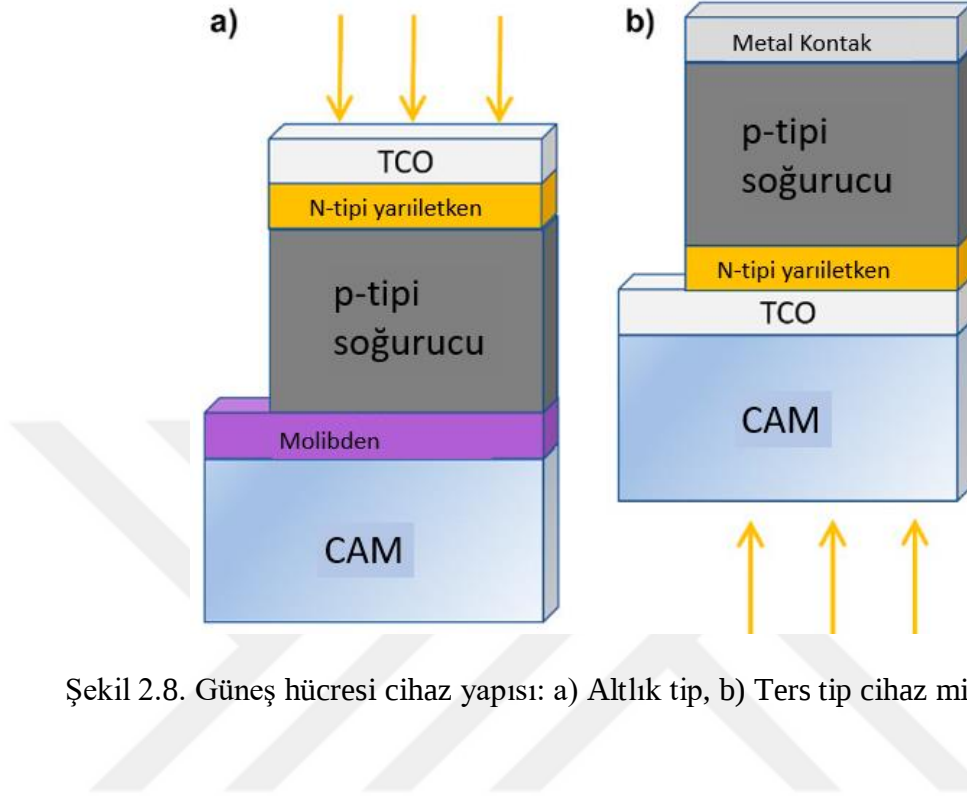
Güneş hücresinin eşdeğer devre çizimi Şekil 2.7.'de görülmektedir. Burada şönt direncinin ( $R_{sh}$ ) çok yüksek, sonsuz, seri direncinin ( $R_s$ ) ise idealde çok düşük, sıfır, olması istenir.



Şekil 2.7. Güneş hücresi eşdeğer devresi

İnce filmlerde kullanılan güneş hücreleri ışığın gelme yönüne göre Şekil 2.8.'de görüldüğü üzere, altlık tip ve ters tip cihaz yapısı olmak üzere ikiye ayrılır. Altlık tip (substrate-type) güneş hücrelerinde, soğurucu tabaka güneş hücresinin tabanı olarak işlev gören metal kontaklı alttaş üzerine biriktirilir. Ters tip (superstrate-type) ince film güneş

hücrelerinde, şeffaf iletken oksit (transparent conductive oxide (TCO)) tabakası ve soğurucu tabaka alttaşın üzerinde biriktirilir fakat güneş ışığı alttaş tarafından geleceği için alttaşında ışığı geçiriyor olması gerekmektedir.



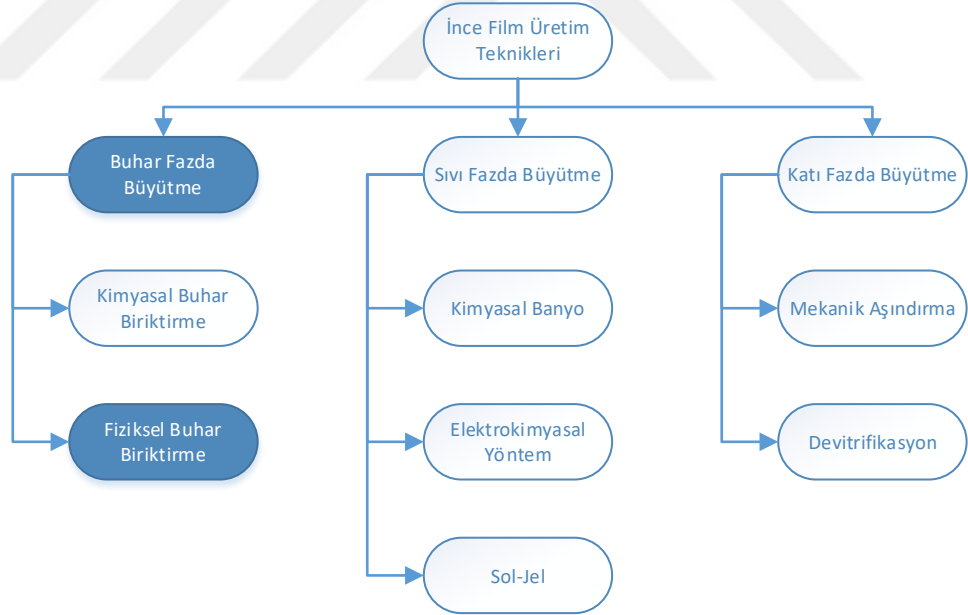
Şekil 2.8. Güneş hücresi cihaz yapısı: a) Altılık tip, b) Ters tip cihaz mimarisi [21]

### 3. Cu-KATKILI $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

#### 3.1. İNCE FİLM BİRİKTİRME TEKNİKLERİ

İnce film, atomların veya molekülerin sistemli ve kontrollü şekilde bir alttaş üzerine kalınlıkları genellikle 1  $\mu\text{m}$ 'nin altında olacak şekilde biriktirilen tabakaya denir. İnce film biriktirme teknikleri elektronik aygıt teknolojisinin temeli olup gelişmiş malzeme ve cihazların imalatında esastır. Farklı biriktirme tekniklerinin filmin kalitesinin, kalınlığının, üretim maliyetinin ve veriminin üzerinde etkisi vardır. Bu teknikler, hedef malzemenin katı, sıvı ve gaz fazları dâhil olmak üzere farklı fazlar yoluyla alttaşlar üzerine biriktirilmesini içerir. Biriktirme yönteminin seçimi, istenen ince filmin özel gereksinimlerine ve hedef malzeme ve alttaş ile uyumluluğuna bağlıdır [22].

Esas olarak ince film biriktirme teknikleri, biriktirilecek olan malzemenin bulunduğu madde hâline göre Şekil 3.1.'de görüldüğü gibi buhar fazda, sıvı fazda ve katı fazda büyüme olmak üzere üçe ayrılır.

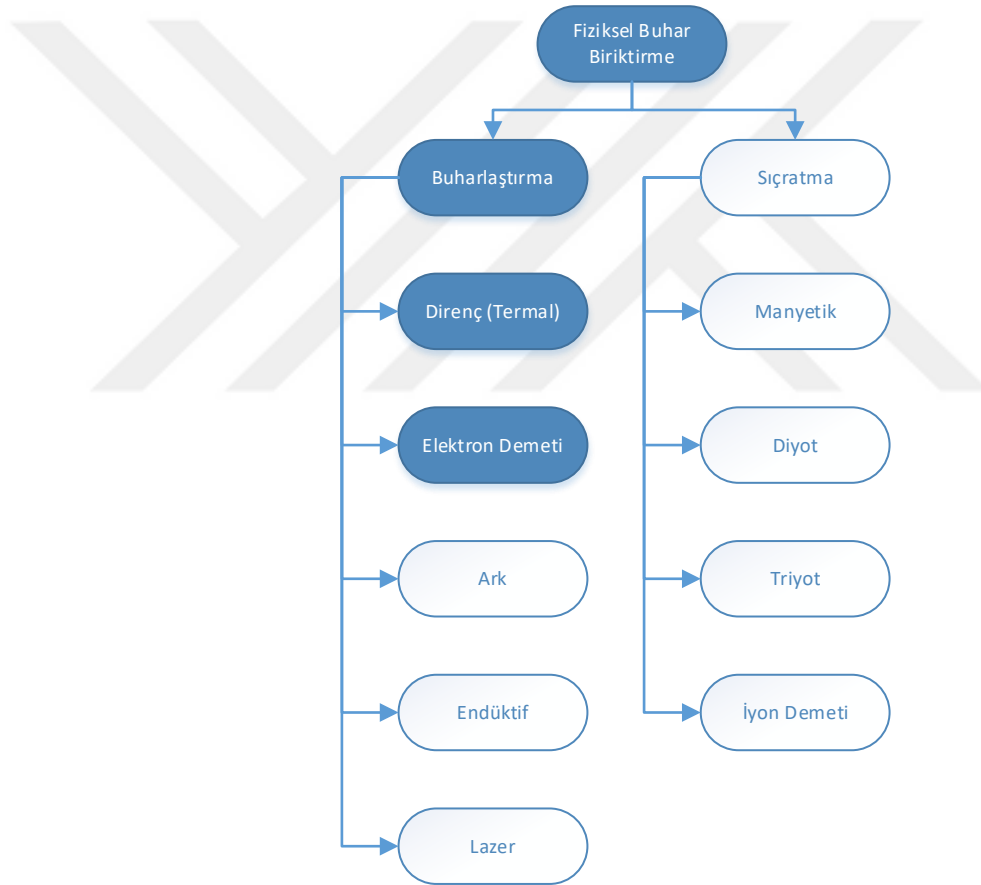


Şekil 3.1. Hedef malzemenin maddenin hangi hâlinde kaplandığına göre yapılan ince film biriktirme teknikleri ayrımı [22]

Buhar fazda büyütme tekniği alttaş olarak kullanılan malzemeye ve kaplamaya yüksek

kalitede ince film kaplamasına olanak sağlamaktadır. Fiziksel ve kimyasal buhar biriktirme olmak üzere ikiye ayrılmaktadır.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi de buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere ikiye ayrılmaktadır (Şekil 3.2.). Sıçratma yöntemi, hedef malzemenin yüzeyine yüksek enerjiyle iyonlaştırılmış gazın kontrollü olarak yollanması neticesinde sıçratılan, koparılan atomların buhar fazında alttaş üzerine biriktirilmesi temeline dayanır. Buharlaştırma yöntemi ise vakumlu ortamda hedef malzemenin ısıtılması sonucu buharlaştırılarak ince film katmanı şeklinde alttaş üzerine biriktirilerek gerçekleştirilmektedir. Buharlaştırma işlemi, dirençli ısıtma, elektron demeti ısıtma veya lazer kullanılarak gerçekleştirilmektedir. Potanın ısıtılma yöntemine göre de alt kollara ayrılmaktadır (Şekil 3.2.).



Şekil 3.2. Buharlaştırma ve sıçratma olmak üzere ikiye ayrılan fiziksel buhar biriktirme teknikleri [22]

### 3.1.1. Isıl Buharlaştırma Yöntemi

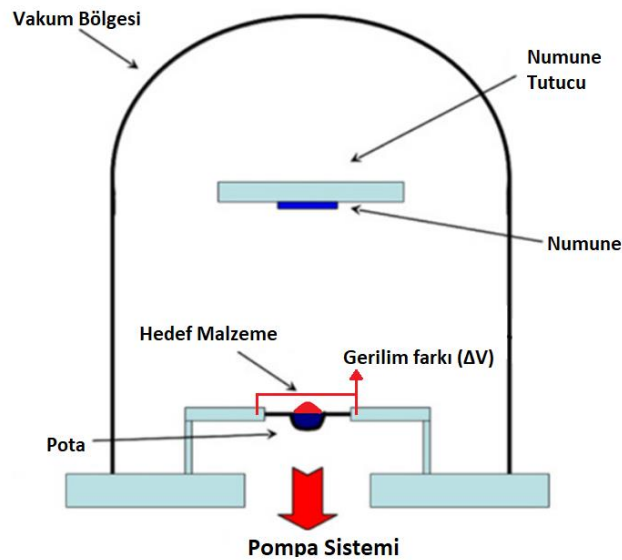
Isıl buharlaştırma yöntemi, film kalınlığı üzerinde hassas kontrol, çalıştırma kolaylığı ve

çeşitli malzemelerle uyumluluğu sonucu ince film biriktirme alanında yaygınca kullanılmaktadır. İnce film güneş hücrelerinin üretiminde yaygın olarak kullanılan ısı buharlaştırma tekniği, en basit, en hızlı ve en çevre dostu biriktirme yöntemlerinden biridir [23].

Dirençli ısı buharlaştırmada, hedef malzeme olarak adlandırılan katı bir malzeme bir potaya veya tekneye yerleştirilir. Pota, dirençli ısıtma, yöntemi kullanılarak ısıtılır. Hedef malzeme, buharlaşma sıcaklığına ulaştığında süblimleşmeye uğrar ve vakum odası içinde bir buhar bulutu oluşturur. Vakum odası, hava ile kontaminasyonu ve istenmeyen reaksiyonları önlemek içindir. Buharlaşan malzeme daha sonra yukarı doğru hareket eder ve potaya çok yakın konumlandırılan alttaş üzerinde yoğunlaşır. Alttaş yüzeyindeki buhar yoğunlaşması, istenen özelliklere sahip ince bir filmin büyümesiyle sonuçlanır (Şekil 3.3.).

Direnç ile buharlaşma yöntemi, düşük potansiyel ve yüksek akım kullanan ucuz ve hızlı bir fiziksel buhar biriktirme (FBB) yöntemidir. Dirençli buharlaştırma yönteminde iyonlaşmanın bir hayli düşük olması sebebiyle biriktirilen malzemenin yüzeye tutunması düşük olmaktadır. Ayrıca kaplama malzemesinin gözenekliliği de yüksek olmaktadır [22].

Isıl buharlaştırma tekniği, ince film biriktirme için çeşitli avantajlar sunmaktadır. Metaller, yarıiletkenler ve organik bileşikler dâhil olmak üzere çok çeşitli malzemelerin biriktirilmesini sağlar. İşlem nispeten basittir, kullanım kolaylığı ve ölçeklenebilirlik sağlar. Film kalınlığı kontrolü, buharlaşma hızı, biriktirme süresi ve alttaş kaynak mesafesi gibi parametreler ayarlanarak elde edilmektedir.

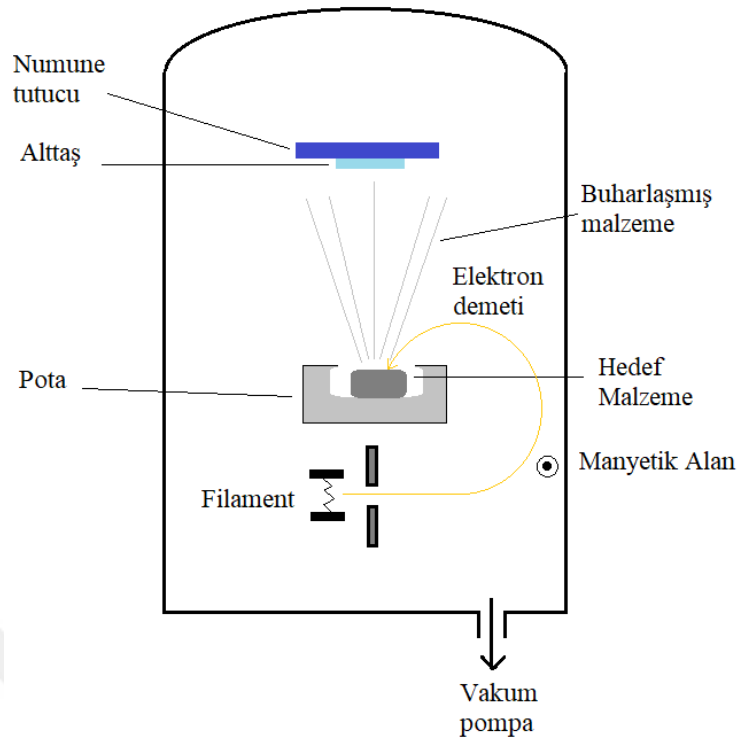


Şekil 3.3. Yüksek vakumlu bölgede yüksek akım, düşük gerilim farkı ile direnç ile ısıtıl buharlaştırma yöntemi

### 3.1.2. Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemi

Elektron demeti buharlaştırma, ince filmlerin hassas bir şekilde biriktirilmesi için kullanılan bir FBB yöntemidir. Bu teknik, katı bir malzemeyi buharlaştırmak için yüksek enerjili bir elektron demetinin kullanılmasını içerir. Süblimleşen malzeme buhar halinde yükselerek ince bir film oluşturmak üzere alttaş üzerinde yoğunlaşır. Elektron demeti buharlaştırma, film kalınlığı üzerinde mükemmel kontrol, yüksek biriktirme oranları ve çok çeşitli malzemelerle uyumluluk sunarak elektronik ve optik kaplamalar dâhil olmak üzere çeşitli alanlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. 4000°C'ye kadar olan yüksek ergime sıcaklığına sahip malzemelerin buharlaşmasına olanak sağlamaktadır [22].

Elektron demeti ile buharlaştırmada, hedef madde olarak bilinen katı bir malzeme, bir vakum odası içindeki bir potaya veya ocağa yerleştirilir. Elektron demeti tabancası, buharlaştırıcıya yönlendirilen odaklanmış bir yüksek enerjili elektron demeti üretir. Elektron demeti, buharlaştırıcı ile etkileşirken kinetik enerjisini malzemenin atomlarına veya moleküllerine aktarır. Bu enerji, buharlaştırıcının hızla ısınmasına neden olarak hedef malzemenin buharlaşmasına veya gaz fazına süblimleşmesine neden olur. Buharlaşan malzeme daha sonra yukarı yönde hareket eder, bir film oluşturmak üzere soğuduğu ve yoğunlaştığı alttaş üzerinde birikir (Şekil 3.4.).



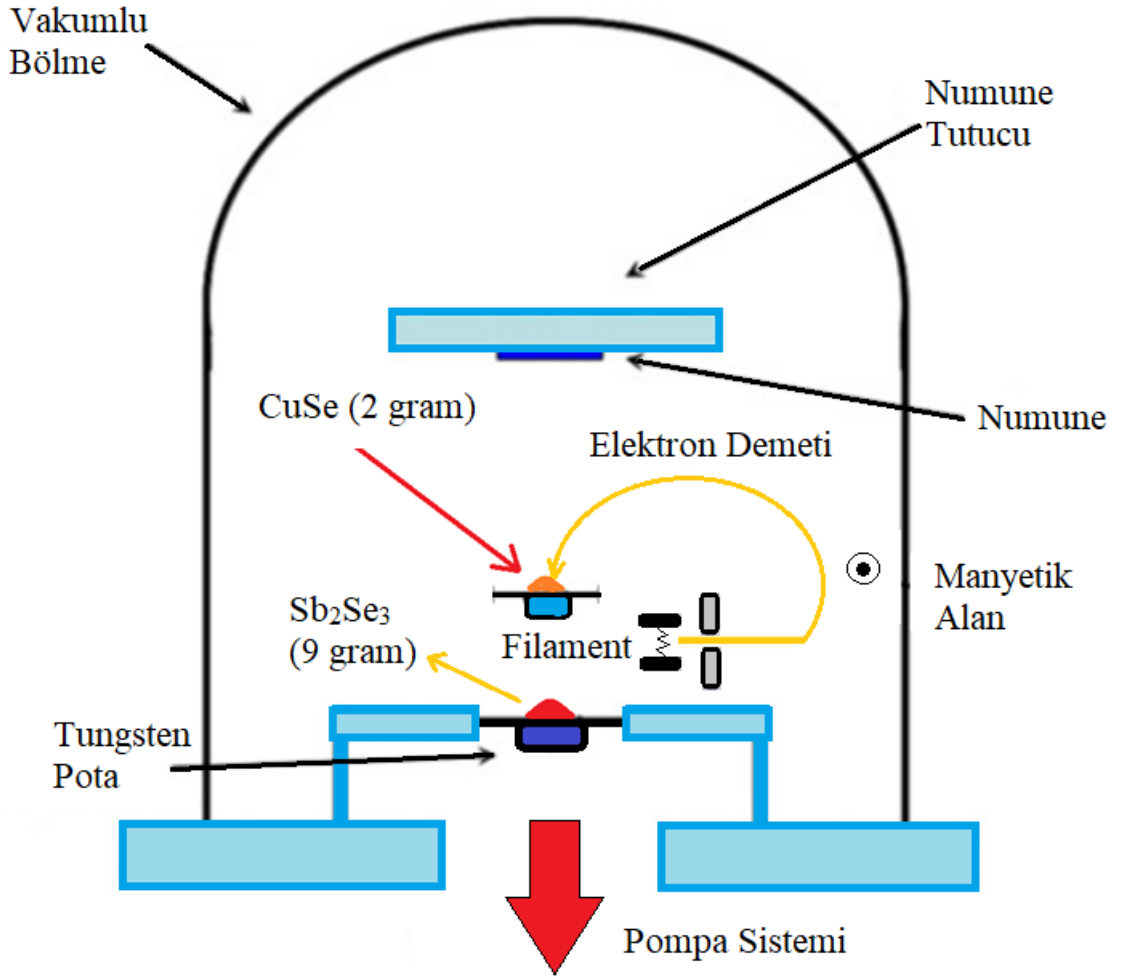
Şekil 3.4. Yüksek vakumlu bölgede elektron kaynağından çıkan yüksek enerjili elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi

Elektron demeti buharlaştırmanın temel avantajları, film kalınlığı ve yüksek biriktirme hızları üzerindeki hassas kontrolünde yatmaktadır. Buharlaşma işlemi, elektron demeti akımı ve süresi ayarlanarak doğru bir şekilde kontrol edilebilir ve birkaç nanometreden mikrometreye kadar değişen istenen kalınlıklarda filmlerin biriktirilmesini sağlar. Yüksek enerjili elektron demeti, buharlaştırıcının verimli ve hızlı bir şekilde ısıtılmasını sağlayarak, hızlı biriktirme oranlarına ve azaltılmış işlem sürelerine olanak tanımaktadır. Ek olarak, elektron demeti buharlaştırma, mükemmel film homojenliği; metaller, yarıiletkenler ve dielektrikler dâhil olmak üzere çok çeşitli malzemeleri biriktirme yeteneği sunar [24].

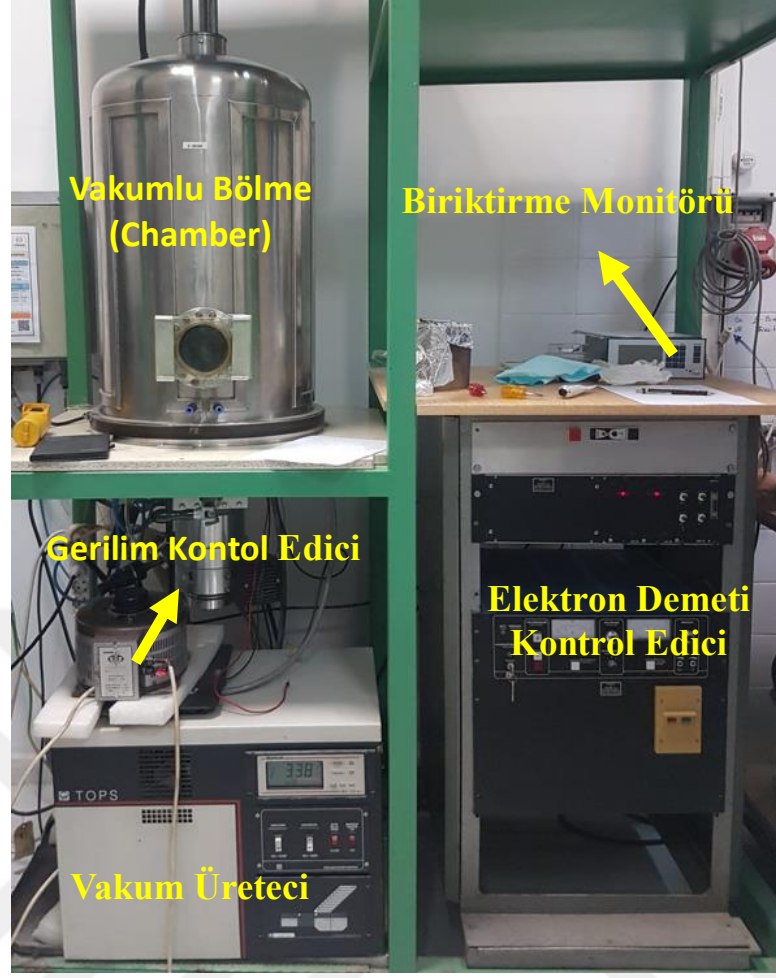
### 3.1.3. Numunelerin Hazırlanışı

İnce filmlerin üretiminde Ortadoğu teknik Üniversitesi Fizik Bölümü altyapısındaki fiziksel buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Şekil 3.5'te gösterildiği gibi sistem aynı vakum çemberi içinde elektron demeti ve ısı buharlaştırma sistemlerini aynı anda barındıran bir sistemdir. Kaynak malzemeler olarak hazır olarak temin edilen 2 g CuSe (Sigma Aldrich marka) ve 9 g Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> kullanılmıştır. İlgili kaynak malzemeler CuSe ve Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> sırasıyla yüksek ısıya dayanıklı olan grafit ve tungsten pota üzerine ayrı ayrı koyulmuştur (Şekil 3.5.). Bakırın buharlaşma sıcaklığının yüksek olmasından dolayı, ince filme Cu katkısı yapacak

CuSe elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile buharlaştırılmıştır.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  kaynağının buharlaştırılması için ise ısı buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır. Biriktireceğimiz ince film tabakası cam altaşlar üzerine büyütülmüştür ve bahsi geçen altaşlar Şekil 3.5'te gösterilen numune tutucu kısmına (holder) yerleştirilmiştir. Üretim sırasında büyütme Inficon XTM/2 marka biriktirme monitörü (thickness monitör) ile kontrol edilmiştir. Üretim sırasında büyütme hızı  $2 \text{ Å/s}$  olarak tutulmuştur. Üretim sırasında filmlerin kalınlığı  $350 \text{ nm}$  olarak ölçülmüştür. Ancak üretim sonrası Dektak profilometre ile bu kalınlığın  $600 \text{ nm}$  olduğu gözlemlenmiştir. Bunun haricinde deney düzeneğimiz, dirençli ısı buharlaştırma yaptığımız numune için gerilim kontrol edici, elektron demeti buharlaştırma yöntemi için elektron demeti kontrol edici (e-beam controller) ve ana vakumlu bölmeden oluşmaktadır (Şekil 3.6.). Numunenin konulduğu alanın yabancı atomlardan olabileceğince arındırılması için hava tahliye edilerek  $10^{-5}$  Torr basınca kadar düşürülmüştür.



Şekil 3.5. Vakum bölmesinin iç yapısının şematığı



Şekil 3.6. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü altyapısında bulunan fiziksel buharlaştırma sistemi

#### 3.1.4. Tavlama İşlemi

Tavlama veya ısıl işlem olarak da bilinen işlem, fotovoltaik uygulamalar için kullanılanlar da dahil, ince filmlerin üretiminde çok önemli bir adımdır. Bu işlem, üretilen filmlerin belirli bir süre boyunca kontrollü yüksek sıcaklıklara tabi tutulmasını içerir. Tavlama işlemin ince filmlere yaygın olarak uygulanmasının nedenlerini şöyle sıralayabiliriz:

**Yapısal Optimizasyon:** İnce filmler, hızlı soğutma ve katılaştırma süreci nedeniyle biriktirmeden hemen sonra genellikle ideal olmayan kristal yapılar sergiler. Tavlama sonrası, film içindeki atomların ve moleküllerin kendilerini daha elverişli kristal yapılarda yeniden düzenlemelerine olanak tanıyarak malzemenin özelliklerini ve genel performansını artırabilir. Cu-katkılı ince filmler söz konusu olduğunda, tavlama tanecik büyümesini teşvik edebilir, kusurları azaltabilir ve filmin kristalliliğini artırabilir.

**Kusur İyileştirme:** Film biriktirme sırasında boşluklar, dislokasyonlar ve tanecik sınırları gibi kusurlar oluşabilir. Bu kusurlar filmin elektriksel, optik ve mekanik özelliklerini olumsuz etkileyebilir. Tavlama sonrası, atomların bu kusurları yayması ve iyileştirmesi için enerji sağlayarak malzeme özelliklerinin ve genel film kalitesinin iyileşmesine yol açar.

**Bileşim ve Stokiyometri:** İnce filmler, tamamlanmamış reaksiyonlar veya belirli elementlerin tercihi buharlaşması gibi faktörler nedeniyle biriktirme sırasında bileşim ve stokiyometride değişiklikler yaşayabilir. Kontrollü sıcaklıklarda tavlama, atomların yeniden dağıtılmasına ve bileşimin kararlı olmasına yardımcı olarak istenen element oranlarının elde edilmesini sağlayabilir.

**Gerinim Gevşemesi:** İnce filmler, film ve alt tabakanın kafes parametreleri arasındaki uyumsuzluk nedeniyle genellikle stres ve gerinim yaşar. Bu gerilme filmin mekanik ve elektriksel özelliklerini etkileyebilir. Tavlama sonrası, kusurların göç etmesine ve gevşemesine izin vererek bu gerilmenin gevşemesine yardımcı olabilir, böylece daha düzgün ve kararlı bir film elde edilir.

**Geliştirilmiş Optik ve Elektriksel Özellikler:** Tavlama, ince filmlerin bant aralığını, optik soğurulmasını ve elektrik iletkenliğini etkileyebilir. Fotovoltaik uygulamalar için bu özellikler, malzeme içinde verimli ışık soğurulması ve yük taşıyıcı taşınımı için çok önemlidir.

**Geliştirilmiş Yapışma:** Tavlama, ince film ve alt tabaka arasındaki yapışmayı iyileştirerek zaman içinde delaminasyon veya ayrılma olasılığını azaltabilir.

**Faz Oluşumu ve Dönüşümü:** Bazı malzemeler, belirli fazları elde etmek veya amaçlanan özellikleri için gerekli olan faz dönüşümlerinden geçmek için belirli termal koşullar gerektirir. Tavlama, ince filmlerde bu değişiklikleri tetikleyebilir.

**Kararlılık ve Uzun Ömürlülük:** Tavlama, kinetik engelleri ortadan kaldırarak, iç gerilmeleri azaltarak ve malzemenin çevresel faktörlere karşı direncini artırarak ince filmlerin kararlılığını ve uzun ömürlülüğünü artırabilir.

Fotovoltaik uygulamalar için Cu-katkılı  $Sb_2Se_3$  ince filmler üzerine yapılan araştırma kapsamında, kristal yapı, tanecik morfolojisi, bileşim ve diğer malzeme özelliklerinin optimize edilerek güneş hücrelerinde soğurucu malzemeler olarak verimliliklerini artırmak amacıyla üretilen filmlere 100°C, 200°C, 300°C ve 400°C’lerde azot atmosferinde tavlama işlemi yapılmıştır. Ortadoğu Teknik Üniversitesi Fizik Bölümü altyapısında bulunan

Lindberg marka tavlama fırını ilgili tavlama sıcaklık değerlerine göre ayarlanmış, fırın ısınıp istenilen değere geldiğinde fırının orta noktasına 30 dakika boyunca bırakılmıştır. Bu işlem esnasında oksitlenme oluşmasını da önlemek amacıyla azot gazı verilmiştir (Şekil 3.7.).



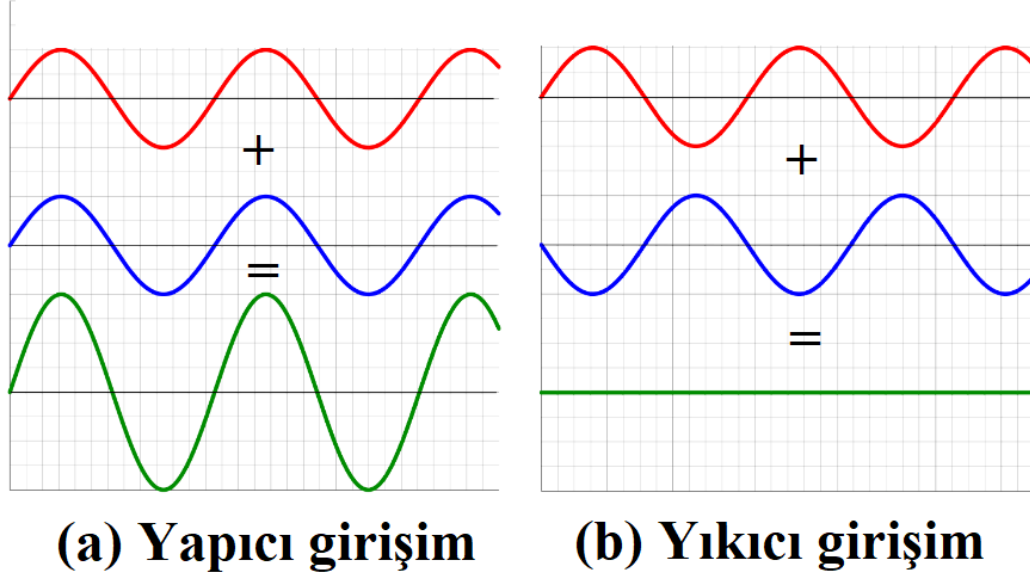
Şekil 3.7. Azot gazı debi kontrolü yapılan tavlama fırını deney düzeneği

## 3.2. MALZEME KARAKTERİZASYON TEKNİKLERİ

### 3.2.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Analizi

X-ışını kırınımı (XRD), kristal malzemelerin atomik ve moleküler yapısını belirlemesine olanak tanıyan güçlü bir analitik tekniktir. Kristal kafes içindeki atomların düzeni hakkında fikir edinilmesine yarar.

XRD tekniğinde, kristal bir numune üzerine düşen X-ışını demetinin, kristaller tarafından saçılması olgusuna dayanır. X-ışını ve kristal kafes arasındaki etkileşim, X-ışınlarının farklı yönlerde dağılmasına sebep olur. Saçılan X-ışınları, Şekil 3.8'deki gibi birbirleri ile yapıcı veya yıkıcı etkileşimde bulunarak, kristalin kendine özgü kırınım desenini üretir [25].



Şekil 3.8. (a) Yapıcı girişim (b) Yıkıcı girişim

XRD tekniğindeki esas ilke Bragg yasasıdır. Bragg yasası, X-ışınları bir kristal kafesle etkileşime girdiğinde, ardışık kristal düzlemleri tarafından saçılan X-ışınları arasındaki yol farkı, X-ışını dalga boyunun bir tamsayı katına eşit olduğunda yapıcı girişim meydana geldiğini belirtir. Matematiksel olarak, Bragg yasası,  $\lambda$  gelen X-ışınlarının dalga boyu,  $d$  paralel düzlemler arası mesafe,  $\Theta$  gelen X-ışını demeti ile kristal düzlemden yansıyan ışın arasındaki açı,  $n$  sayısı kırınım mertebesi olmak üzere (3.1) eşitliğinde verildiği şekilde ifade edilir.

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

Bu eşitlik, kırınım açısını ( $\Theta$ ) ölçerek ve X-ışını dalga boyunu ( $\lambda$ ) bilerek, kristal düzlem aralığının ( $d$ ) belirlenebileceğini gösterir [26].

XRD ölçümleri kendi soğutucusu olan ve Ortadoğu Teknik Üniversitesi altyapısında bulunan Rigaku marka Miniflex model cihaz ile alındı. (Cu:  $K\alpha$  ,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ ). Kapak kaydırılarak açılıp numune yerleştirildi (Şekil 3.9.). Pattern: 00-015-0861 ve Pattern: 01-075-0992 kartlarına göre  $2\Theta$  değerlerine karşılık gelen fazlar ve Miller indisleri belirlendi ve yapının ortorombik  $Sb_2Se_3$  olduğu tespit edildi.

Yapımız ortorombik (Pbnm 62 uzay grubu) yapıya sahip olduğundan örgü parametrelerinin hesabı da denklem (3.2)'ye göre yapıldı.

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (3.2)$$

Ayrıca Bragg yasasına göre hesaplanmış düzlemler arası mesafe (d) ile ortalama kristal boyutu (D), dislokasyon yoğunluğu  $\delta$ , kafes gerinimi (LS) hesabı sırasıyla (3.3), (3.4) ve (3.5) eşitliklerine göre yapılmıştır.

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta\cos\theta} \quad (3.3)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (3.4)$$

$$LS = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (3.5)$$



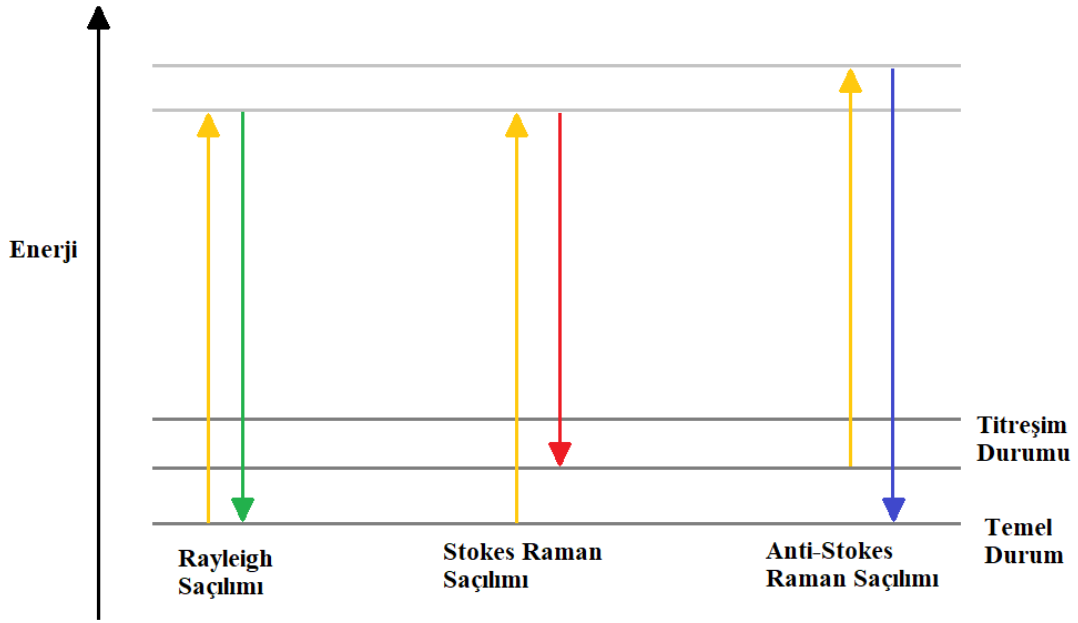
Şekil 3.9. XRD ölçümlerinin alındığı Rigaku marka Miniflex model cihaz

### 3.2.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, çok çeşitli malzemelerin moleküler bileşimi ve yapısı hakkında değerli bilgiler sağlayan güçlü bir analitik tekniktir. Raman spektroskopisi, ışığın madde ile etkileşimine dayanır. Bir numune tek renkli ışıkla aydınlatıldığında, gelen fotonların çoğu elastik olarak dağılır, yani orijinal enerjilerini ve dalga boylarını korurlar. Bununla birlikte, saçılan fotonların küçük bir kısmı, numunenin molekülleri ile etkileşime girdikleri ve bu süreçte enerji kazandıkları veya kaybettiklerinden dolayı elastik olmayan saçılım yaparlar. Raman spektroskopisi, saçılan fotonlardaki bu enerji değişimlerinin saptanmasına dayanır.

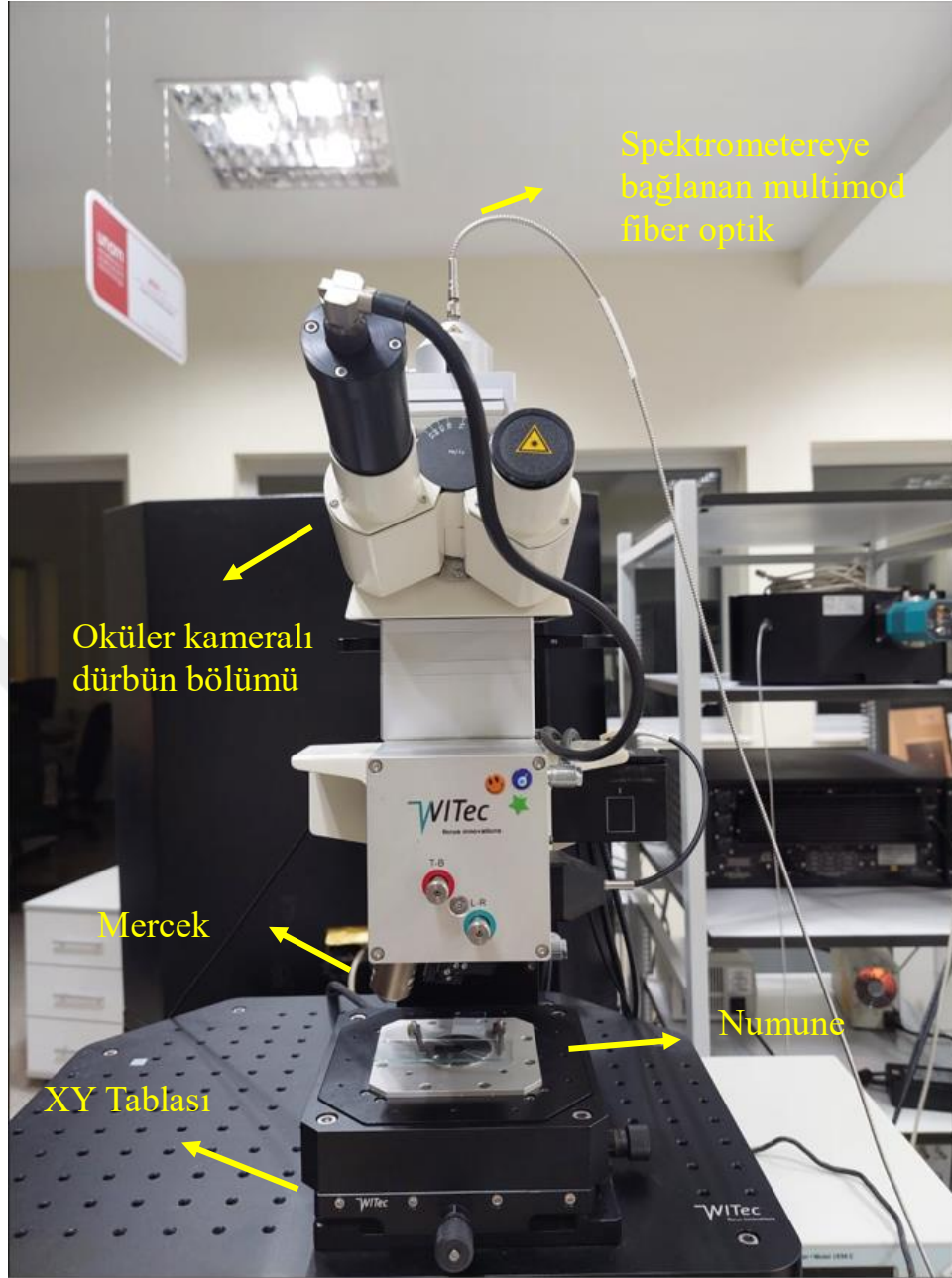
Saçılan ışık toplanır ve ışığın farklı dalga boylarını ayıran bir spektrometre kullanılarak analiz edilir. Raman spektroskopisi, saçılan fotonlardaki enerji kaymasını gelen fotonlara kıyasla inceleyerek, numunenin moleküler titreşimleri ve diğer özellikleri hakkında bilgi sağlar.

Saçılma elastik ise Rayleigh, saçılan ışığın enerjisi gelenden küçük ise Stokes, saçılan ışığın enerjisi gelenden büyük ise de Anti-Stokes saçılması olarak adlandırılır (Şekil 3.10.) [27].



Şekil 3.10. Rayleigh, Stokes, Anti-Stokes saçılımı

Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 'ün tavlanmış ve tavlanmamış ince film numunelerinin Raman ölçümleri Bilkent-UNAM altyapısında bulunan 532 nm dalga boyuna sahip lazer kullanılan Witec marka Alpha 300S model cihaz ile alınmıştır (Şekil 3.11.).



Şekil 3.11. Raman ölçümlerinin alındığı Witec marka Alpha 300S model cihaz

### 3.2.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX) Analizi

EDX, yüksek enerjili X-ışınlarının bir numunedeki atomlarla etkileşimine dayanır. Bir numune yüksek enerjili X-ışınları ile bombardımana tutulduğu zaman, numunedeki atomların uyarılmasına ve daha sonra temel hallerine dönerken karakteristik X-ışınları yaymasına neden olur. Bu karakteristik X-ışınları, numunede bulunan elementler ve bunların nispi bollukları hakkında bilgi verir.

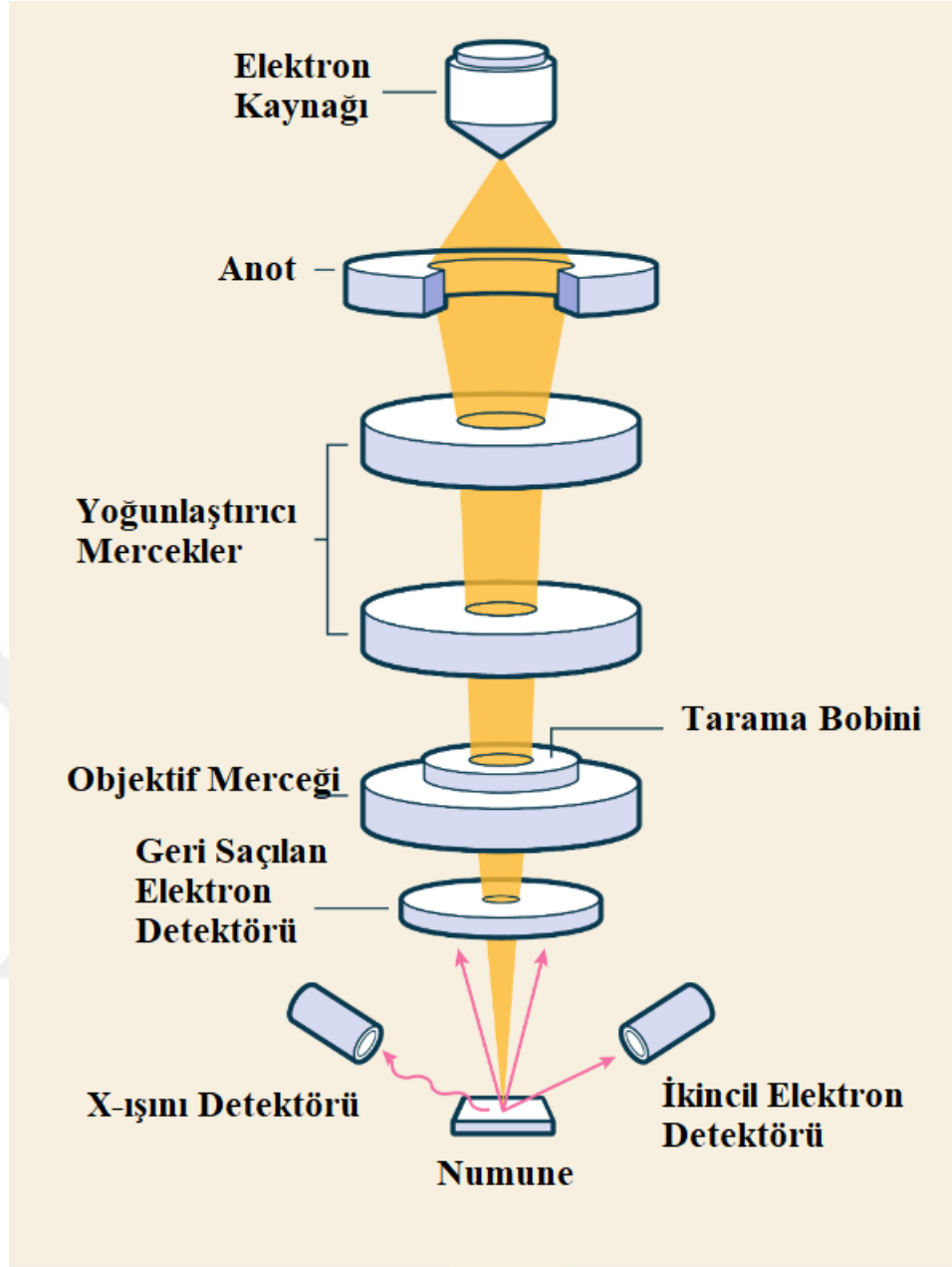
Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi (EDS veya EDX), mikro ve nano ölçekteki malzemelerin element bileşimini karakterize etmek için Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ile yaygın olarak kullanılan güçlü bir analitik tekniktir. EDS'de bir katı hal detektörü, yüksek enerjili bir elektron ışını bir numunenin atomlarıyla etkileşime girdiğinde yayılan X-ışınlarının enerjisini ölçer. Her element, karakteristik tepe noktalarına sahip benzersiz bir X-ışını spektrumu üreterek numunede bulunan elementlerin tanımlanmasına ve miktarının belirlenmesine olanak tanır. Araştırmacılar, SEM görüntüsü boyunca bu X-ışını sinyallerini haritalandırarak, element dağılım haritaları oluşturabilir ve bir numune içindeki elementlerin uzamsal dağılımı hakkında bilgi edinebilirler. EDS, malzeme bilimi, jeoloji ve biyoloji gibi alanlarda çok değerlidir; mineraller ve alaşımlardan biyolojik numunelere kadar çeşitli malzemelerin kimyasal bileşimi ve yapısal özellikleri hakkında temel bilgiler sağlayarak araştırma, kalite kontrol ve malzeme karakterizasyonuna yardımcı olur. [28,29].

Cu-katkılı  $Sb_2Se_3$ 'ün tavllanmış ve tavlınmamış ince film numuneleri SEM ölçümleri sırasında yayılan Cu, Sb ve Se elementlerine ait karakteristik X-ışınları, Bilkent-UNAM altyapısında bulunan FEI Quanta marka 200F model SEM cihazına ekli Ametek marka Apollo X model detektör ile tespit edildi. Bu teknikle, her bir elementin ağırlık ve atomik yüzdeleri belirlendi.

#### **3.2.4. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)**

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), çok çeşitli malzemelerin topografyası, morfolojisi, taneciklerin yönelimi vb. hakkında bilgi verir [30].

SEM'in temel prensibi, odaklanmış bir elektron demetinin numune yüzeyi ile etkileşimini içermektedir. Şekil 3.12.'de, taramalı elektron mikroskobu şemasında verildiği üzere SEM analizinde, bir elektron demeti üretilmekte ve numuneye doğru hızlandırılmaktadır. Elektron demeti numune yüzeyini tararken, algılanan ve görüntü ve verilere dönüştürülen sinyallerin yayılmasına yol açan çeşitli etkileşimler meydana gelmektedir.



Şekil 3.12. Taramalı elektron mikroskobu şeması [31]

SEM'de üretilen esas sinyallerden biri ikincil elektronların sinyalidir. Bu düşük enerjili elektronlar, gelen elektron demetinin neden olduğu uyarılma nedeniyle numune yüzeyinden yayılır (Şekil 3.12.). İkincil elektronlar görüntüleme, numunenin yüzey topografyası ve morfolojisi hakkında ayrıntılı bilgi sağlayarak nano ölçekli çözünürlükle morfolojik özellikleri ortaya çıkarır [32].

SEM'deki bir diğer önemli sinyal, geri saçılan elektronlar (BSE) sinyalidir. BSE'ler

daha yüksek enerjilere sahiptir ve gelen elektronların numunedeki atom çekirdeği ile etkileşiminden kaynaklanır.

Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  tavlanmış ve tavlanmamış ince film numuneleri Bilkent-UNAM altyapısında bulunan FEI Quanta marka 200F model taramalı elektron mikroskobu kullanılarak incelendi (Şekil 3.13.). Bunun için numuneler önce sıçratmalı kaplama cihazı olan PECS Gatan model 682 ile 5 nm altın kaplanmıştır (Şekil 3.14.).



Şekil 3.13. SEM ölçümlerinin alındığı FEI Quanta marka 200F model cihaz



Şekil 3.14. Numunenin SEM ölçümleri alınmadan önce kaplanması için kullanılan PECS Gatan model 682 marka model cihaz

### 3.2.5. UV-Vis Spektroskopisi

Bileşiklerin optik karakterizasyonu için kullanılan UV-Vis spektroskopisi analizi, moleküllerin elektronik yapısı ve özellikleri hakkında değerli bilgiler sağlamaktadır. UV-Vis spektroskopisi, elektromanyetik spektrumun ultraviyole (UV) ve görünür (visible (Vis)) bölgelerinde moleküllerin ışıkla etkileşiminde dayanmaktadır. Bir numune UV veya görünür ışığa maruz kaldığında, moleküller içinde meydana gelen elektronik geçişlere dayalı olarak belirli dalga boylarını soğurur. UV-Vis spektroskopisinden elde edilen soğurma spektrumu, araştırılan moleküllerin enerji seviyeleri ve elektronik geçişleri hakkında bilgi sağlar.

UV-Vis spektroskopisinde, bir ışık kaynağı, belirli dalga boylarını izole etmek için bir monokromatörden geçen geniş bir UV ve görünür ışık spektrumu yayar. Işık daha sonra numune ile etkileşime girer ve iletilen veya soğurulan ışık bir detektör tarafından ölçülür. Gelen ışığın yoğunluğunu iletilen veya soğurulan ışıkla karşılaştırarak, numunenin farklı dalga boylarında soğurması veya geçirgenliği belirlenebilir [30,32].

Malzemenin kalınlığı ve ölçülen geçirgenliğe göre de Tauc yöntemi ile malzemenin enerji bant aralığı ( $E_g$ ), (3.6)'daki eşitlik aracılığıyla bulunur. Doğrudan bant aralığı için  $n=2$ , dolaylı bant aralığı için ise  $n=1/2$  olarak alınır [34].

$$(\alpha h\nu)^n = A(h\nu - E_g) \quad (3.6)$$

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1}{T}\right) \quad (3.7)$$

Optik analiz için Perkin Elmer Lambda 45 cihazı kullanılmıştır (Şekil 3.15.). İlk önce cihazın kalibrasyonu için boş cam ile ölçüm alındı. Sonra farklı tavlama sıcaklıklarına göre 400-900 nm arası dalga boyunda ölçümler alındı. Soğurma katsayısı ( $\alpha$ ) (3.7)'deki eşitlik ile hesaplandı. Buradan ince filmlerin soğurma katsayıları bulunduğundan sonra,  $(\alpha h\nu)^2$ 'nin  $h\nu$ 'ye göre çizdirilen grafiğinden, Tauc yöntemi ile filmlerin doğrudan bant aralığına sahip oldukları bulundu.

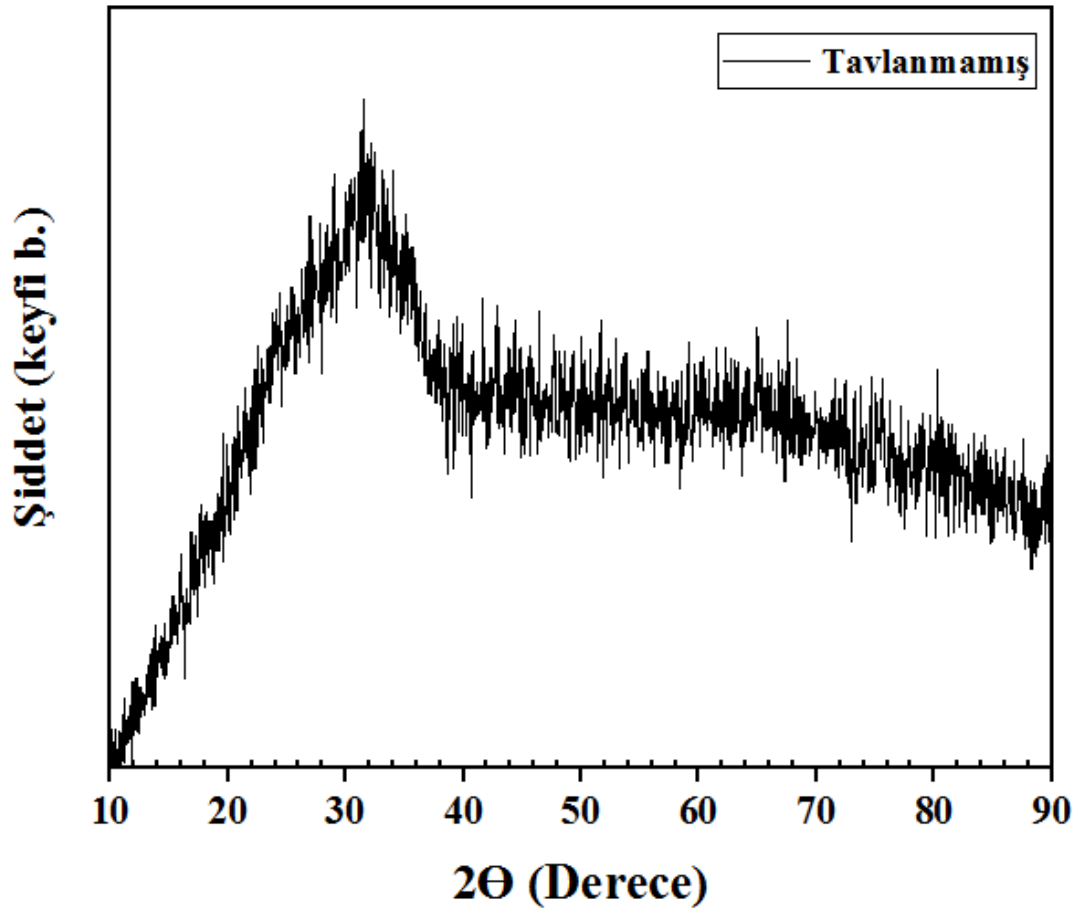


Şekil 3.15. UV-Vis ölçümlerinin alındığı Perkin Elmer Lambda 45 marka model cihaz

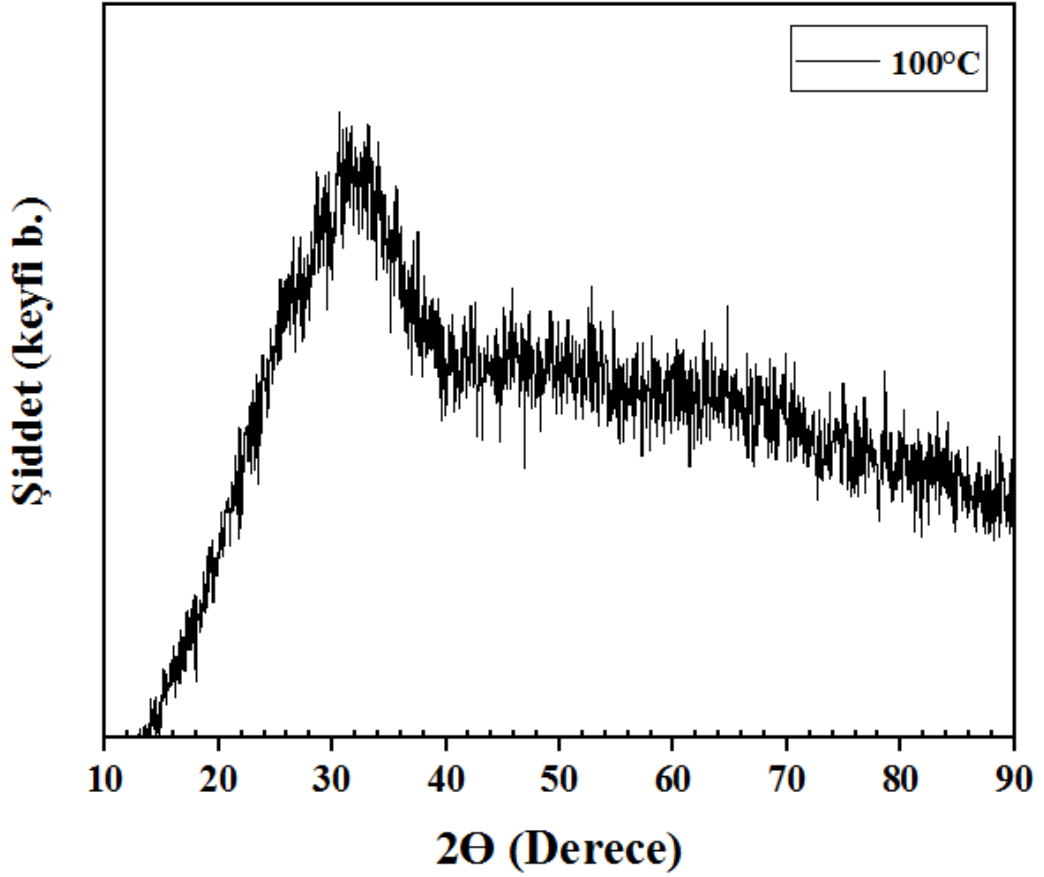
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. X-Işını Kırınım Deseni (XRD) Ölçüm Sonuçları

Yapılan XRD ölçümlerinden elde edilen tavlanmamış ve 100, 200, 300 ve 400°C’de tavlanmış filmlere ait kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.1 ve 4.2, 4.3, 4.4 ve 4.5’te verilmiştir. Şekil 4.1 ve 4.2’den de görüldüğü üzere, tavlanmamış ve 100 °C’de tavlanmış filmlerde cam alttaşın amorf yapısı gözlenmiştir. Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> için en sık gözlemlenen  $2\theta = 31,16^\circ$ ’deki (221) yönelimi, 200 °C ve 300 °C’de tavlanmış filmlerde en tercih edilen yönelim olarak ortaya çıkmıştır (Şekil 4.3., Şekil 4.4.) (JCPDS: 00-015-0861).

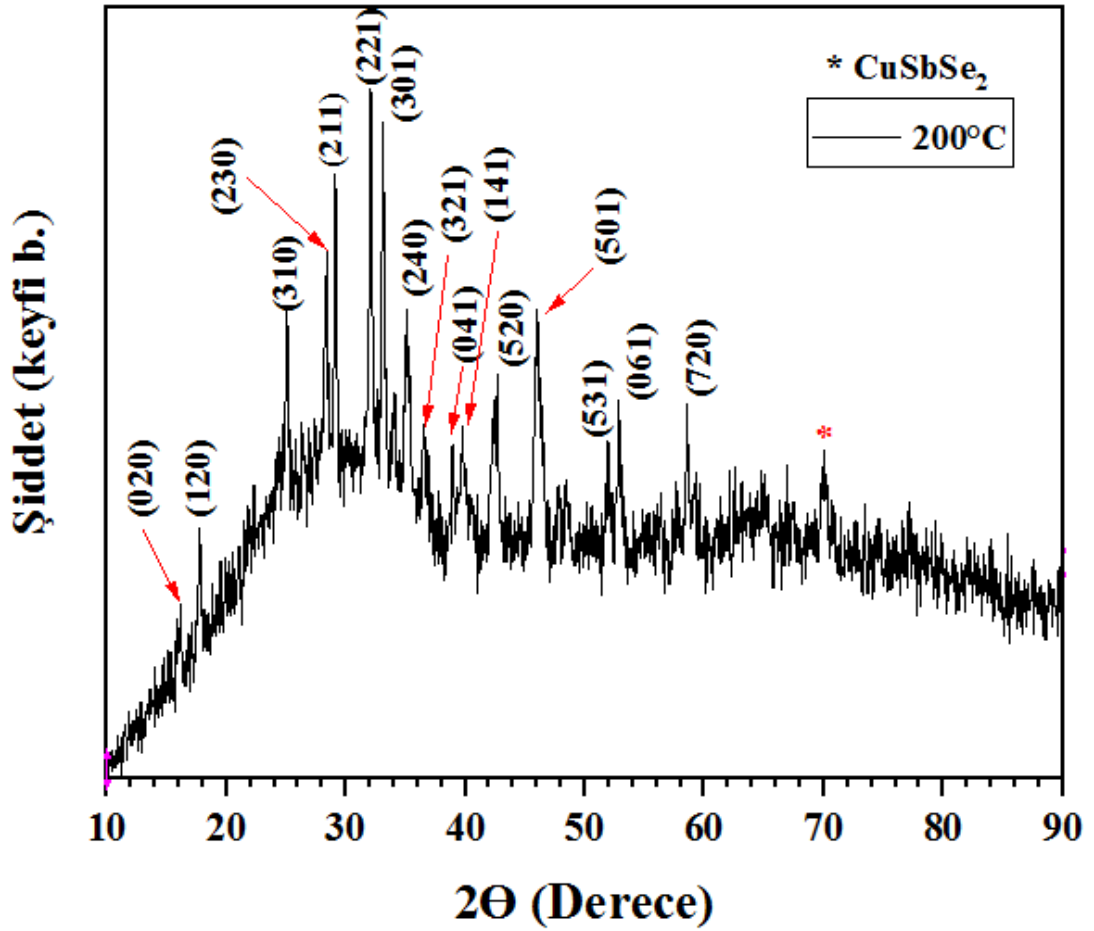


Şekil 4.1. Tavlanmamış filmin X-ışını kırınım deseni



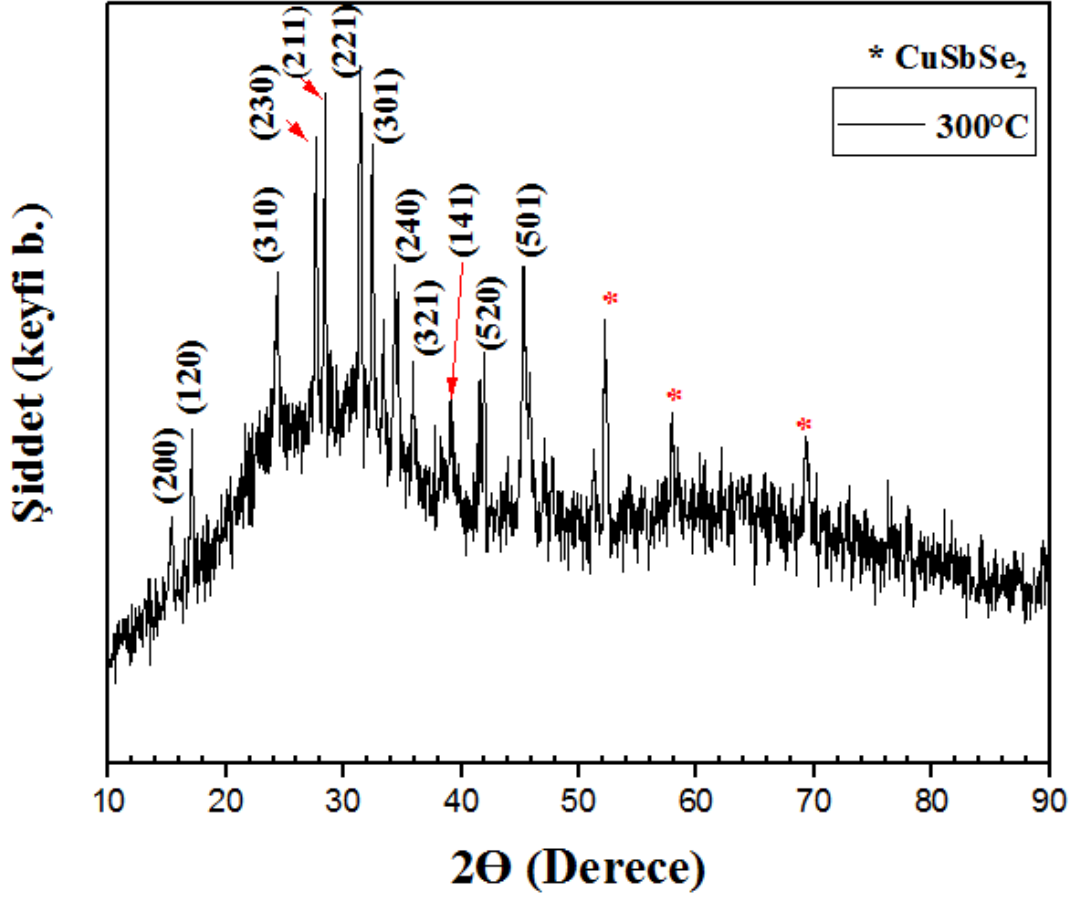
Şekil 4.2. 100°C’de tavllanmış filmin X-ışını kırınım deseni

200°C’de tavllanmış filmlerin piklerinde ortalama olarak 0,9° civarında bir kayma olduğu gözlemlenmiştir. Literatürdeki çalışmalar göz önünde bulundurulduğunda, bu kaymanın film yapısındaki Cu içeriğinin bir sonucu olduğu ortadadır [35]. Şekil 4.3’te görüldüğü gibi,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ’e ait (221) yönelimindeki ana pik  $2\Theta = 32,07^\circ$ ’de en güçlü pik olarak gözlemlenmiştir.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ’e ait gözlemlenen diğer yönelimler ise,  $2\Theta = 16,16^\circ$ ’de (020),  $2\Theta = 17,76^\circ$ ’de (120),  $2\Theta = 25,00^\circ$ ’de (310),  $2\Theta = 28,35^\circ$ ’de (230),  $2\Theta = 29,11^\circ$ ’de (211),  $2\Theta = 33,11^\circ$ ’de (301),  $2\Theta = 35,05^\circ$ ’de (240),  $2\Theta = 36,54^\circ$ ’de (321),  $2\Theta = 38,95^\circ$ ’de (041),  $2\Theta = 39,75^\circ$ ’de (141),  $2\Theta = 42,65^\circ$ ’de (520),  $2\Theta = 46,06^\circ$ ’de (501),  $2\Theta = 51,90^\circ$ ’de (531),  $2\Theta = 52,80^\circ$ ’de (061) ve  $2\Theta = 58,56^\circ$ ’de (720) yönelimleridir.  $2\Theta = 69,95^\circ$ ’deki (128) yönelimi ise  $\text{CuSbSe}_2$  fazına aittir (JCPDS: 01-075-0992).



Şekil 4.3. 200°C’de tavllanmış filmin X-ışını kırınım deseni

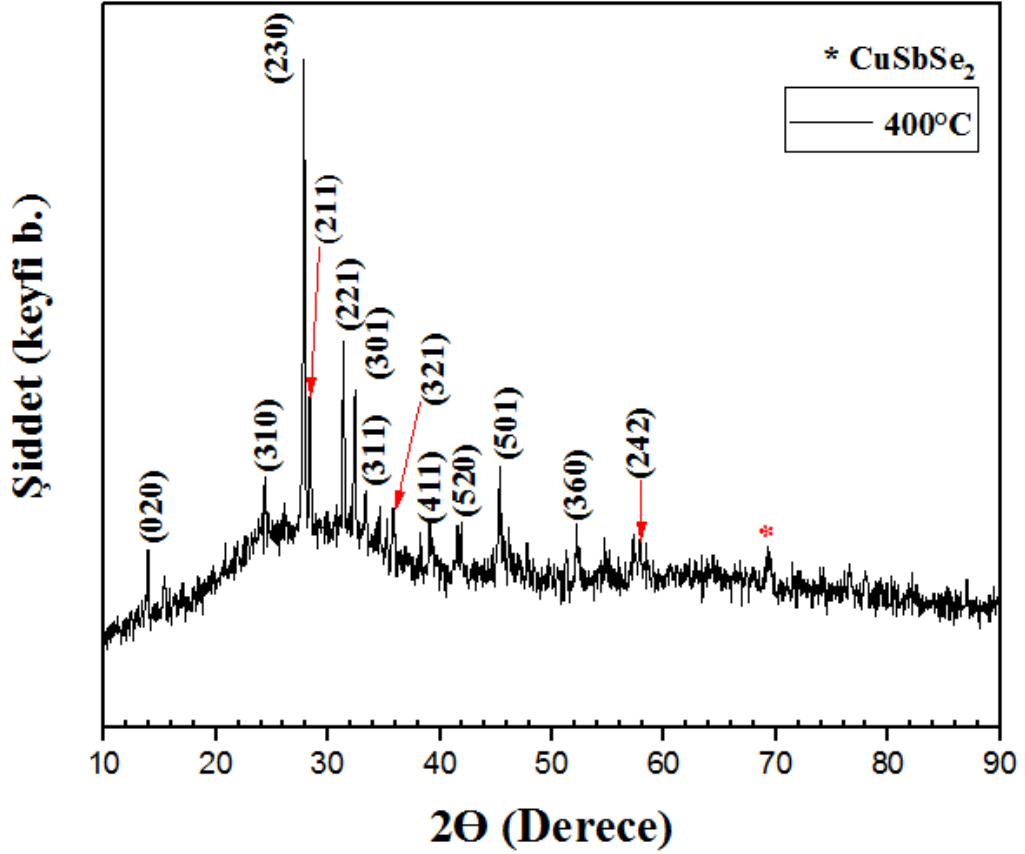
300°C’de tavllanmış filmlere ait XRD piklerinin 0,2° civarında bir kayma olduğu gözlemlenmiştir.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ’e ait (221) yönelimindeki ana pik  $2\theta = 31,35^\circ$ ’de en güçlü pik olarak belirlenmiştir (Şekil 4.4).  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ ’e ait gözlemlenen diğer yönelimler ise,  $2\theta = 15,40^\circ$ ’de (200),  $2\theta = 17,05^\circ$ ’de (120),  $2\theta = 24,35^\circ$ ’de (310),  $2\theta = 27,65^\circ$ ’de (230),  $2\theta = 28,40^\circ$ ’de (211),  $2\theta = 32,40^\circ$ ’de (301),  $2\theta = 34,30^\circ$ ’de (240),  $2\theta = 35,90^\circ$ ’de (321),  $2\theta = 39,05^\circ$ ’de (141),  $2\theta = 41,50^\circ$ ’de (250),  $2\theta = 41,90^\circ$ ’de (520) ve  $2\theta = 45,25^\circ$ ’de (501) yönelimleridir.  $\text{CuSbSe}_2$  fazına ait yönelimler ise “\*” işareti ile gösterilen  $2\theta = 52,15^\circ$ ’de (305),  $2\theta = 57,85^\circ$ ’de (401) ve  $2\theta = 69,40^\circ$ ’da (406)/(324) yönelimleridir (JCPDS: 01-075-0992).



Şekil 4.4. 300°C’de tavllanmış filmin X-ışını kırınım deseni.

Şekil 4.5’te görüldüğü gibi, 400 °C’de tavllanmış filmde  $2\theta = 27,85^\circ$ ’de (230) yöneliminin baskın hale geldiği gözlemlenmiştir. Kristal yönelimi, tavlama sonrası işlemler yoluyla değiştirilebilir [36]. 400 °C’de tavllanmış filmde gözlemlenen bu değişimin bir başka nedeni de filmdeki tanecik büyümesi (grain growth) olarak gösterilebilir. En yaygın mekanizmalardan biri tane büyümesidir. Polikristal malzemelerde, farklı yönelimlere sahip birden fazla küçük kristal alan veya tanecik vardır. Tavlama sırasında bazı taneler diğerlerinin aleyhine büyüyebilir. Daha büyük taneler birim hacim başına daha düşük yüzey enerjisine sahiptir, bu nedenle malzeme belirli tanelerin büyümesini destekleyerek toplam yüzey alanını en aza indirme eğilimindedir. Sonuç olarak, baskın tanelerin kristal yönelimleri daha belirgin hale gelebilir [37]. Şekil 4.18. (e)’de görüldüğü üzere 400 °C’de tavllanmış numunede tanecik boyutu çok yükselmiştir. Burada da tanecik büyümelerini desteklemek için enerji açısından daha kararlı hale geldiği değerlendirilmesi yapılmıştır.

Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>'e ait gözlemlenen diğer yönelimler ise,  $2\Theta=13,90^\circ$ 'de (020),  $2\Theta=24,30^\circ$ 'de (310),  $2\Theta=28,40^\circ$ 'de (211),  $2\Theta=31,35^\circ$ 'de (221),  $2\Theta=32,40^\circ$ 'de (301),  $2\Theta=33,35^\circ$ 'de (311),  $2\Theta=35,80^\circ$ 'de (321),  $2\Theta=39,05^\circ$ 'de (411),  $2\Theta=41,90^\circ$ 'de (520),  $2\Theta=45,30^\circ$ 'de (501),  $2\Theta=52,20^\circ$ 'de (360) ve  $2\Theta=57,90^\circ$ 'de (242) yönelimleridir.  $2\Theta=69,45^\circ$ 'de “\*” işareti ile gösterilen yönelim ise CuSbSe<sub>2</sub> fazına ait (406)/(324) yönelimidir.



Şekil 4.5. 400°C’de tavllanmış filmin X-ışını kırınım deseni

(310), (230), (211), (221), (301), (321), (520) ve (501) yönelimleri 200 °C, 300 °C ve 400°C’de tavllanmış numunelerde görüldü. Bu yönelimlerin piklerinin yarı yükseklikteki tam genişlik değerleri (FWHM) Tablo 4.1.’de verilmektedir. Bunun yanı sıra, (120), (240), (141) yönelimleri 200 °C ve 300 °C’de tavllanmış numunelerde var iken 400 °C’de tavllanmış numunede kaybolmuştur. Bu numunede de diğerlerinde görülmeyen (311), (411), (360), (242) yönelimleri ortaya çıkmıştır. Bu durum, yukarıda da belirtildiği gibi tavlama sonrası kristal yönelimlerinin değişimi ile açıklanabilir. Ek olarak, Şekil 4.3, 4.4 ve 4.5 filmlerin polikristal yapıda olduğunu göstermektedir.

Tablo 4.1. Tavlanmamış ve 200°C, 300°C ve 400°C’de tavlanmış filmlerde görülen yönelimlerin yarı yükseklikteki tam genişlik değerleri

| hkl   | FWHM ( $\beta$ ) [°] |       |       |
|-------|----------------------|-------|-------|
|       | 200°C                | 300°C | 400°C |
| (310) | 0,211                | 0,294 | 0,116 |
| (230) | 0,364                | 0,256 | 0,162 |
| (211) | 0,241                | 0,179 | 0,193 |
| (221) | 0,279                | 0,208 | 0,172 |
| (301) | 0,275                | 0,209 | 0,208 |
| (321) | 0,495                | 0,289 | 0,292 |
| (520) | 0,330                | 0,279 | 0,157 |
| (501) | 0,735                | 0,392 | 0,272 |

200 °C, 300 °C ve 400 °C’de tavlanmış filmlere ait kristal yapı parametreleri Eşitlik 3-2, 3-3, 3-4 ve 3-5 kullanılarak (221) yönelimi için hesaplanmış ve Tablo 4.2.’de verilmiştir.

Tablo 4.2. Tavlanmamış ve 200°C, 300°C ve 400°C’de tavlanmış Cu-katkılı Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>’ün yapısal parametreleri

| Numune                                     | hkl   | 2 $\Theta$ (°) | Tavlama Sıcaklığı | Kristal boyutu (D) | Dislokasyon Yoğunluğu ( $\delta$ ) | Kafes gerinimi (LS) |
|--------------------------------------------|-------|----------------|-------------------|--------------------|------------------------------------|---------------------|
|                                            |       | °              | °C                | nm                 | nm <sup>-2</sup>                   | -                   |
| Cu-katkılı Sb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> | (221) | 31,16          | 200°C             | 29,66              | 1,14E-03                           | 4,23E-03            |
|                                            |       |                | 300°C             | 40,09              | 6,22E-04                           | 3,08E-03            |
|                                            |       |                | 400°C             | 48,48              | 4,26E-04                           | 2,67E-03            |

Yapının ortorombik olarak örgü parametreleri hesaplanmış olup, farklı sıcaklıklarda tavlama uygulanmış filmlere ait parametreler Tablo 4.3.’te verilmiştir. 300°C ve 400°C’de tavlanmış numunelerde örgü parametrelerinin literatür ile farkı yüzde 1’den daha azdır [38]. Elde edilen sonucun literatürle oldukça uyumlu olduğu ortadadır.

Tablo 4.3. Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 'ün örgü parametreleri

| Örgü Parametresi | Literatür (Å) [38] | Bu çalışmada hesaplanan (Å) |       |       |
|------------------|--------------------|-----------------------------|-------|-------|
|                  |                    | 200°C                       | 300°C | 400°C |
| <b>a</b>         | 11,633             | 11,57                       | 11,6  | 11,65 |
| <b>b</b>         | 11,780             | 11,64                       | 11,75 | 11,89 |
| <b>c</b>         | 3,985              | 3,84                        | 4,02  | 4,00  |

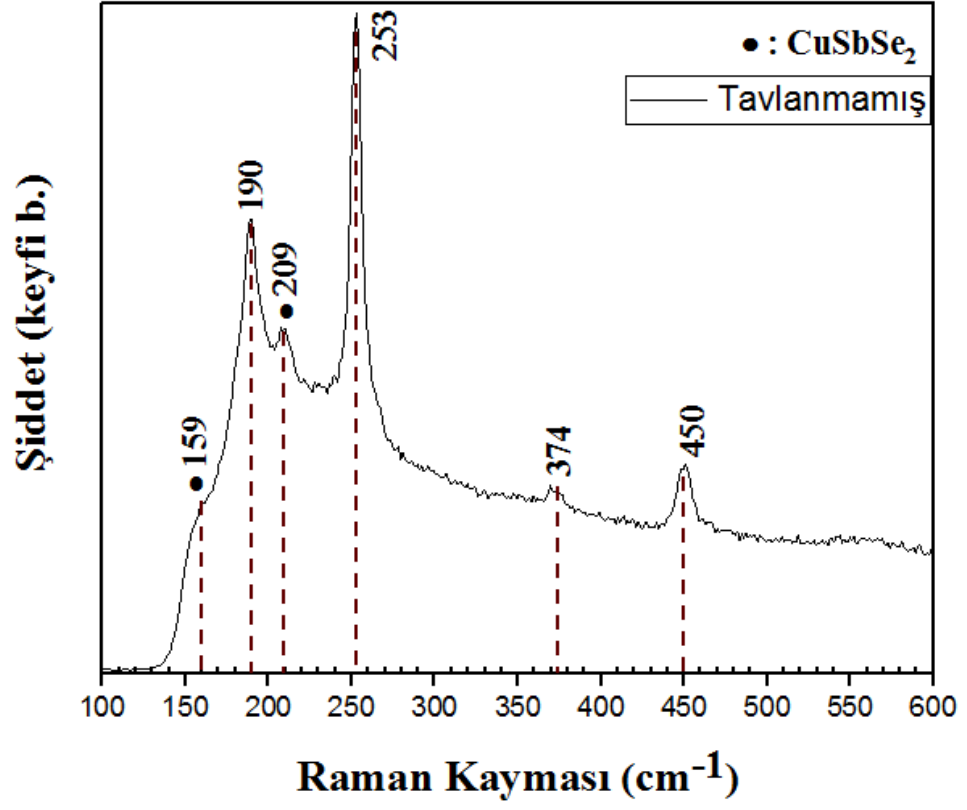
#### 4.2. Raman Ölçüm Sonuçları

Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ince filmlerine ait fazları, doğrulamak için Raman spektroskopisi ölçümleri yapıldı. Raman spektrumunda gözlemlenen keskin pikler, ince filmlerin sahip olduğu polikristal yapısına işaretir [39].

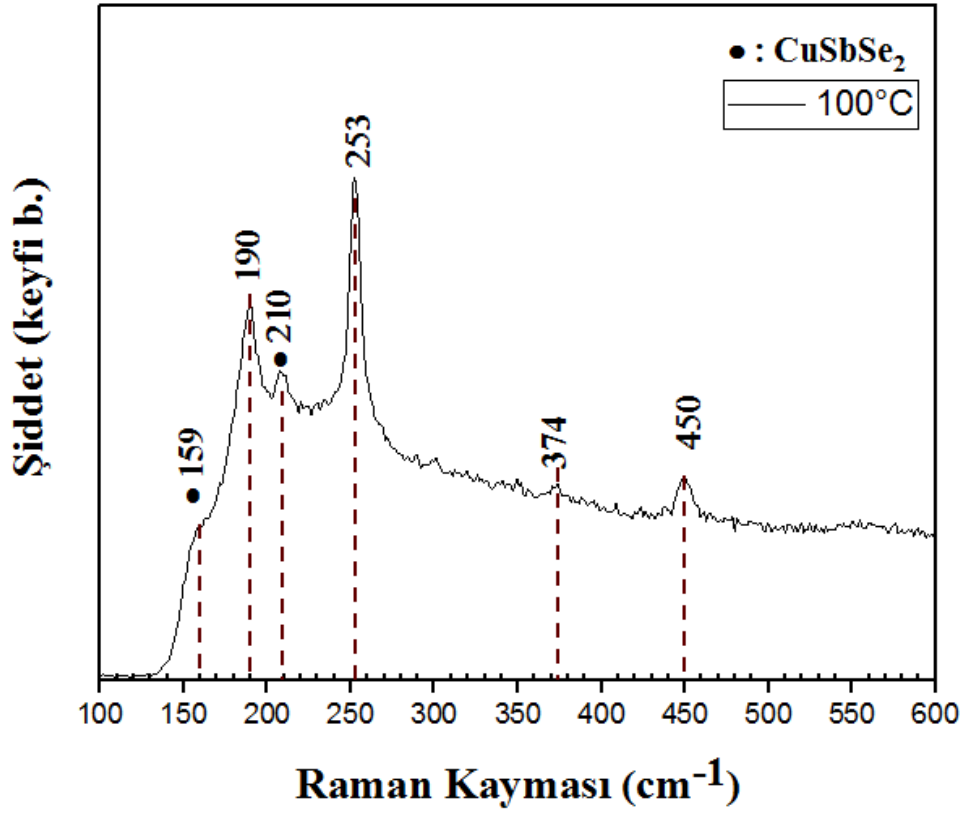
$\text{Sb}_2\text{Se}_3$  spektrumu, genellikle yaklaşık  $190\text{ cm}^{-1}$ 'de yoğun bir tepe noktası ( $A_g$  titreşim modu) ile karakterize edilir. Yaklaşık  $210\text{ cm}^{-1}$ 'de görülen yoğun tepe noktası ise yapıdaki  $\text{CuSbSe}_2$ 'nin varlığını gösterir [40].

Farklı tavlama sıcaklıklarına maruz kalmış numunelerde  $190\text{ cm}^{-1}$ 'de ( $A_g$  titreşim modu) görülen pik Se–Sb–Se bağları sonucudur. Diğer Raman modunda,  $252\text{ cm}^{-1}$ 'de gözlemlenen pik ise  $\text{Se}_2\text{Sb–SbSe}_2$  yapıları arasındaki bağlardan dolayıdır ve  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  fazına karşılık gelir.  $159\text{ cm}^{-1}$  ve  $209\text{ cm}^{-1}$  civarında ( $A_g$  modu) görülen düşük yoğunluklu pik ise  $\text{CuSbSe}_2$  ikincil fazına karşılık gelir [41].  $374\text{ cm}^{-1}$  ve  $450\text{ cm}^{-1}$  civarında görülen pikler de  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  fazına karşılık gelmektedir [42].

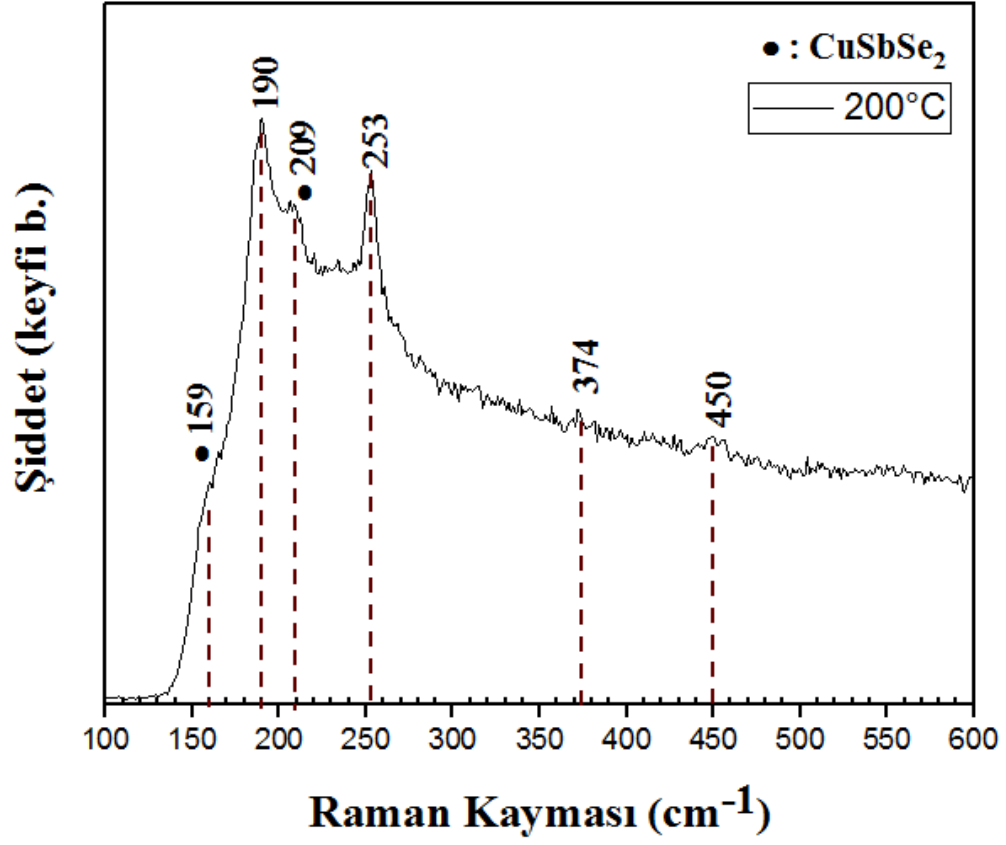
Tavlammamış numune ve  $100\text{ °C}$  de tavlammış numunede  $252\text{ cm}^{-1}$  civarındaki pik baskın iken (Şekil 4.6., Şekil 4.7.),  $200\text{ °C}$  ve  $300\text{ °C}$ 'de tavlammış numunelerde  $252\text{ cm}^{-1}$  ve  $190\text{ cm}^{-1}$  piklerinin birbirine yakın şiddette olduğu görülmüştür (Şekil 4.8. - Şekil 4.9.).



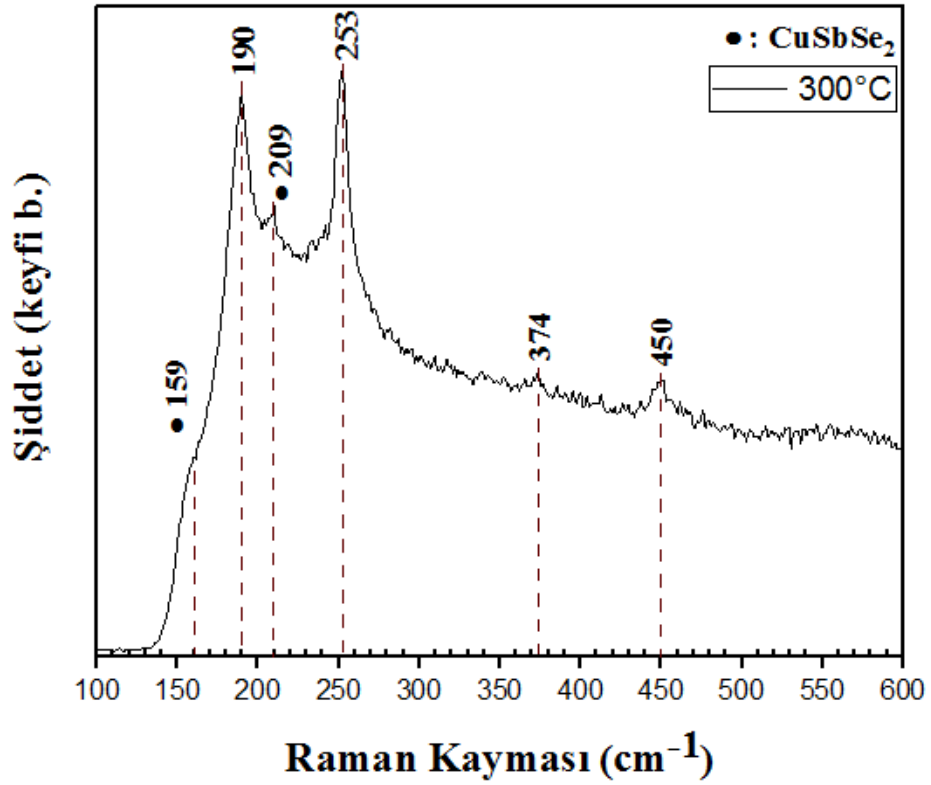
Şekil 4.6. Tavlanmamış filmin Raman kayması spektrumu



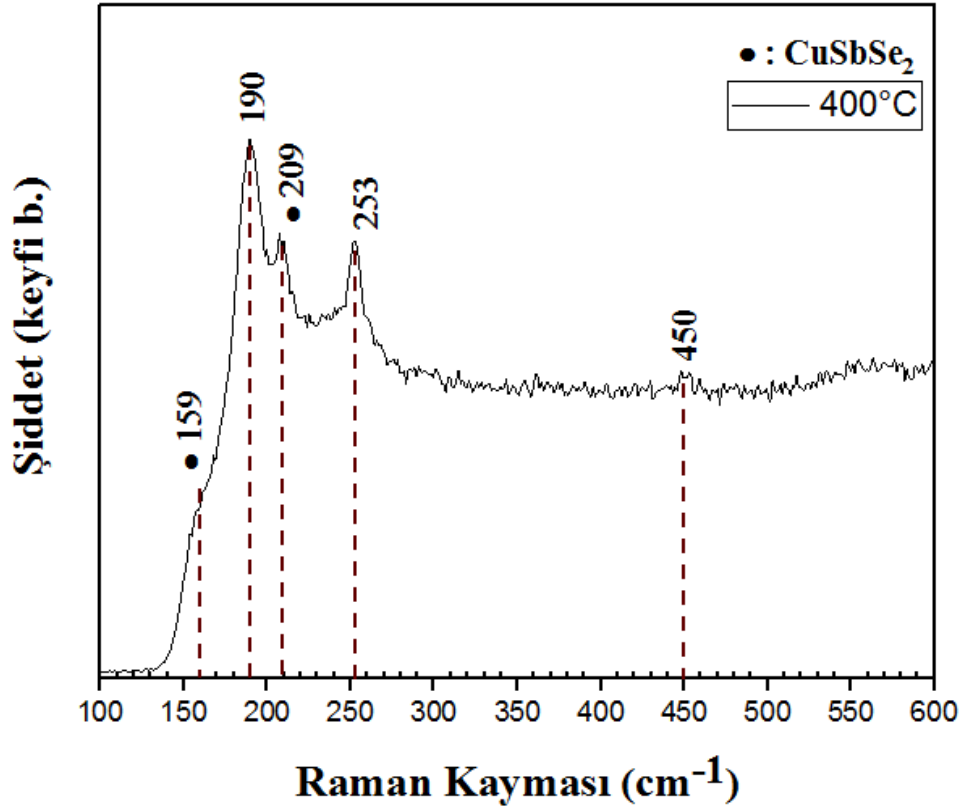
Şekil 4.7.  $100^\circ\text{C}$ 'de tavlanmış filmin Raman kayması spektrumu



Şekil 4.8. 200°C’de tavllanmış filmin Raman kayması spektrumu



Şekil 4.9. 300°C’de tavllanmış filmin Raman kayması spektrumu

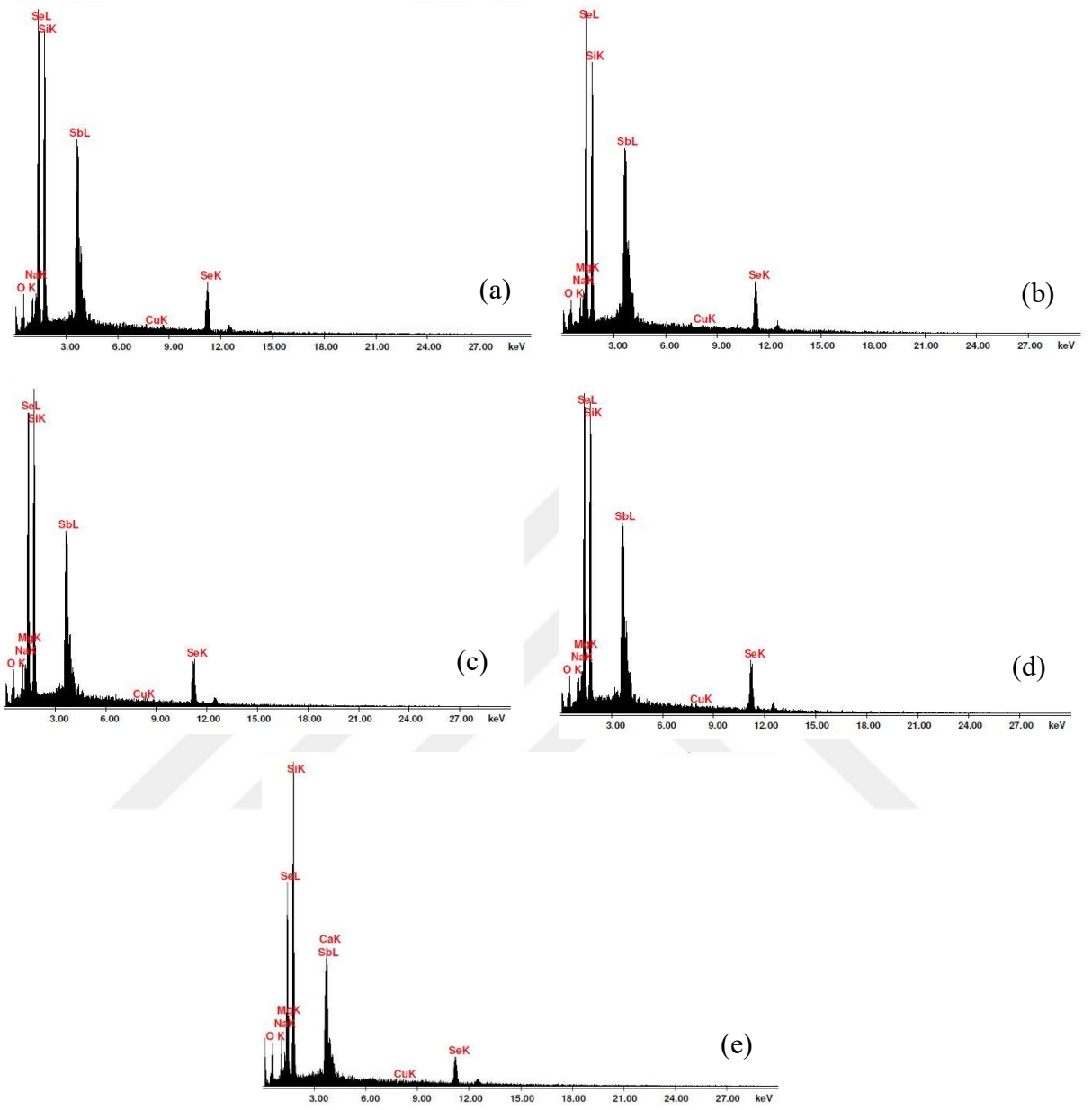


Şekil 4.10. 400°C’de tavllanmış filmin Raman kayması spektrumu

Tavlama sıcaklığı 400°C olan numunede ise 190 cm<sup>-1</sup> civarındaki ana pik diğer piklere baskın hale gelmiştir (Şekil 4.10.). XRD sonuçları ile uyumluluk gösterecek şekilde baskın olarak Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> görülmek ile birlikte CuSbSe<sub>2</sub> fazına da rastlanmıştır. Bu sonuç XRD sonuçları ve SEM görüntüleri ile birlikte değerlendirildiğinde tavlamanın filmin kristal yönelimini değiştirdiği ve filmdeki tanecik boyutundaki büyümeye etkisinin olduğunu göstermektedir.

#### 4.3. EDX Ölçüm Sonuçları

Tavllanmış ve tavlınmamış filmlerin içerdiği elementleri ve oranlarını belirlemek için Enerji dağılımlı X-ışını (EDX) analizli yapılmıştır. Bu filmlere ait EDX spektrumları Şekil 4.11.’de verilmiştir. Filmler cam üzerine üretildiği için spektrumda camın yapısında bulunan Si, Mg, O ve Na oranları da gözükmemektedir. Elde edilen analizlerde bu oranlar atılarak filmlerdeki Cu, Sb ve Se oranları Tablo 4.4’te verilmiştir. 30 kV gerilimde elde edilen sonuçlara göre filmlerin Se açısından fakir Sb açısından zengin bir yapıda olduğu ortaya çıkmaktadır.



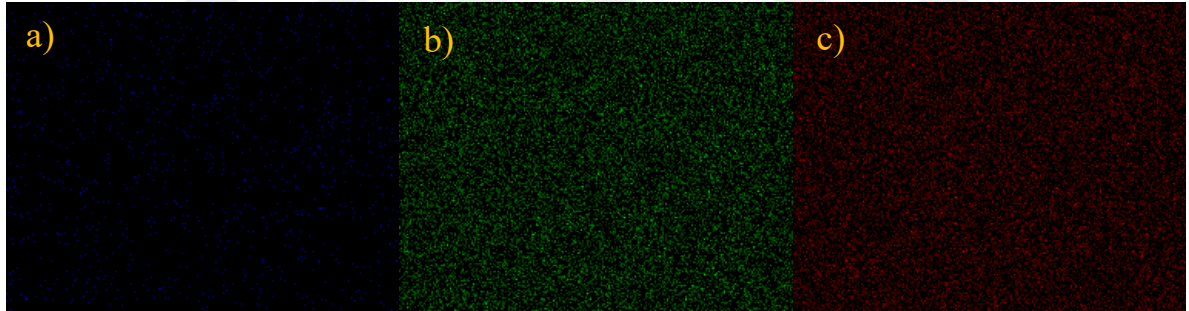
Şekil 4.11. Tavlanmamış (a), 100°C’de tavlanmış (b), 200°C’de tavlanmış (c), 300°C’de tavlanmış (d) ve 400°C’de tavlanmış (e) filmlerin EDX spektrumları

Tablo 4.4. Tavlanmamış ve 100-200-300-400°C’de tavlanmış Cu-katkılı Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> ince filmlerine ait EDX sonuçları

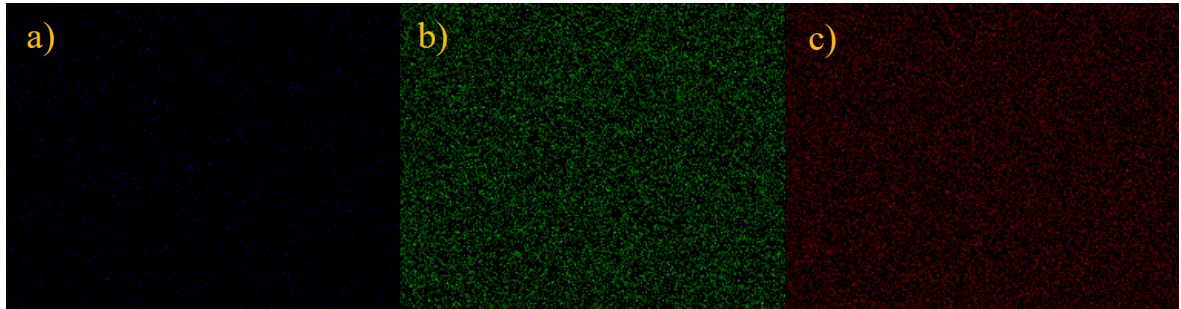
|                    | Elemente Göre Atomik yüzde(%) |       |       | Elemente Göre Ağırlık yüzde (%) |       |       |
|--------------------|-------------------------------|-------|-------|---------------------------------|-------|-------|
|                    | Cu                            | Sb    | Se    | Cu                              | Sb    | Se    |
| <b>Tavlanmamış</b> | 1,14                          | 61,06 | 37,8  | 0,69                            | 70,86 | 28,45 |
| <b>100°C</b>       | 0,80                          | 60,78 | 38,43 | 0,48                            | 70,58 | 28,94 |
| <b>200°C</b>       | 1,08                          | 61,31 | 37,61 | 0,65                            | 71,08 | 28,27 |
| <b>300°C</b>       | 0,83                          | 60,18 | 38,99 | 0,50                            | 70,06 | 29,44 |
| <b>400°C</b>       | 2,30                          | 60,74 | 36,96 | 1,40                            | 70,70 | 27,90 |

Ek olarak, filmler içerisinde Cu, Sb ve Se elementlerinin film içeriğinde nasıl dağıldığını ve filmlerin morfolojisini daha detaylı incelemek için filmlere EDX haritalandırılması yapılmıştır.

Tavlanmamış, 100°C’de tavlanmış, 200°C’de tavlanmış, 300°C’de tavlanmış ve 400°C’de tavlanmış filmlere ait EDX haritaları sırasıyla Şekil 4.12., 4.13., 4.14., 4.15. ve 4.16.’da verilmiştir.

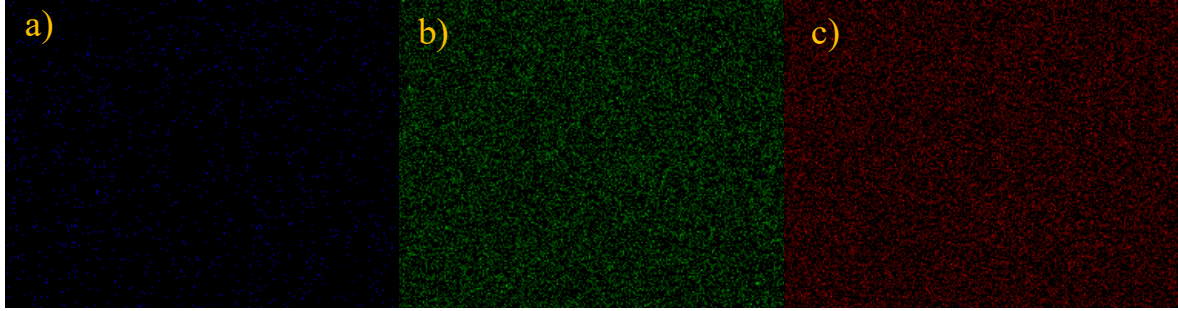


Şekil 4.12. Tavlanmamış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki (a) Cu (mavi), (b) Sb (yeşil) ve (c) Se (bordo) dağılımları.

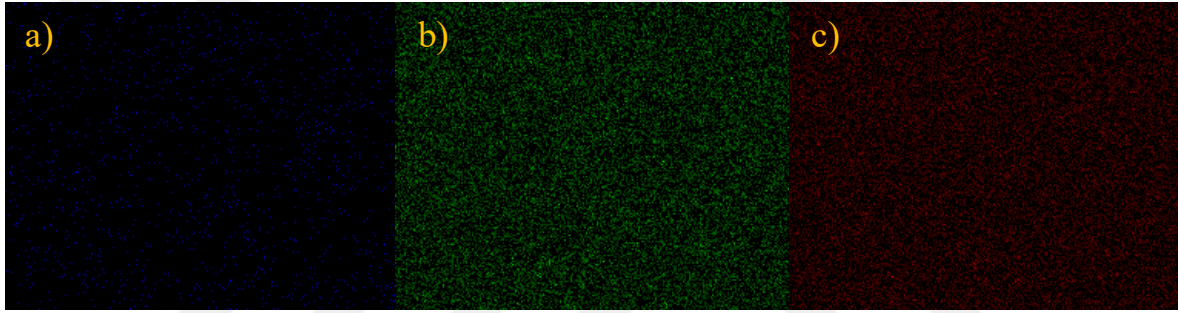


Şekil 4.13. 100°C’de tavlanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki (a) Cu (mavi),

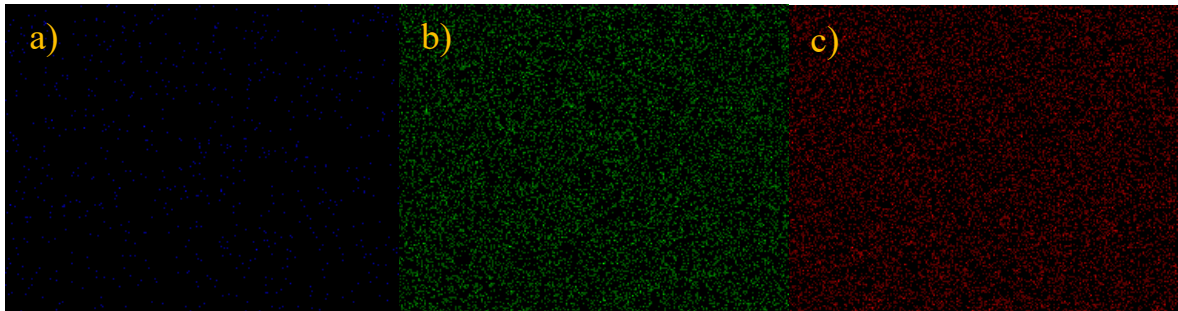
(b) Sb (yeşil) ve (c) Se (bordo) dağılımları.



Şekil 4.14. 200°C'de tavllanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki (a) Cu (mavi), (b) Sb (yeşil) ve (c) Se (bordo) dağılımları



Şekil 4.15. 300°C'de tavllanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki (a) Cu (mavi), (b) Sb (yeşil) ve (c) Se (bordo) dağılımları.



Şekil 4.16. 400°C'de tavllanmış filme ait EDX haritası; Film yüzeyindeki (b) Sb (yeşil) ve (c) Se (bordo) dağılımları.

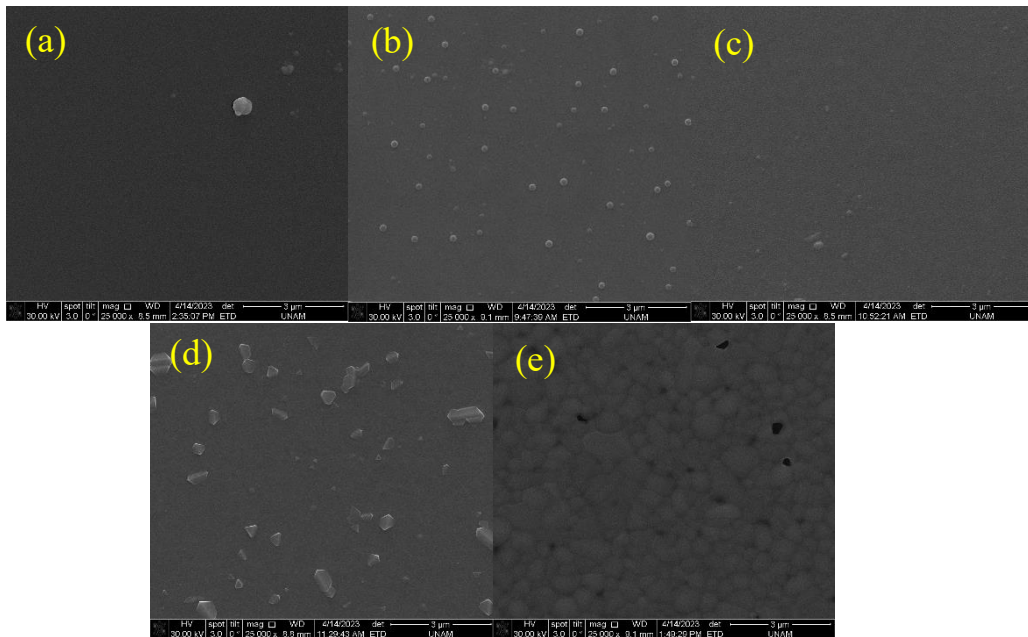
Şekil 4.12., 4.13., 4.14., 4.15. ve 4.16.'dan da görüleceği üzere, filmlerde bahsi geçen elementlerin homojen bir şekilde dağıldığı ve Cu dağılımının, Sb ve Se dağılımına oranla oldukça zayıf olduğu görülmektedir. Tablo 4.3. ve bahse geçen haritalandırmalar da göz önünde bulundurulduğunda filmlerin Sb açısından zengin ve Se açısından zayıf bir

kompozisyona sahip olduğu gör÷lmektedir.

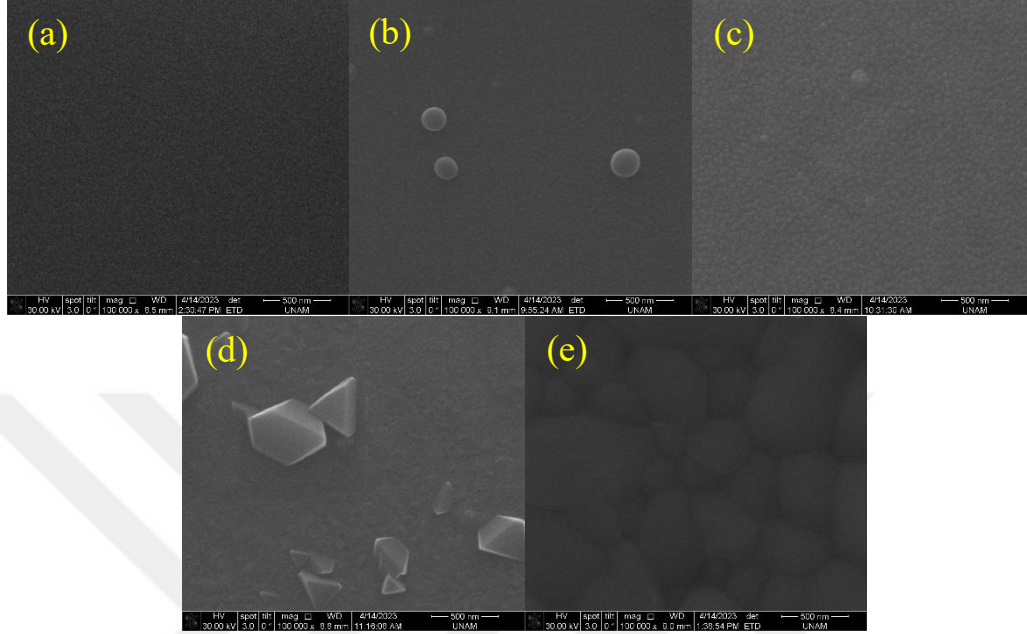
Deneyssel olarak Se zayıf bir kompozisyon gör÷lmesinin sebebinin Goyal ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada da belirttiği ve birçok farklı grup tarafından da sıklıkla rapor edinilen, yüksek buhar basıncı olduğu değeriendirildi [43].

#### 4.4. SEM Ölçüm Sonuçları

Filmlerin x25k ve x100k büyütmede elde edilen SEM yüzey görüntüleri, Şekil 4.17. ve Şekil 4.18.'te verilmiştir. Tavlama ile birlikte tanecik boyutunda artma gözlemlenmiştir. Tanecik büyümesi (grain growth), bir malzeme tavlama işlemine tabi tutulduğunda ortaya çıkan bir olgudur; bu işlem malzemenin yüksek bir sıcaklığa ısıtılmasını ve ardından yavaşça soğutulmasını içerir. Bu işlem sırasında, malzeme içindeki tek tek tanelerin boyutu artarak mikro yapıda değışikliklere yol açabilir. 400 °C'de tavlanan filmde tanecik büyümesi oldukça açık bir şekilde gör÷lmektedir (Şekil 4.18.). Tavlama işlemi sırasında, filmin yüzeyi ve ara yüzeyleri enerji minimizasyonu yaşayabilir. Bu, tanelerin genel yüzey ve ara yüzey enerjisini azaltacak şekilde büyümesine ve kendilerini yönlendirmesine yol açabilir. Bazı kristalografik yönelimler enerji açısından daha kararlı olabilir, bu da büyümelerini ve hizalanmalarını teşvik eder [44] 400°C'de tavllanmış filme ait XRD ve Raman ölçüm sonuçları bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.17. Tavlanmamış (a), 100°C’de tavlanmış (b), 200°C’de tavlanmış (c), 300°C’de tavlanmış (d), 400°C’de tavlanmış (e) filmlerin x25k büyütmede çekilmiş SEM yüzey görüntüleri



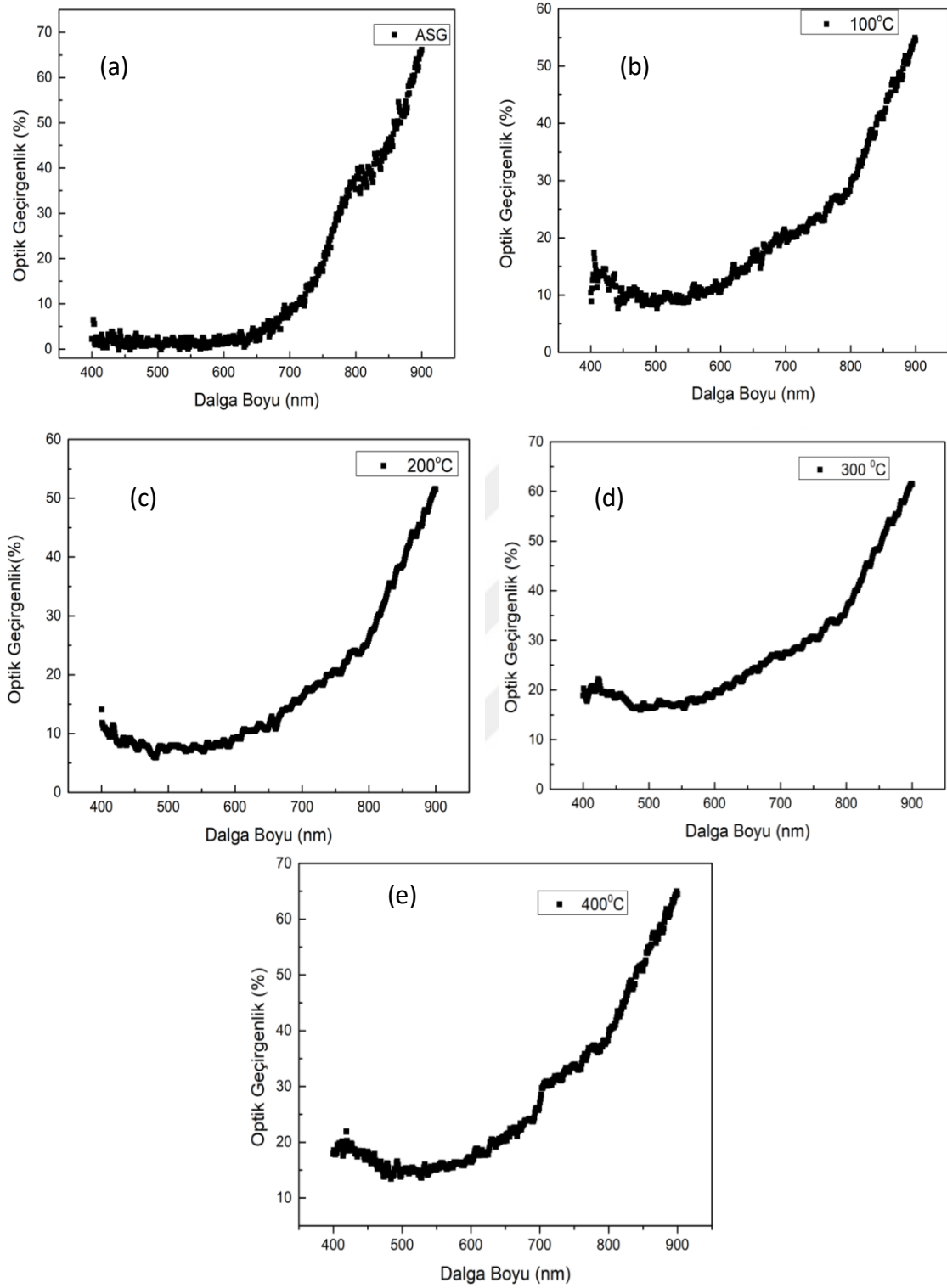
Şekil 4.18. Tavlanmamış (a), 100 °C’de tavlanmış (b), 200 °C’de tavlanmış (c), 300 °C’de tavlanmış (d), 400 °C’de tavlanmış (e) filmlerin x100k büyütmede çekilmiş SEM yüzey görüntüleri

#### 4.5. UV-Vis Ölçüm Sonuçları

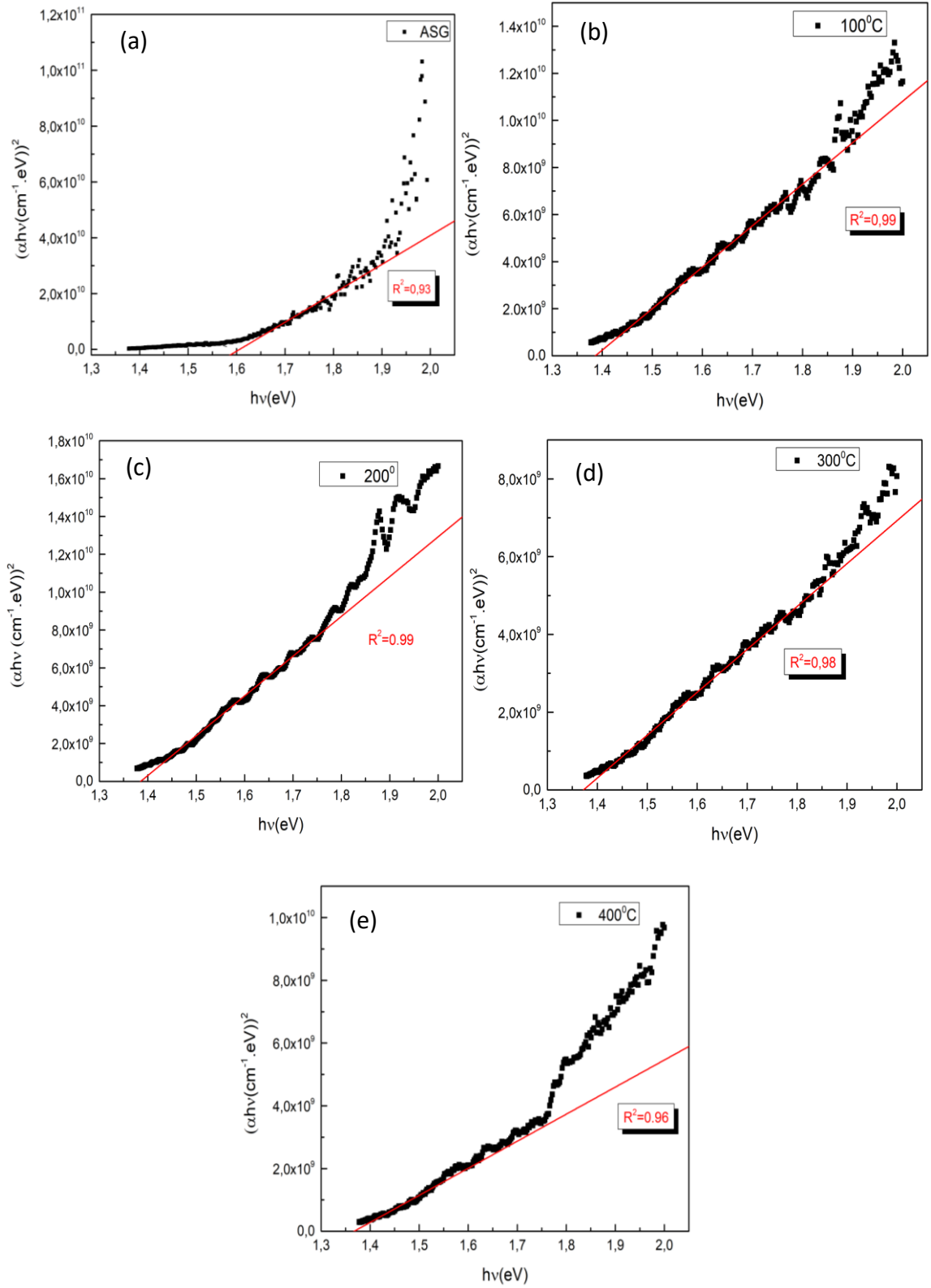
Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ince filmlerinin optik geçirgenlik ölçümleri görünür bölge göz önünde bulundurularak 400-900 nm arasında yapılmıştır. Elde edilen sonuçlar Şekil 4.19’da verilmiştir. Şekil 4.19’dan da görüldüğü gibi filmler görünür bölgede (~400-700 nm) düşük optik geçirgenliğe sahiptir. Üretilen ince filmlerin güneş hücresinde soğurucu tabaka olarak görev alacağı göz önünde bulundurulduğunda filmlerin görünür bölgede düşük geçirgenliğe ve dolayısıyla yüksek soğurmaya sahip oluşu bu filmin iyi bir soğurucu tabaka adayı olduğunu desteklemektedir. Eşitlik (3.8) kullanılarak filmlerin soğurma katsayılarının  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  mertebelerinde olduğu hesaplandı. Eşitlik (3.7) (Tauc plot) göz önünde bulundurulduğunda  $n=2$  alınarak filmlerin direk enerji bant aralıkları hesaplanmıştır. Bu hesaplama için filmlere ait  $h\nu$ ’ye bağlı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri çizilmiştir ve Şekil 4.20’de verilmiştir. Bu grafiklerin lineerleşmeye başladığı lineer bölgenin x-eksenini kestiği nokta

enerji band aralığını vermektedir. Şekil 4.20’den de görüldüğü üzere; tavlama sıcaklığı 100 °C, 200 °C, 300 °C ve 400 °C’de tavlama işlemi yapılan filmler için sırasıyla 1,58 eV, 1,39 eV, 1,39 eV, 1,38 eV, 1,37 eV olarak hesaplanmıştır. Stokiyometrik Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>’ün doğrudan enerji band aralığı ise literatürde Wang ve arkadaşları tarafından 1,0 eV - 1,3 eV civarında rapor edilmiştir [45]. Abouabassi ve arkadaşları tarafından farklı Sb-zengin ve Se-zengin Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> numuneleri için band aralığı değerleri 1,8 eV ile 0,9 eV arasında doğrudan band aralığı olarak bulunmuştur [46]. Literatürde Cu katkılı Sb zengin Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> için herhangi bir çalışma bulunamamıştır.

Şekil 4.20’den görüldüğü gibi, tavlama sıcaklığındaki artış ile birlikte filmlerin enerji band aralığında bir azalma olmuştur. Bu durum şöyle açıklanabilir; tavlama işlemi sırasında, kristal kafesteki kusurlar ve safsızlıklar hareketli hale gelebilir ve enerjik olarak daha az elverişli konfigürasyonlar oluşturmak için göç edebilir veya hatta malzemeyi terk edebilir. Kusurlardaki bu azalma, band aralığını azaltarak daha mükemmel bir kristal yapıya yol açabilir. Filmler için elde edilen XRD, Raman ve SEM sonuçları göz önünde bulundurulduğunda tavlama ile birlikte kristal yapıda ve tanecik boyutunda iyileşme olduğu gözlemlenmiştir ve elde edilen bu sonucu desteklemektedir.



Şekil 4.19. (a) Tavlanmamış numunenin, (b) 100°C’de tavlanmış numunenin, (c) 200°C’de tavlanmış numunenin, (d) 300°C’de tavlanmış numunenin, (e) 400°C’de tavlanmış numulere ait optik geçirgenlik ölçümleri



Şekil 4.20. (a) Tavlanmamış numunenin, (b) 100 °C’de tavlanmış numunenin, (c) 200°C’de tavlanmış numunenin, (d) 300°C’de tavlanmış numunenin, (e) 400°C’de tavlanmış filmlere ait  $h\nu$ ’ye bağlı  $(\alpha h\nu)^2$  grafikleri

## 5. SONUÇ

Bu çalışma, Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ince filmlerin kaplanmasını ve kaplanan bu ince filmlerin yapısal, morfolojik ve optik özelliklerini incelemeyi amaçlamaktadır. Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  elektron demeti buharlaştırma ve ısı buharlaştırma yöntemi ile eş zamanlı olarak büyütülmüştür. Büyütülen ince filmlerin kristalizesinin artırılması için filmler tavlansmıştır. Bu tavlama işleminin de ince film üzerindeki fiziksel etkisinin belirlenebilmesi için  $100^\circ\text{C}$ ,  $200^\circ\text{C}$ ,  $300^\circ\text{C}$  ve  $400^\circ\text{C}$ 'de azot gazı ortamında 30 dakika tavlansmıştır. Bir numune de tavlansmamış olarak ince filmin büyütüldüğü üzere bırakılmıştır.

XRD ölçümünde, tavlansmamış ve  $100^\circ\text{C}$ 'de tavlansmış numune de amorf yapı görölmek ile  $200^\circ\text{C}$ 'den itibaren  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 'e ait kristal yapı belirgin bir şekilde kendisini göstermiştir.  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 'ün,  $31,16^\circ$ 'deki ana piki olan (221) yönelimi  $200^\circ\text{C}$  ve  $300^\circ\text{C}$ 'de tavlansmış numunelerde ana pik olarak gözlemlenmiştir.  $400^\circ\text{C}$ 'de tavlansmış numune de ise (230) yönelimi (221) yönelimine baskın çıkmış bunun SEM'de gördüğümüz büyük tanecik yapısı ile değerlendirdiğimizde, tanecik yapısını büyütebilmek adına enerji minimizasyonu yaptığı sonucuna varılmıştır. Örgü parametreleri hesabı da literatür ile birebir uyum sağlamış, yapının ortorombik olduğunu göstermiştir.

Raman ölçümleri de literatür ile örtüşerek  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$ 'ün ana piki olan  $190\text{ cm}^{-1}$  ve diğer  $252\text{ cm}^{-1}$ ,  $374\text{ cm}^{-1}$  ve  $450\text{ cm}^{-1}$  piklerini sağlamıştır. XRD ölçümleri ile uyumluluk göstererek yapıda oluşmuş ikincil faz olan  $\text{CuSbSe}_2$  fazının  $159\text{ cm}^{-1}$  ve  $209\text{ cm}^{-1}$  civarındaki titreşim modları da görölmüştür.

EDX ölçümlerinin sonucunda  $400^\circ\text{C}$ 'de tavlansmış ince film numunedeki kristal yapının elementlerin atomik oranlarının; Cu: %2,30, Sb: %60,74, Se: %36,96 olarak görölmüştür. Filmlerin Sb açısından zengin Se açısından fakir bir kompozisyona sahip olduğu, stokiometrik değerden saptığı belirlenmiştir. Bu sapmanın yüksek buhar basıncına bağlı Se atomunun uçuculuğundan ötürü alttaş üzerine birikemesinden kaynaklandığı değerlendirilmiştir.

SEM görüntülerinde tavlama sıcaklığının artması ile kristal yapının daha belirgin ortaya çıktığı görölmüştür. Özellikle  $400^\circ\text{C}$ 'de tavlansmış numunedeki tanecik büyüklüğünün diğer numunelere göre belirgin olarak büyüdüğü görölmüştür.

UV-Vis ölçümlerinde tüm numuneler için soğurma katsayısının  $10^4\text{ cm}^{-1}$  mertebelerinde olduğu görölmüştür. Bu da Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  ince filmlerin foltovoltaik amaç ile

kullanılması için uygun olduğunu göstermiştir. Tavlanmamış numune, 100°C, 200°C, 300°C ve 400°C’de tavlanmış numuneler için doğrudan enerji bant aralığı sırasıyla 1,58 eV, 1,39 eV, 1,39 eV, 1,38 eV, 1,37 eV olarak gözlemlenmiştir. Bu durumun Cu katkılama ve Sb zengin yapıdan kaynaklı bant aralığının büyüdüğü değerlendirilmesi yapılmıştır.

Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$   $10^4 \text{ cm}^{-1}$  soğurma katsayısı ve uygun sınırlar içerisinde sayılabilecek doğrudan enerji bant aralığı, 400°C’de büyütülmüş tanecik yapısı ile fotovoltaik alanda kullanılmasının uygun olduğu görülmüştür. Bilgimiz dahilinde, literatürde, Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  filmler üzerine yalnızca Spaggiari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma mevcuttur. Bu çalışmada, Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  filmler, düşük sıcaklık atmalı elektron biriktirme (low-temperature pulsed electron deposition (LT-PED)) yöntemi ile büyütülmüştür. Yapılan çalışmada, filmlerin yapısal, morfolojik ve elektriksel karakterizasyonları yapılmak ile birlikte  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  filmlerin Cu ile katkılanması sonucu, bu filmler kullanılarak üretilen güneş hücrelerinin  $V_{OC}$  değerlerinde literatürde daha önce rapor edilen değerlere kıyasla dikkate değer bir artış görüldüğü rapor edilmiştir. Bu tez çalışmasında, Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  filmleri, Spaggiari ve arkadaşları tarafından yapılan çalışma kullanılan teknikten farklı bir teknik olan elektron demeti buharlaştırma ve ısı buharlaştırma yöntemi ile eş zamanlı olarak büyütülmüştür. Ayrıca, çalışmamızda, soğurucu malzemeler için büyük önem arz eden optik özellikler de incelenmiştir. Dolayısıyla, yapılan tez çalışması, Cu-katkılı  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  filmlerinin geliştirilmesi ve karakterizasyonları kapsamında, kullanmış olduğu farklı teknik ve elde edilen sonuçlar ile literatüre büyük katkı sağlayacaktır.

## KAYNAKLAR

- [1] “Energy use per person, 2021”, Our World in Data,  
<https://ourworldindata.org/grapher/per-capita-energy-use>, (Erişim Tarihi: 02.09.2023)
- [2] Hannah Ritchie and Max Roser “Energy Production and Consumption”, Our World in Data, <https://ourworldindata.org/energy-production-consumption> , (Erişim Tarihi: 02.09.2023)
- [3] “Graphic: The relentless rise of carbon dioxide”, Global Climate Change,  
[https://climate.nasa.gov/climate\\_resources/24/graphic-the-relentless-rise-of-carbon-dioxide/](https://climate.nasa.gov/climate_resources/24/graphic-the-relentless-rise-of-carbon-dioxide/), (Erişim Tarihi: 02.09.2023)
- [4] Global Monitoring Laboratory, [https://gml.noaa.gov/webdata/ccgg/trends/co2/co2\\_annmean\\_mlo.txt](https://gml.noaa.gov/webdata/ccgg/trends/co2/co2_annmean_mlo.txt) , (Erişim Tarihi: 02.09.2023)
- [5] “Intergovernmental Panel on Climate Change 2021 The Physical Science Basis Summary for Policymakers”, pp.5, 2021
- [6] United Nations, Paris Agreement, FCCC/CP/2015/10/Add.1, Article 2(a), pp.22
- [7] U.S Department of Energy, “Top 6 Things You Didn't Know About Solar Energy”,  
<https://www.energy.gov/articles/top-6-things-you-didnt-know-about-solar-energy> , (Erişim Tarihi: 02.09.2023)
- [8] K. Yoshikawa et. al, “Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%” , *Nature Energy*, vol. 2, no. 17032, pp. 1, Mar. 2017, DOI: 10.1038/nenergy.2017.32.
- [9] “Photovoltaic Research”, National Renewable Energy Laboratory,  
<https://www.nrel.gov/pv/interactive-cell-efficiency.html>, (Erişim Tarihi: 02.09.2023)
- [10] P.Jackson et al., “Effects of heavy alkali elements in Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> solar cells with efficiencies up to 22.6 %.” *Phys.Stat. Solidi RRL*, vol. 10, no. 8, pp.583–586, Jul.2016, DOI: 10.1002/pssr.201600199
- [11] W. Wang et al., “Device Characteristics of CZTSSe Thin-Film Solar Cells with 12.6% Efficiency” *Adv. Energy Mater.*, vol.4, no. 1301465, pp.1-5, 2014, DOI:10.1002/aenm.201301465.
- [12] E. Peccerillo and K. Durose, “Copper–antimony and copper–bismuth chalcogenides, Research opportunities and review for solar photovoltaics” *MRS Energy & Sustainability*, vol.5, no.13.,pp.1-50, Mar.2018, DOI:10.1557/mre.2018.10

- [13] C. Kittel, “Yarıiletken Kristaller”, *Katıhal Fiziğine Giriş*, 8. baskı, Ankara, Palme Yayınları, 2014, ch.8, pp.187
- [14] M. Grundmann, “Crystals”, *The Physics of Semiconductors*, 3rd.ed., Germany, 2015, ch.3, pp.42,
- [15] C. Kittel, “Kristalin Yapısı”, *Katıhal Fiziğine Giriş*, 8. baskı, Ankara, Palme Yayınları, 2014, ch.1, pp.9
- [16] İ. Ay, “Maddenin Elektriksel Özellikleri”, *Fotovoltaik Enerji sistemlerinin Temelleri*, Ankara, Nobel, 2020, ch.2, pp.35
- [17] National Council of Educational Research and Training, “Semiconductor Electronics: Materials, Devices and Simple Circuits”, *Physics*, 2022, New Delhi, ch.14, pp.325.
- [18] B. Streetman and S. Banerjee, “Energy Bands and Charge Carriers in Semiconductors”, *Solid State Electronic Devices*, 6th ed., New Delhi, 2009, ch.3, pp.81-85
- [19] S. M. Sze, “P-N junctions”, *Semiconductor Devices: Physics and Technology*, Wiley, 2nd ed., Taiwan, 2001, ch.4, pp.84-85
- [20] M. El-Ahmar et al., “Mathematical modeling of Photovoltaic module and evaluate the effect of varoius paramenters on its performance”, Eighteenth International Middle East Power Systems Conference (MEPCON), pp. 741-746, 2016, DOI:10.1109/MEPCON.2016.7836976
- [21] E. Peccerillo and K. Durose, “Copper–antimony and copper–bismuth chalcogenides, Research opportunities and review for solar photovoltaics” *MRS Energy & Sustainability*, vol.5, no.13.,pp.39, Mar.2018, DOI:10.1557/mre.2018.10
- [22] S.Sönmezoğlu ve ark., “İnce film üretim teknikleri” *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, vol.28, no.5, pp.389-401, Eyl.2012
- [23] S.Alamria et.al., “Preparation and characterization of  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  thin films with various compositions deposited by a dual thermal evaporation technique” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 870, no. 159392, Feb. 2021, , DOI: 10.1016/j.jallcom.2021.159392
- [24] N.Maiti et al., “An evaporation system for film deposition using electron beam sources” *Journal of Physics: Conference Series*, vol.114, no. 012049, May.2008, DOI: 10.1088/1742-6596/114/1/012049
- [25] P.L.Bernardo and H.S.de Amorim, “Neutron Diffraction: A tool for the Magnetic Properties”, *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 2018, ch.1, pp.10,

- [26] Z.E.Erkmen, “X-Işınları Fiziği ve Difraksiyon Prensipleri” *Modern Fizik Takviyeli Malzeme Karakterizasyonu ve Temel İlkeleri*, 2.baskı, Ankara, Nobel, 2019, ch.3, pp.61
- [27] W.B.White, “Raman Spectroscopy” *Encyclopedia Of Materials Characterization*, C. R.Brundle, C.A. Evans, Jr.S.Wilson, Greenwich, 1992, ch.8, pp.428-430
- [28] Z.E.Erkmen, “Elektron Mikroskopunu Destekleyici Analiz Yöntemleri” *Modern Fizik Takviyeli Malzeme Karakterizasyonu ve Temel İlkeleri*, 2.baskı, Ankara, Nobel, 2019, ch.8, pp.155-156
- [29] Y. Javed et al., “Spectroscopic Techniques Available in TEM” *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 2018, ch.5, pp.195-197, DOI: 10.1007/978-3-319-92955-2
- [30] K. Akhtar et al., “Scanning Electron Microscope (SEM)” *Handbook of Materials Characterization*, Springer, 2018, ch.4, pp.116, DOI: 10.1007/978-3-319-92955-2
- [31] N.Gleichmann, “SEM vs TEM”, Technology Networks,  
<https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/sem-vs-tem-331262> ,  
(Erişim Tarihi: 02.09.2023)
- [32] Z.E.Erkmen, “Diğer Karakterizasyon Teknikleri” *Modern Fizik Takviyeli Malzeme Karakterizasyonu ve Temel İlkeleri*, 2.baskı, Ankara, Nobel, 2019, ch.11, pp.222-223
- [33] M.Ateş, “Nanoparçacıkların Ölçme ve İnceleme Teknikleri” *Türk Bilimsel Derlemeler Dergisi*, vol. 11, no. 2146-0132, pp.68-69,2018
- [34] D.J. Xue et al., “CuSbSe<sub>2</sub> as a Potential Photovoltaic Absorber Material: Studies from Theory to Experiment” *Adv. Energy Mater.*, vol.5, no.1501203, pp.1-2, 2015, DOI: 10.1002/aenm.201501203
- [35] N.Korsunska et al., “Thermo-stimulated evolution of crystalline structure and dopant distribution in Cu-doped Y- stabilized ZrO<sub>2</sub> nanopowders”. *Mater. Res. Express*, vol. 4, no. 3, pp.035024, May.2017, DOI: 10.1088/2053-1591/aa6093
- [36] W.L. Kong et al., “Effect of Annealing on Crystal Orientation and Electrochemical Performance of Nanocrystalline LiFePO<sub>4</sub>,” *Int. J. Electrochem. Sci.*,vol.13, pp. 2596-

2605, Feb. 2018, DOI: 10.20964/2018.03.44

- [37] K.K. Alaneme et. al, “Recrystallization mechanisms and microstructure development in emerging metallic materials: A review,” *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, vol.4, pp. 19-33, Dec. 2019
- [38] Y.Zhou et al., “Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells” *Adv. Energy Mater.*, vol. 4, no. 1301846, pp. 1-8, 2014, DOI: 10.1002/aenm.201301846
- [39] D.Goyal et al., “Role of growth temperature in photovoltaic absorber CuSbSe<sub>2</sub> deposition through e-beam evaporation” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.108, pp.3, 2020, DOI: 10.1016/j.mssp.2019.104874
- [40] G.Spaggiari et al., “Exploring Cu-Doping for Performance Improvement in Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> Photovoltaic Solar Cells”. *Int. J. Mol. Sci.*, vol. 23, no. 15529, pp.3, 2022, DOI: 10.3390/ijms232415529
- [41] D.Goyal et al., “Role of growth temperature in photovoltaic absorber CuSbSe<sub>2</sub> deposition through e-beam evaporation” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.108, pp.3-4, 2020, DOI: 10.1016/j.mssp.2019.104874
- [42] K.J.Tiwari et al., “Growth and characterization of chalcostibite CuSbSe<sub>2</sub> thin films for photovoltaic application” *Applied Surface Science*, no. 418, pp. 216–224, Jan. 2017
- [43] D.Goyal et al., “Role of growth temperature in photovoltaic absorber CuSbSe<sub>2</sub> deposition through e-beam evaporation” *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol.108, pp.6, 2020, DOI: 10.1016/j.mssp.2019.104874
- [44] S. Mahieu et. al, “Mechanism of preferential orientation in sputter deposited titanium nitride and yttria-stabilized zirconia layers,” *Journal of Crystal Growth*, vol.279, pp. 100–109, Feb. 2005, DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2005.02.014
- [45] Y.Wang et al., “Interface engineering of antimony selenide solar cells: a review on the optimization of energy band alignments” *J. Phys. Energy*, vol.4, no. 044002, pp.5, Jul. 2022, DOI: 10.1088/2515-7655/ac8578
- [46] K. Abouabassi et al., “ Investigation on electrochemical deposition of Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> thin films in aqueous acidic medium” *Thin Solid Films*, vol.758, no. 139452, pp.5, Aug. 2022, DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139452