

Fotovoltaik Uygulamalar için  $Sb_2S_3$  Soğurucu Tabaka Üretimi ve İncelenmesi

Remzi AYDIN

**DOKTORA TEZİ**

Fizik Anabilim Dalı

Ocak 2024

Production and Characterization of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Absorber Layer for Photovoltaic Applications

Remzi AYDIN

**DOCTORAL DISSERTATION**

Department of Physics

January 2024

Fotovoltaik Uygulamalar için  $Sb_2S_3$  Soğurucu Tabaka Üretimi ve İncelenmesi

Remzi AYDIN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliği Uyarınca

Fizik Anabilim Dalı

Katıhal Fiziği Bilim Dalında

DOKTORA TEZİ

olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. İdris AKYÜZ

“Bu tez çalışması Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi tarafından 2021-1765 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.”

Ocak 2024

## ONAY

Fizik Anabilim Dalı Katıhal Fiziği Bilim Dalı Doktora öğrencisi **Remzi AYDIN**'ın DOKTORA tezi olarak hazırladığı “Fotovoltaik Uygulamalar için Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Soğurucu Tabaka Üretimi ve İncelenmesi” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. İdris AKYÜZ

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. İdris AKYÜZ

Üye: Prof. Dr. A. Şenol AYBEK

Üye: Prof. Dr. H. Senem AYDOĞU

Üye: Doç. Dr. Mustafa AKARSU

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Emrah SARICA

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun ..... tarih ve  
..... sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. ....

Enstitü Müdürü

## ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. İdris AKYÜZ danışmanlığında hazırlamış olduğum “Fotovoltaik Uygulamalar için Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Soğurucu Tabaka Üretimi ve İncelenmesi” başlıklı Doktora tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 24/01/2024

Remzi AYDIN

## ÖZET

Günümüzde fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında soğurucu tabaka olarak sıklıkla kullanılan  $\text{CuInGaSe}_2$ ,  $\text{CdTe}$  ve  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  gibi yarıiletken malzemelerle kıyaslandığında uzun vadede kararlı olan, ham malzeme maliyeti düşük olan, yüksek soğurma katsayısına sahip olan, az sayıda ve toksik olmayan elementlerden oluşan  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmi bilimsel araştırmalarda ilgi çeken bir malzeme olmaya başlamıştır. Bununla birlikte,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tabanlı güneş hücrelerinin verimlilik değerleri teorik olarak öngörülen değerlerin altında kalmaktadır. Bu sınırlamaya neden olan faktörlerin ortaya konulması açısından literatürdeki teorik ve deneysel çalışmalar yetersiz kalmaktadır. Bu değerlendirmeler tez çalışması kapsamında gelecekteki uygulamalar için umut vaat eden bir malzeme olan  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin üretimi ve deneysel olarak detaylı analizi konusunda motivasyon yaratmıştır.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmleri ile ilgili olarak literatürde görülen eksiklerin giderilmesi ve vurgulanan problemlerin çözülmesi adına bu tez çalışmasında öncelikle dirençli ısı buharlaştırma yöntemi ile  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  öncül kaplamaları elde edilmiş, daha sonrasında farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı işlemler ile  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin üretimi ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Elde edilen  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri X-ışınları kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi, UV-VIS Spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM) ve İki-uç tekniği gibi yöntemler ile detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Uygulanan ısı işlemler ile  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin herhangi bir ikincil faz olmaksızın elde edilebildiği, optik bant aralığı değerinin 1,7 eV'a kadar düşürülebildiği, bu tez çalışmasında ısı işlemlerde kullanılmak üzere tasarlanan borosilikat hücrede yapılan sülfürleme işlemi ile literatürde sıklıkla vurgulanan kükürt probleminin giderilebildiği ve  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin yüzey morfolojilerinin modifiye edilebildiği görülmüştür. Bununla birlikte yapılan tüm optimizasyon çalışmalarına rağmen elektriksel öz direnç değerlerinin arzu edilen mertebede azaltılamadığı ortaya konulmuştur. Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda; özellikle enerji uygulamalarında umut vaat eden bir malzeme olarak öne çıkan  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin optimizasyonu açısından detaylı analizler gerçekleştirilmiş ve özellikle sülfürleme sürecinde kullanılan yöntem ile gelecekteki potansiyel araştırmalar için yol gösterici olabileceği düşünülen çıktılar ortaya konulmuştur.

**Anahtar Kelimeler:**  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmleri, ısı buharlaştırma, sülfürleme, tavlama atmosferi, fotovoltaik güneş hücreleri, soğurucu tabaka.

## SUMMARY

CuInGaSe<sub>2</sub>, CdTe, and Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> are semiconductor materials commonly used as absorber layers in photovoltaic solar cell applications. Compared to these materials, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film, which consists of non-toxic elements, has drawn attention in scientific research due to its long-term stability, low raw material cost, and high absorption coefficient. However, the efficiency values of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-based solar cells are lower than the theoretically predicted value. The theoretical and experimental studies in the literature are insufficient in identifying the factors causing this limitation. These evaluations have motivated the production and detailed analysis of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films which is a promising material for future applications. To address the deficiencies observed in the literature regarding Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films and to solve the highlighted problems, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> precursor coatings were first obtained using the resistive thermal evaporation method. Subsequently, the production and optimization of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films were carried out through thermal processes performed at different temperatures, atmospheres, and gas flow rates. The structural, optical, surface, and electrical properties of the obtained Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films were investigated using methods such as energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy, UV-VIS spectroscopy, Atomic Force Microscopy (AFM), and two-probe technique. It was observed that Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films can be obtained without any secondary phase through the applied thermal processes, the optical bandgap value can be reduced to 1.7 eV, the sulfur problem frequently emphasized in the literature can be addressed through the sulfurization process performed in the borosilicate cell designed for thermal processes, and the surface morphologies of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films can be modified. However, despite all the optimization efforts, it was revealed that the electrical resistivity values could not be reduced to the desired level. As a result of the studies conducted within the scope of this thesis work, detailed analyses were carried out for the optimization of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films, which are particularly promising materials in energy applications. The outputs, especially the method used in the sulfurization process, are believed to provide guidance for future potential research.

**Keywords:** Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films, thermal evaporation, sulfurization, annealing atmosphere, photovoltaic solar cells, absorber layer.

## TEŞEKKÜR

Tez çalışmam ve öğrenimim süresince yardımlarını benden hiçbir zaman esirgemeyen, bilgilerini sürekli yenileyerek yenilikçi fikirleri ile her zaman beni destekleyen, sadece bilimsel konularda değil hayatta her türlü konuda araştırma yapmayı seven, bana karşı daima sevgi ve şefkatini gösteren, bana inanmaktan ve güvenmekten hiçbir zaman vazgeçmeyen, bilimsel etkinliklere katılmam konusunda bana destek veren, engin tecrübelerinden yararlandığım, öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum, değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. İdris AKYÜZ'e sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmam süresince tez izleme komitesinde yer alan ve çalışmamın yönlendirilmesinde katkı sunan değerli hocalarım Prof. Dr. A. Şenol AYBEK'e ve Doç. Dr. Mustafa AKARSU'ya teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmasının elektriksel analizleri kapsamında değerli vaktini ve tecrübesini benimle paylaşan Eskişehir Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Öğretim Üyesi Sayın Prof. Dr. A. Şenol AYBEK hocama ayrıca teşekkürlerimi sunarım.

Bu çalışmayı 2021-1765 kodlu proje kapsamında destekleyen "Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi" ne teşekkürlerimi sunarım.

Son olarak, bütün öğrenim hayatım boyunca benim için her türlü fedakârlığı yapan, büyük bir sabır, destek ve özveriyle benim bugünlere gelmemi sağlayan sevgili anne ve babama teşekkürlerimi bir borç bilirim.

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>ÖZET</b> .....	vi
<b>SUMMARY</b> .....	vii
<b>TEŞEKKÜR</b> .....	viii
<b>İÇİNDEKİLER</b> .....	ix
<b>ŞEKİLLER DİZİNİ</b> .....	xii
<b>ÇİZELGELER DİZİNİ</b> .....	xv
<b>SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ</b> .....	xvii
<b>1. GİRİŞ VE AMAÇ</b> .....	1
<b>2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI</b> .....	6
<b>3. MATERYAL VE YÖNTEM</b> .....	24
3.1. Giriş .....	24
3.2. Dirençli Isıl Buharlaştırma Yöntemi .....	25
3.3. $Sb_2S_3$ Filmlerinin Elde Edilmesinde Kullanılan Cihazlar .....	26
3.3.1. Öncül kaplamaların hazırlanmasında kullanılan dirençli ısı buharlaştırma sistemi .....	26
3.3.2. Isıl tavlama işlemlerinde kullanılan fırınlar .....	28
3.4. $Sb_2S_3$ Filmlerinin Elde Edilmesi .....	29
3.4.1. Alttaş temizleme işlemi .....	29
3.4.2. Öncül kaplamaların hazırlanması .....	30
3.4.3. Farklı sıcaklıklarda tavlansarak elde edilen filmler (birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri) .....	32
3.4.4. Farklı atmosferlerde tavlansarak elde edilen filmler (ikinci grup $Sb_2S_3$ filmleri) .....	34
3.4.5. Farklı gaz akış hızlarında tavlansarak elde edilen filmler (üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmleri) .....	37
3.4.6. $Sb_2S_3$ filmlerinde yarıiletken-metal yapıların oluşturulması .....	38
3.5. $Sb_2S_3$ Filmlerinin Analizinde Kullanılan Teknikler ve Ölçüm Cihazları .....	40

## İÇİNDEKİLER

### Sayfa

<b>4. BULGULAR VE TARTIŞMA</b> .....	51
4.1. Giriş .....	51
4.2. Birinci Grup $Sb_2S_3$ Filmlerinin Analizleri ... ..	51
4.2.1. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizleri .....	51
4.2.2. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin X-ışını kırınımı analizleri .....	53
4.2.3. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin Raman spektroskopisi analizleri .....	58
4.2.4. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin UV-VIS spektroskopisi analizleri .....	62
4.2.5. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin yüzeysel özellikleri .....	64
4.2.6. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin elektriksel özellikleri .....	66
4.3. İkinci Grup $Sb_2S_3$ Filmlerinin Analizleri .....	69
4.3.1. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizleri .....	69
4.3.2. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin X-ışını kırınımı analizleri .....	70
4.3.3. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin Raman spektroskopisi analizleri .....	75
4.3.4. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin UV-VIS spektroskopisi analizleri .....	76
4.3.5. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin yüzeysel özellikleri .....	79
4.3.6. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin elektriksel özellikleri .....	81
4.4. Üçüncü Grup $Sb_2S_3$ Filmlerinin Analizleri .....	83
4.4.1. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizleri .....	83
4.4.2. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin X-ışını kırınımı analizleri .....	83
4.4.3. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin Raman spektroskopisi analizleri .....	89
4.4.4. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin UV-VIS spektroskopisi analizleri .....	92
4.4.5. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin yüzeysel özellikleri .....	93
4.4.6. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin elektriksel özellikleri .....	95

## İÇİNDEKİLER

	<b><u>Sayfa</u></b>
<b>5. SONUÇ VE ÖNERİLER</b> .....	98
5.1. Giriş .....	98
5.2. Birinci Grup $Sb_2S_3$ Filmleri .....	99
5.3. İkinci Grup $Sb_2S_3$ Filmleri .....	102
5.4. Üçüncü Grup $Sb_2S_3$ Filmleri .....	104
5.5. Öneriler .....	108
<b>KAYNAKLAR DİZİNİ</b> .....	111

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
1.1. Fotovoltaik teknolojilerde kullanılan elementlerin maliyetleri ve rezerv oranları .....	4
1.2. “Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmleri” ve “Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> güneş hücreleri” anahtar kelimeleri ile arama yaparak erişilen yıllık yayın sayıları .....	5
2.1. Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> 'ün birim hücresi .....	6
2.2. (a) Tek bir (Sb <sub>4</sub> S <sub>6</sub> ) <sub>n</sub> zincirinin perspektif görünümü (b) (001) düzleminde yönelmiş Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> (Pbnm) kristal yapısının perspektif görünümü (c) Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin kristal yapısı .....	7
3.1. PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sisteminin fotoğrafı .....	27
3.2. Paslanmaz çelik vakum kazanı ve vakum kazanının iç görünümü .....	27
3.3. Farklı sıcaklıklarda yapılan ısı tavlama işlemlerinde kullanılan kamara tip fırın .....	28
3.4. Farklı atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı tavlama işlemlerinde kullanılan tüp fırın .....	28
3.5. Farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında uygulanacak ısı işlemler için elde edilen Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> öncül kaplamalarının fotoğrafları .....	31
3.6. Birinci grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin kükürt atmosferinde tavlanaarak üretilebilmesi için tasarlanan kapaklı borosilikat hücre .....	33
3.7. Birinci grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> öncül kaplamalarının ısı tavlamasında kullanılan borosilikat hücrenin şematik gösterimi .....	33
3.8. P1, P1-200S, P1-300S, P1-400S ve P1-500S kodlu birinci grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin fotoğrafları .....	33
3.9. N <sub>2</sub> ve Ar atmosferlerinde gerçekleştirilen ısı tavlama işlemlerinin şematik gösterimi .....	35
3.10. N <sub>2</sub> -S ve Ar-S atmosferlerinde gerçekleştirilen ısı tavlama işlemlerinin şematik gösterimi .....	36
3.11. P-2N, P2-NS, P2-A ve P2-AS kodlu ikinci grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin fotoğrafları .....	36
3.12. P3-150A, P3-200A ve P3-250A kodlu üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin fotoğrafları .....	37
3.13. Farklı gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı tavlama işlemlerinin şematik gösterimi .....	38
3.14. Düzlemsel formda oluşturulan Sb-Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> -Sb yapılarının şematik gösterimi .....	40

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.15. EDX analizlerinde kullanılan Hitachi Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu .....	41
3.16. Panalytical Empyrean XRD cihazının fotoğrafı .....	44
3.17. Raman spektroskopisi analizlerinde kullanılan Renishaw inVia Raman Microscope cihazı .....	45
3.18. (a) Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu ve (b) temel soğurma olayı .....	46
3.19. Optik metot yardımıyla direkt bant aralıklı yarıiletken malzemelerde optik bant aralığının belirlenmesi .....	47
3.20. Shimadzu-SolidSpec-2550 UV-VIS Spektrofotometre cihazı .....	47
3.21. Atomik Kuvvet Mikroskobunun şematik gösterimi .....	48
3.22. Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu .....	49
3.23. İki uç tekniğinin şematik gösterimi .....	50
3.24. Elektriksel özelliklerin araştırılmasında kullanılan Hewlett Packard 4140B pA meter/DC Voltage Source iki uç sistemi .....	50
4.1. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin XRD desenleri .....	53
4.2. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$ grafikleri .....	58
4.3. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin ( $100-400 \text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları .....	59
4.4. İzole edilmiş $SbS_3$ atom grubunun temel titreşim modları .....	61
4.5. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için soğurma spektrumları .....	62
4.6. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri ve $E_g$ değerleri .....	63
4.7. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için AKM görüntüleri .....	65
4.8. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin I-V karakteristiği .....	67
4.9. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin XRD desenleri .....	72
4.10. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$ grafikleri .....	74
4.11. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin ( $100-400 \text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları .....	75
4.12. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için soğurma spektrumları .....	77
4.13. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri ve $E_g$ değerleri .....	78
4.14. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için AKM görüntüleri .....	79

## ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. İkinci grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin I-V karakteristiği .....	81
4.16. 50 sccm gaz akış hızında farklı atmosferlerde tavlanan Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin XRD desenleri .....	84
4.17. Üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin XRD desenleri .....	86
4.18. Üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmleri için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$ grafikleri .....	89
4.19. Üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin (100-400 cm <sup>-1</sup> ) Raman spektrumları .....	90
4.20. Üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmleri için soğurma spektrumları .....	92
4.21. Üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$ grafikleri ve Eg değerleri .....	93
4.22. Üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmleri için AKM görüntüleri .....	94
4.23. Üçüncü grup Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> filmlerinin I-V karakteristiği .....	96

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
2.1. Isıl buharlaştırma ve hızlı ısı buharlaştırma teknikleri kullanarak üretilen $Sb_2S_3$ tabanlı aygıtlara ait verimlilik değerleri .....	11
3.1. Farklı sıcaklıklarda ısı işlem görecekt olan (birinci grup) $Sb_2S_3$ öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler.....	31
3.2. Farklı atmosferlerde ısı işlem görecekt olan (ikinci grup) $Sb_2S_3$ öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler.....	31
3.3. Farklı gaz akış hızlarında ısı işlem görecekt olan (üçüncü grup) $Sb_2S_3$ öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler .....	31
3.4. Sb metal kontaklarının oluşturulmasında kullanılan deneysel parametreler .....	40
4.1. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için EDX analizi sonuçları .....	52
4.2. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler ( <i>Ortorombik-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PDF:00-006-0474</i> ) .....	54
4.3. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için hesaplanan yapısal parametreler .....	57
4.4. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri ve literatürde görülen bazı Raman pikleri için Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları .....	61
4.5. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için rms ( $R_q$ ) ve ortalama ( $R_a$ ) pürüzlülük değerleri .....	64
4.6. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri .....	67
4.7. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için EDX analizi sonuçları .....	69
4.8. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler ( <i>Ortorombik-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PDF:00-006-0474</i> ) .....	71
4.9. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için hesaplanan yapısal parametreler .....	73
4.10. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri ve literatürde görülen bazı Raman pikleri için Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları .....	76
4.11. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için rms ( $R_q$ ) ve ortalama ( $R_a$ ) pürüzlülük değerleri .....	80
4.12. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri .....	82
4.13. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmleri için EDX analizi sonuçları .....	83
4.14. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler ( <i>Ortorombik-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PDF:00-006-0474</i> ) .....	86

## ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.15. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmleri için hesaplanan yapısal parametreler .....	88
4.16. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmleri ve literatürde görülen bazı Raman pikleri için Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları .....	91
4.17. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmleri için rms ( $R_q$ ) ve ortalama ( $R_a$ ) pürüzlülük değerleri .....	94
4.18. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmleri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri .....	96



## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
A	Absorbans, amper
Å	Angstrom
c	Işık hızı
d	Kalınlık, düzlemler arası mesafe
D	Kristalcik boyutu
$d_0$	Deformasyon olmadığı durumda düzlemler arası mesafe
dk	Dakika
e	Elektronun yükü
$E_b$	Bant kenarını temsil eden enerji
$E_c$	İletim bandı alt sınırı
$E_g$	Yasak enerji aralığı
eV	Elektron volt
$E_v$	Valans bandı üst sınırı
h	Planck sabiti
I	Standart şiddet, akım
$J_{sc}$	Kısa devre akım yoğunluğu
k	Scherrer sabiti
K	Kelvin
L	Kontaklar arası mesafe
$\ell$	Kontak uzunluğu
mg	Miligram
n	Elektron taşıyıcı yoğunluğu
nm	Nanometre

## SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler</u>	<u>Açıklama</u>
$\eta$	Verimlilik
Pa	Pascal
mbar	Milibar
$R_q, R_a$	Pürüzlülük
scm	Dakika başına standart kübik santimetre
V	Volt
$V_{oc}$	Açık devre voltajı
$\theta$	Bragg açısı
$\mathcal{E}$	Mikro gerilme
$\nu$	Frekans
sa	Saat
s	Saniye
%	Yüzde
$\alpha$	Lineer soğurma katsayısı
$\beta$	Yarı pik genişliği
$\lambda$	Dalga boyu
$\rho$	Elektriksel özdirenc
$\sigma$	Elektriksel iletkenlik
$\Omega\text{cm}$	Ohm santimetre
$\langle e \rangle$	Makro gerilme
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
$\mu\text{m}$	Mikrometre
mm	Milimetre

**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

<b><u>Kısaltmalar</u></b>	<b><u>Açıklama</u></b>
AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
CIGS <sub>(e)</sub>	CuInGaS <sub>(e)2</sub>
CVD	Kimyasal Buhar Çöktürme
CZTS	Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>4</sub>
CZTS <sub>(e)</sub>	Cu <sub>2</sub> ZnSnS <sub>(e)4</sub>
EDX	Enerji Dağılımlı X-Işınları Spektroskopisi
FWHM	Yarı maksimumdaki tam genişlik
FTO	Flor Katkılı Kalay Oksit
JCPDS	Toz Kırınım Standartları Komitesi
NREL	Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
PDF	Toz Kırınım Dosyası (Powder Diffraction File)
PV	Fotovoltaik
PVD	Fiziksel Buhar Çöktürme
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
UV	Mor Ötesi
VIS	Görünür
XRD	X-Işınları Kırınımı (X-Ray Diffraction)

## 1. GİRİŞ VE AMAÇ

Dünya genelindeki hızlı nüfus artışı ve teknolojinin gelişimiyle birlikte giderek artan enerji ihtiyacının büyük bir bölümü hâlen fosil yakıtlardan sağlanmaktadır. Enerji talebindeki artış, enerji fiyatlarındaki yükselmeler, fosil yakıtların tükenme tehlikesiyle karşı karşıya olması, çevreye ve insan sağlığına yaptığı olumsuz etkiler gibi faktörler insanları yeni ve alternatif enerji kaynaklarına yöneltmiştir.

Enerji kaynaklarını yenilenebilir ve yenilenemeyen olarak ikiye ayırabiliriz. Yenilenebilir enerji kaynakları tükenmeyen ve kullanıldıkça da azalmayan sürdürülebilir enerji kaynaklarıdır. Yenilenemeyen enerji kaynakları ise bunun tam tersidir. Petrol, kömür ve doğalgaz gibi fosil yakıtlar yenilenemeyen enerji kaynaklarına örnek olarak verilebilir. Yenilenebilir enerji kaynaklarına ise, güneş, rüzgâr, hidrolik, jeotermal, biyokütle ve dalga enerjisi örnek olarak verilebilir. Bu noktada tükenmez ve ücretsiz enerji kaynağı olarak görülen güneş enerjisi yenilenebilir enerji kaynaklarının en başında gelmektedir. Fotovoltaik (PV) güneş hücrelerine dayanan teknolojiler günümüzde önem arz eden güneş enerjisi teknolojilerinin başında gelmektedir.

Güneş enerjisi teknolojileri birinci, ikinci ve üçüncü nesil güneş hücreleri olarak üç başlık altında toplanmaktadır. Birinci nesil güneş hücresi olarak bilinen kristal silisyum temelli aygıtlar PV pazarına hâkim durumdadır. Ancak bu teknolojide kullanılan kristal silisyumun bazı dezavantajları (indirekt bant aralığı ve kalın yapılması gerekliliği gibi) bilim insanlarını alternatif teknoloji ve malzeme arayışına yöneltmiştir. Bu noktada bilim insanları ikinci nesil güneş hücreleri olarak adlandırılan ince film teknolojisini geliştirmişlerdir (Suryawanshi vd., 2013).

İnce filmler, 1  $\mu\text{m}$  ve altında kalınlığa sahip olan ve bir alttaş üzerine uygun biriktirme yöntemleri ile kaplanarak elde edilen, gelişen teknoloji ile kullanım alanları da hızla artan malzemelerdir (Chopra ve Kaur, 1983).

İnce filmler günlük hayatta kullandığımız bilgisayar, tablet, akıllı saat, akıllı bileklik, gözlük ve cep telefonu gibi elektronik cihazlarda sıklıkla kullanılan ve elektronik endüstrisinde çok geniş bir yelpazede kullanım alanına sahip malzemelerdir. Ayrıca düşük maliyet ve yüksek performans gereksinimlerinin karşılanmasında da ince filmler vazgeçilmez malzemelerdir. Bu noktada ince film temelli teknolojilerin gelecekte büyük bir pazar payına sahip olacağını söyleyebiliriz.

Malzeme sentez teknolojilerindeki gelişmelerin devamında ortaya çıkan üçüncü nesil güneş hücreleri iki gruba ayrılabilir. Bu teknolojilerden birincisi ilk iki nesle göre daha düşük maliyetli materyaller ile ve esnek olarak elde edilebilen organik güneş hücreleridir. Bu tip hücreler nispeten daha düşük verimlilik değerlerine sahiptirler ve kararlılık problemi kaçınılmazdır (Kroon, vd., 2007). Bir diğer üçüncü nesil güneş hücre teknolojisi ise tandem güneş hücreleridir. Tandem güneş hücreleri yarıiletkenlerin uygun şekilde üst üste eklenmesi ile elde edilen ve güneş spektrumunun daha geniş bir bölgesini kullanarak daha yüksek verimlilik değerlerine ulaşabilen hücrelerdir (Prall, 2005).

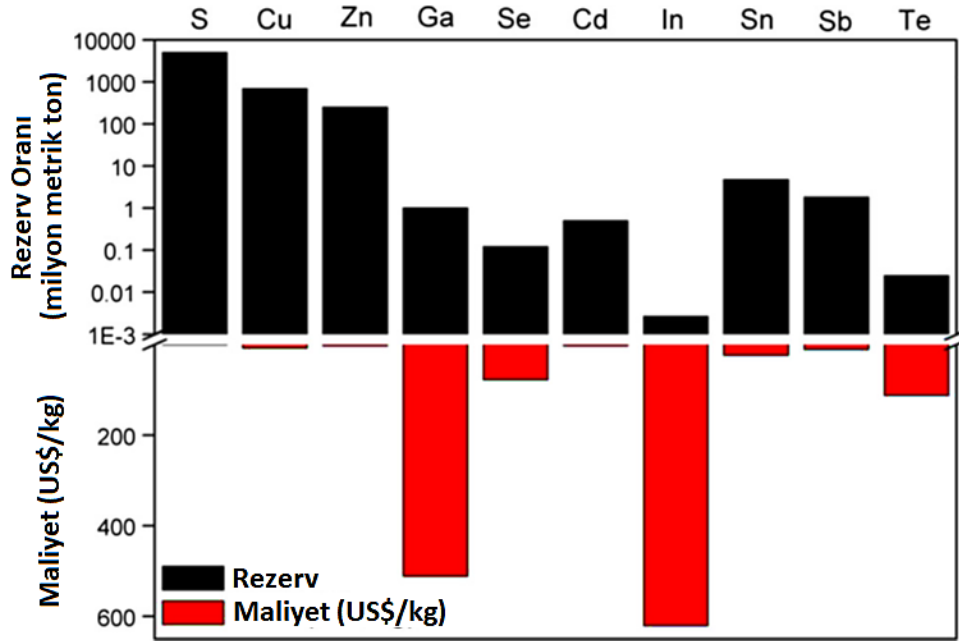
Üretim/modül maliyetleri ve kararlılık gibi faktörler değerlendirildiğinde ikinci nesil güneş hücreleri diğerlerine göre ön plana çıkmaktadır. Bu tip hücrelerde “soğurucu tabaka” enerji dönüşümü için kritik öneme sahip yarıiletken bir malzemedir ve aygıt verimliliği üzerinde etkilidir. Ticari ikinci nesil güneş hücrelerinde  $\text{CuInGaSe}_2$  (CIGS) ve  $\text{CdTe}$  soğurucu tabaka olarak kullanılmaktadır. Bu tip aygıtlarda verimlilik değerleri sırasıyla %23,6 ve %22,4’tür (NREL, 2023). Ancak toksik, yüksek maliyetli ve nadir bulunan In, Ga, Te, Se ve Cd gibi elementlerin varlığı uzun vadede bu tip hücrelere dayanan teknolojiler için dezavantajdır. Bu tip aygıtların ticarileşme limitlerine ulaşmaları da göz önünde bulundurulduğunda ikinci nesil güneş enerjisi teknolojileri için yenilikçi soğurucu tabakaların araştırılması bilim dünyası için kaçınılmazdır (Suryawanshi vd., 2013; Atwater ve Polman, 2010; Green vd., 2011; Vasekar ve Dhakal, 2013; Green, 2006; Anderson vd., 1998).

Son yıllarda alternatif soğurucu tabaka olarak  $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$  (CZTS) filmleri üzerine birçok çalışma gerçekleştirilmiştir. Sadece kükürt (S) içeren yapılarda %9,2 (Green vd., 2016; Tajima vd., 2015) ve kükürt-selenyum (S-Se) içeren yapılarda %12,6 (Wang, vd., 2014) verimlilik değerlerine ulaşılmış, ancak bu değerlerde daha fazla iyileşme

gerçekleşmemiştir. CZTS filmleri dört farklı element içeren ve buna bağlı olarak karmaşık ve çözümlenememiş bir kusur mekanizmasına sahip malzemelerdir. CZTS filmlerinin çok sayıda elementten oluşması film üretimi esnasında ikincil faz adı verilen faz ayrışmalarına neden olmaktadır. İkincil fazların oluşması da fotovolttaik hücrenin verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Moon vd., 2019; Yin vd., 2015; Su vd., 2015; Jo vd., 2015; Woo vd., 2013).

CZTS filmleri çevre dostu ve düşük maliyetli elementler içermesi nedeniyle alternatif bir soğurucu tabaka olarak görülmektedir. Ancak daha önce de belirtildiği üzere CZTS filmlerinin dört farklı element içermesi aygıt verimini olumsuz yönde etkileyen ikincil fazların oluşma olasılığını artırmaktadır. Ayrıca CZTS filmlerinin verimlilik değerlerinde son beş yılda yapılan birçok çalışmaya rağmen iyileştirme yapılamamış olması bilim insanlarını bu filmlere alternatif olabilecek teknolojilere yöneltmiştir. Bu noktada ham malzeme maliyeti düşük ve iki elementten oluşan yarı iletken bileşikler yeniden dikkat çekmeye başlamıştır. Bunlar SnS, PbS, FeS<sub>2</sub>, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ve Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> gibi soğurucu malzemelerdir (Moon vd., 2019; Kondrotas vd., 2018). Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (antimon trisülfür) ve Sb<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> (antimon triselenid) bileşikleri iki adet elementten oluşan ve tek faza sahip olan bileşiklerdir. Bu özellikleri sayesinde malzemenin üretimi esnasında CZTS soğurucu tabakalarında gözlenen ikincil faz gibi olumsuz faz ayrışmalarından kaçınılabilmektedir. Literatürde bu malzemeler için anyon olarak hem S hem de Se kullanılan çalışmalar vardır. Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> malzemesi kullanılarak üretilen aygıtlarda elde edilen rekor verimlilik değeri %10,75'dir (Chen vd., 2023). Yapılan çalışmalar içerisinde rekor verimliliğe sahip olmaları Se içeren Sb<sub>2</sub>(S,Se)<sub>3</sub> filmleri üzerindeki çalışmaları popüler kılmaktadır. Bununla birlikte, düşük maliyetli ve toksik olmayan elementler ile Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri tandem güneş hücrelerinde alternatif bir soğurucu tabaka haline gelecektir.

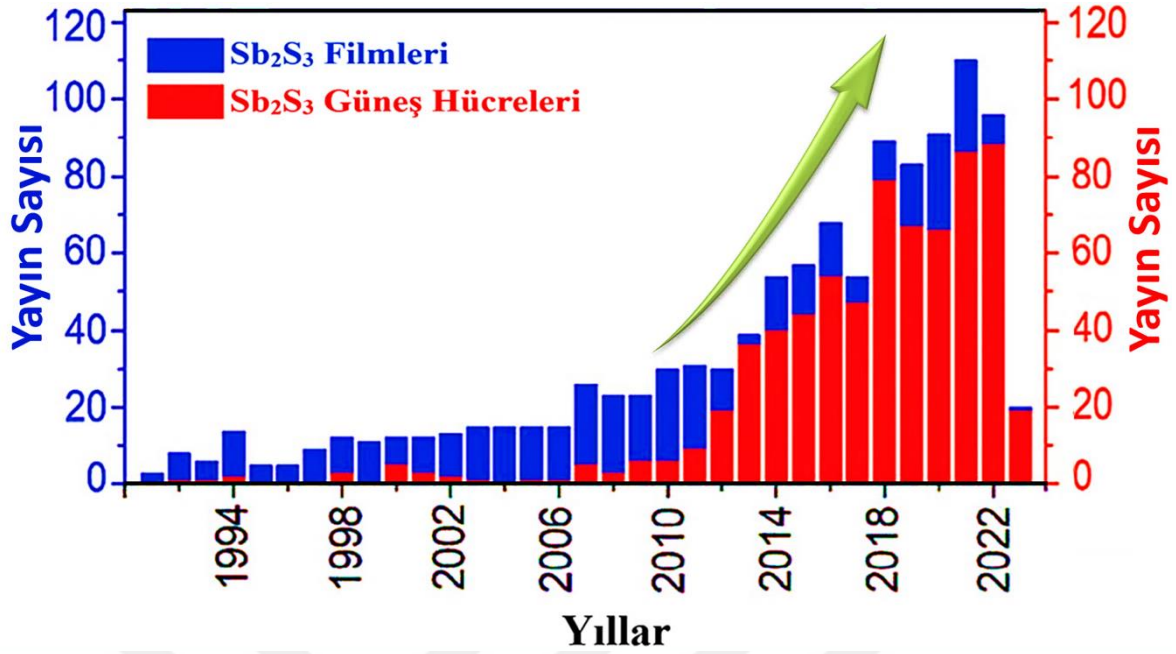
Fotovolttaik güneş hücresi teknolojisinde kullanılan malzemelerin rezerv oranları ve (US\$/Kg) maliyetleri Şekil 1.1'de verilmiştir. Şekil 1.1 incelendiğinde, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> malzemesinde bulunan Sb ve S elementlerinin diğer soğurucu tabakalarda kullanılan elementlere göre rezerv oranının oldukça yüksek ve çok daha az bir maliyetinin olduğu görülmektedir. Bu noktada Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin fotovolttaik teknolojilerinde kullanımının CIGS ve CdTe tabanlı filmlere göre, kullanılan elementlerin çevre dostu ve düşük maliyetli özellikleri nedeni ile daha avantajlı olduğunu söyleyebiliriz.



Şekil 1.1. Fotovoltaik teknolojilerde kullanılan elementlerin maliyetleri ve rezerv oranları (Krishnan vd., 2015).

Se içeren güneş hücrelerinde verimlilik değerleri yüksek olsa da, Se elementinin toksik olması ve S elementine göre doğada daha az bulunması uzun vadeli düşünüldüğünde “Se kıtlığı” nedeni ile fotovoltaik uygulamalarda problemlere neden olabilir. Bu nedenle bu tez çalışmasında saf S anyonu içeren  $Sb_2S_3$  (antimon trisülfür) malzemesi üzerine bir çalışma gerçekleştirilmiştir.

Web of Science kapsamında “ $Sb_2S_3$  filmleri” ve “ $Sb_2S_3$  güneş hücreleri” anahtar kelimeleri ile arama yaparak erişilen (Chen J vd., 2023) yıllık yayın sayıları Şekil 1.2’de grafiksel olarak gösterilmiştir. Buradan da görülebileceği gibi 2012 yılına kadar oldukça az olan çalışmaların, 2012 yılından sonra bir ivme kazandığı ve son yıllarda yayın sayılarının çok fazla arttığı dikkat çekmektedir. Bu durum  $Sb_2S_3$  filmlerinin gelecekteki fotovoltaik uygulamalar için yüksek potansiyele sahip ve umut vaat eden malzemeler olduğunu göstermektedir.



Şekil 1.2. “Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri” ve “Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> güneş hücreleri” anahtar kelimeleri ile arama yaparak erişilen yıllık yayın sayıları (Chen J vd., 2023).

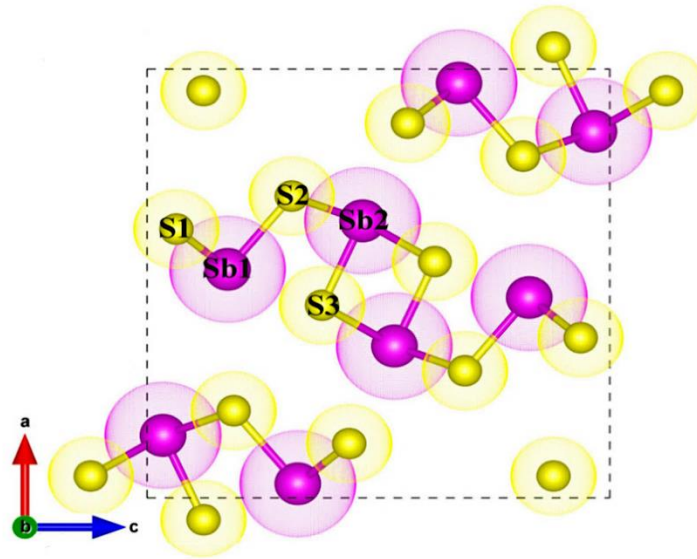
Bunlara ek olarak, Shockley-Queisser limitine göre tek bir p-n eklemi içeren ve yaklaşık 1,7 eV bant aralığına sahip bir soğurucu tabaka içeren güneş pili söz konusu olduğunda maksimum güç dönüşüm verimliliği %28,64 olarak öngörülmüştür (Rühle, 2016). 2023 yılında yayınlanan bir çalışma ile Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> tabanlı aygıtlar için deneysel olarak elde edilen en yüksek verimlilik değeri ise %8,32 olarak belirtilmiştir (Chen J vd., 2023; Zhu vd., 2023). Bu durum güneş enerjisi teknolojilerinde umut vaat eden bir malzeme olarak Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> üzerine detaylı araştırmalar yapılması için motivasyon yaratmaktadır.

## 2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Antimon ve bileşikleri çok eski çağlardan beri insanlar tarafından bilinmekte ve kullanılmaktadır. Paris Louvre müzesinde sergilenen 5000 yıllık antimon vazo ve M.Ö. 16. yy'dan kalma mısır papirüslerinde antimon sülfürden bahsedilmesi bunu ispatlar niteliktedir (Emsley, 2011).

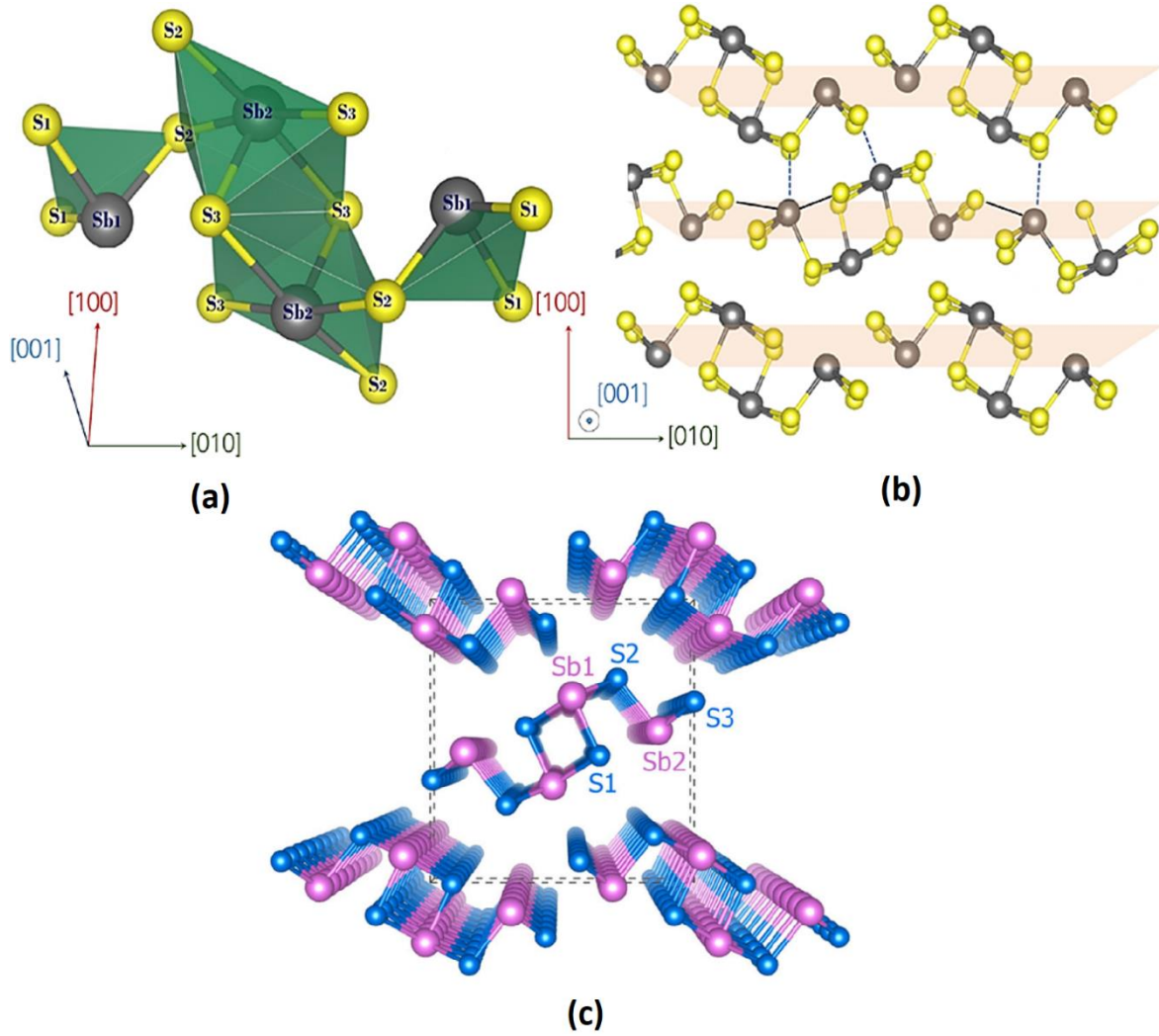
Antimon ismi Yunancadaki 'anti-değil' ve 'monos-yalnız' kelimelerinden türetilmiş olup ('anti-monos') yalnız bulunmaz anlamına gelmektedir. Doğada sülfürlü ve oksitli olmak üzere yüzün üzerinde antimon minerali vardır ve çok nadiren saf halde bulunur. Antimonun Latincedeki ismi ise Stibium'dur. Antik çağlarda antimon sülfürü ifade etmek için Stibium kelimesi kullanılmıştır. Bu kelimelerden türetilmiş olan, Stibnit ( $Sb_2S_3$ ) doğal bir trisülfür olup doğada en çok rastlanan antimon mineralidir (Emsley, 2011; Tylenda vd., 2015).

Antimon sülfür ( $Sb_2S_3$ ) filmleri, V-VI grup elementlerinden oluşan ve doğası gereği kristal yapısı anizotropik olan yarıiletken bir malzemedir.  $Sb_2S_3$ 'ün kristal yapısı tarihte ilk kez Hofmann (1933) tarafından incelenmiştir. Şekil 2.1'de gösterildiği üzere  $Sb_2S_3$ 'ün birim hücresi sekiz adet Sb ve on iki adet S atomundan oluşmaktadır (Yang vd., 2020).



Şekil 2.1.  $Sb_2S_3$ 'ün birim hücresi (Zhao vd., 2021).

$Sb_2S_3$ 'ün kristal yapısı Şekil 2.2.'de verilmiştir.  $Sb_2S_3$ 'ün yapısı temelde [001] doğrultusunda sonsuz  $(Sb_4S_6)_n$  atomik zincirlerinden oluşur. Tek bir zincir ise Şekil 2.2. (a)'da verildiği gibi  $Sb_2S_3$ 'ün temel yapı taşı olan ikişer tane trigonal  $SbS_3$  ve kare piramit  $SbS_5$ 'den oluşmaktadır. Sonrasında zincirler bir araya gelerek (100) düzlemine dik zikzak şeklinde tabakalar oluştururlar. C-ekseni boyunca zincirler içinde kuvvetli bir kovalent bağ mevcut iken, zincirler ve tabakalar arasında ise, özellikle [100] doğrultusunda, atomlar daha zayıf Van der Waals bağları ile bağlanmışlardır (Kondrotas vd., 2018).



Şekil 2.2. (a) Tek bir  $(Sb_4S_6)_n$  zincirinin perspektif görünümü (b) (001) düzleminde yönelmiş  $Sb_2S_3$  (Pbnm) kristal yapısının perspektif görünümü (Kondrotas vd., 2018) (c)  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısı (Cai vd., 2020).

$Sb_2S_3$  Pnma uzay grubunda ortorombik bir kristal yapıya sahip olmakla birlikte bu yapı  $[Sb_4S_6]_n$  atomik zincirlerinin Van der Waals kuvvetleriyle bağlandığı kısmi (quasi)-bir boyutlu (Q1D) bir yapı olarak düşünülebilir. Daha önce belirtildiği gibi her bir atomik zincir

içinde kuvvetli kovalent bağlar ve farklı zincirler arasında zayıf Van der Waals bağlarının olması bu zincirler arasında boşluklar oluşmasına ve kusur özelliklerinin üç boyutlu kovalent kristal yapılara göre farklı olmasına neden olur. Şekil 2.2. (c)'de görüldüğü üzere her bir  $(Sb_4S_6)_n$  atomik zincir iki eşdeğer olmayan Sb konumu (Sb1 ve Sb2) ve üç eşdeğer olmayan S konumu (S1, S2 ve S3) olmak üzere beş adet eşdeğer olmayan atomik konumdan oluşmaktadır (Cai vd., 2020).

$Sb_2S_3$  filmleri yenilikçi ve umut vaat eden malzemeler olmalarına rağmen,  $Sb_2S_3$  tabanlı cihazlarda henüz tatmin edici verimlilik değerlerine ulaşamamıştır. Aygıtlarda verimliliği düşüren başlıca problemler üretim aşamasında meydana gelen oksitlenmeler nedeniyle oluşan safsızlıklar ve noktasal kusurlardır. Yapılan literatür çalışmalarında, tavlama atmosferinden dolayı  $Sb_2S_3$  filmlerinde safsızlıklar ve oksitlenmelerin meydana geldiği görülmüştür. Özellikle hava ortamında ısı tavlama işlemine tutulan  $Sb_2S_3$  filmlerinin oksitlenebildiği rapor edilmiştir. Bu tür safsızlıkların (ikincil fazların) oluşması fotovoltaik hücrenin verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Kondrotas vd., 2018; Choi vd., 2014; Kim vd., 2014; Tigau vd., 2005; Arun ve Vedeshwar, 1996). Bu nedenle literatürdeki ısı tavlama çalışmalarında çeşitli tavlama atmosferleri sıklıkla kullanılmaktadır (Chalapathi vd., 2020; Yin vd., 2019; Sotelo vd., 2017; Avilez Garcia vd., 2016).

$Sb_2S_3$  filmlerinde boşluk, ara durum ve yer değiştirme (antisite) olmak üzere üç çeşit (doğal) noktasal kusur oluşabilmektedir.  $Sb_2S_3$  filmlerinde Sb atomlarının eksikliğinden kaynaklanan  $V_{Sb1}$  ve  $V_{Sb2}$  ile S atomlarının eksikliğinden kaynaklanan  $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$  ve  $V_{S3}$  olmak üzere olası beş çeşit boşluk kusuru oluşabilmektedir. Buradaki anyon boşluk kusurları ( $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$  ve  $V_{S3}$ ) donör etkisi yaratan, katyon boşluk kusurları ise ( $V_{Sb1}$  ve  $V_{Sb2}$ ) akseptör etkisi yaratan noktasal kusurlardır. Ayrıca Sb ve S atomlarının birbirlerinin yerine yerleşmesi ile oluşan Sb atomundan kaynaklanan  $Sb_{S1}$ ,  $Sb_{S2}$ , ve  $Sb_{S3}$  ile S atomundan kaynaklanan  $S_{Sb1}$  ve  $S_{Sb2}$  antisite kusurları da yapıda bulunabilmektedir. Son olarak atomların yapıdaki diziliminde boş ara durumlara yerleşmesi sonucu ara durum kusuru olarak adlandırılan  $Sb_i$  ve  $S_j$  gibi noktasal kusurlar da oluşabilmektedir (Cai vd., 2020).

$Sb_2S_3$  filmlerinde gözlemlenen sorunlardan bir diğeri de tavlama işlemi sonrasında elde edilen filmlerde kükürt eksikliğinin görülmesidir. Yapılan literatür çalışmalarında, kükürt elementinin (S) tavlama esnasında yapıdan uzaklaştığı ve tavlama sonrasında

filmlerde S eksikliğinin meydana geldiği belirtilmektedir. Kükürt elementinin yapıdan uzaklaşması hem stokiyometriyi bozmakta hem de kükürt boşluğu ( $V_S$ ) şeklinde noktasal kusurlara neden olmaktadır. Bu kükürt boşlukları (derin seviyelerde) donör etkisi yaratan noktasal kusurlardır. Bu kusurlar  $Sb_2S_3$  filmlerinin p-tipi özelliğini zayıflatmaktadır. Bunların tümü aygıt verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Gao vd., 2019; Ben Nasr vd., 2016; Yang vd., 2014; Koç vd., 2012). Ayrıca hücre verimliliğini artırabilmek için  $Sb_2S_3$  filmlerinin kükürt bakımından zengin olmasının gerekli olduğu da yapılan çalışmalarda rapor edilmiştir (Lian vd., 2021; Gao vd., 2019).

Yapılan bir çalışmada  $V_S$ ,  $Sb_S$  ve  $Sb_i$  olmak üzere üç tür derin seviye kusuru tespit edilmiştir. Sb zengini yapılarda  $V_S$  ve  $Sb_S$  kusurları cihaz verimliliğini oldukça etkilerken, S zengini filmlerde  $V_{Sb}$  kusurlarının etkili olduğu belirtilmiştir. Sb zengini filmlerde S kolayca buharlaştığı için genellikle  $S_i$  kusuru gözlenmemiştir. Ayrıca Sb zengini filmlerde gözlenen  $Sb_i$  kusurlarının taşıyıcı ömrü üzerinde kritik bir etkisinin olmadığı rapor edilmiştir. Bu durum  $Sb_2S_3$  filmlerinin bir boyutlu yapısı nedeniyle,  $(Sb_4S_6)_n$  şeritleri arasındaki boşluğun belirli bir dereceye kadar safsızlıkları barındırabildiği ve kristal yapının safsızlıklar üzerinde yüksek tolerans gösterdiği şeklinde açıklanmıştır (Lian vd., 2021).

Bilindiği üzere kristal yapının yüzeyindeki kırık bağlar, boşluk kusuru yaratması sonucu, rekombinasyona neden olarak cihaz verimliliğini düşürmektedir. Yapılan literatür çalışmalarında  $Sb_2S_3$  filmlerinin kendine has tek boyutlu yapısı nedeniyle yüzeydeki kırık bağ sayısının daha az olduğu rapor edilmiştir. Bu durumun cihaz verimliliğini artırmada önemli bir avantaj sağladığı ve güneş pillerindeki fotovoltaik sorunların çözülmesine yardımcı olabilecek önemli bir özellik olduğu belirtilmiştir (Lian vd., 2021).

$Sb_2S_3$  filmleri vakum tabanlı ve çözelti tabanlı tekniklerle üretilebilir.  $Sb_2S_3$  filmleri günümüze kadar kimyasal banyo depolama (Chalapathi vd., 2020; Ben Ameer vd., 2020), sprey piroliz (Abraham vd., 2023; Eensalu vd., 2022), döndürerek kaplama (Wu vd., 2021; Zheng vd., 2019), hidrotermal (Pawar vd., 2022; Chen ve Chen, 2020) gibi çözelti tabanlı ve saçırtma (Luo vd., 2020; Gao vd., 2019), buhar taşınımı ile biriktirme (vapor transport) tekniği VTD (Wang vd., 2021; Hadia vd., 2019), hızlı ısı buharlaştırma (rapid thermal evaporation) (Pan vd., 2019; Yuan, vd., 2017) ve ısı buharlaştırma (Lian vd., 2021; Sotelo vd., 2017) gibi vakum tabanlı teknikler kullanılarak üretilmiştir.

İlk yıllarda  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretiminde genellikle kimyasal banyo tekniği kullanılmaktaydı. Kimyasal banyo tekniğini kullanarak  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimini ilk deneyen bilim insanlarından Lokhande, filmlerin üretiminde  $Na_2S_2O_3$  ve  $Sb_2O_3$  kimyasallarını kaynak olarak kullanmıştır (Lokhande, 1991). Sonraki yıllarda Savadoga ve Mandal kimyasal banyo yöntemiyle  $Sb_2S_3$  üretmişler ve bu bileşiğin fotovoltaik materyal olarak kullanımı için öncülük etmişlerdir (Savadoga ve Mandal, 1992). Savadoga ve Mandal birer yıl arayla  $Sb_2S_3$  tabanlı aygıtlar için deneysel olarak %5,19 ve %5,50'lik verimlilik değerlerini elde ederek bu malzemenin güneş hücreleri için önemini ortaya koymuşlardır (Savadoga ve Mandal, 1993; Savadoga ve Mandal, 1994). Şu ana kadar  $Sb_2S_3$  tabanlı aygıtlar için deneysel olarak elde edilen en yüksek verimlilik değeri %8,32 olarak belirtilmiştir (Chen J vd., 2023; Zhu vd., 2023). Yapılan çalışmalarda  $Sb_2(S_xSe_y)$  alaşımının bant aralığı değişimine izin verdiği ve Se katkısının verimlilik değerini arttırdığı görülmüştür. Verimlilik açısından değerlendirildiğinde hem S hem de Se kullanılarak üretilen  $Sb_2(S,Se)_3$  malzemeleri ile oluşturulan aygıtlarda elde edilen rekor verimlilik değeri %10,75'tir (Chen X vd., 2023). Se elementinin toksik olması ve S elementine göre doğada daha az bulunması uzun vadeli düşünüldüğünde "Se kıtlığı" nedeni ile fotovoltaik uygulamalarda problemlere neden olabilir. Bu nedenle güneş hücrelerinde Se içermeyen  $Sb_2S_3$  filmlerinin kullanımı ve bu malzeme üzerine araştırmaların yoğunlaştırılması daha gerçekçi görünmektedir.

Çözelti tabanlı tekniklerle üretilen  $Sb_2S_3$  tabanlı aygıtlar için verimlilik değerleri yüksek olsa da bu tekniklerde çözücülerden kaynaklanan karbon bileşikleri ve oksit gibi safsızlıkların kaçınılmaz olması, bilim insanlarını vakum tabanlı tekniklere yöneltmiştir (Zhang vd., 2017; Choi vd., 2014).

$Sb_2S_3$  filmlerini elde etmek için vakum tabanlı üretim teknikleri arasında en sık kullanılan teknikler ısı buharlaştırma ve hızlı ısı buharlaştırmadır. Hızlı ısı buharlaştırma tekniği temelde buhar taşınımı ile biriktirme (VTD) tekniği olarak bilinen üretim tekniğine dayanmaktadır. Hızlı ısı buharlaştırma tekniğinde  $Sb_2S_3$  tozları bir tüp fırın içerisinde hızlı bir şekilde buharlaştırılarak  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi gerçekleştirilebilmektedir (Pan vd., 2019; Yuan, vd., 2017). Isı buharlaştırma ve hızlı ısı buharlaştırma teknikleri kullanarak üretilen  $Sb_2S_3$  tabanlı aygıtlara ait verimlilik değerleri Çizelge 2.1' de verilmiştir.

Çizelge 2.1. Isıl buharlaştırma ve hızlı ısıl buharlaştırma teknikleri kullanarak üretilen  $Sb_2S_3$  tabanlı aygıtlara ait verimlilik değerleri (Kondrotas vd., 2018; Yin, vd., 2019).

Cihaz Konfigurasyonu	$\eta$ (%)	$V_{oc}$ (V)	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Doluluk Faktörü (%)	Teknik	Literatür Kaynağı
Mo/ $Sb_2S_3$ /CdS/ZnO/ZnO:Al	0,65	0,19	9,7	0,35	Hızlı Isıl Buh.	Zhang, vd., 2017
ITO/CdS/ $Sb_2S_3$ /Au	3,50	0,71	10,8	0,47	Hızlı Isıl Buh.	Yuan, vd., 2016
ITO/CdS/ $Sb_2S_3$ /Au	4,17	0,71	11,4	0,51	Hızlı Isıl Buh.	Yuan, vd., 2017
FTO/CdS/ $Sb_2S_3$ /C–Ag	1,27	0,60	6,12	0,35	Isıl Buh.	Escorcia-García, vd., 2014
FTO/CdS/ $Sb_2S_3$ /Au	3,01	0,58	10,9	0,36	Isıl Buh.	Chen, vd., 2017
Cam/FTO/bi-TiO <sub>2</sub> /c-TiO <sub>2</sub> / $Sb_2S_3$ /HTM/Au	5,80	0,71	16,11	0,50	Isıl Buh.	Yin, vd., 2019

Çizelge 2.1’de görüldüğü üzere ısıl buharlaştırma tekniği ile üretilen  $Sb_2S_3$  tabanlı aygıtlarda elde edilen verimlilik değerlerinin giderek arttığı ve %5,80’lik değer ile vakum tabanlı teknikler arasında lider durumda olduğu görülmektedir. Yakın dönemde ısıl buharlaştırma yöntemi kullanılarak gerçekleştirilen bazı çalışmaların üretim parametreleri ve koşulları aşağıda değerlendirilmiştir.

Tavlama sıcaklığı  $Sb_2S_3$  filmlerinin oluşumunda büyük öneme sahip bir parametredir ve bu yüzden üzerinde sıklıkla çalışılan parametreler arasında yer almaktadır. Yapılan bu tür bir çalışmada, öncelikle kaplamada kullanılacak olan hedef malzeme hazırlanmıştır. Hedef malzemeyi üretmek için ticari olarak temin edilen %99,99 saflıktaki  $Sb_2S_3$  tozu kullanılmıştır.  $Sb_2S_3$  tozu hidrolik pres ile preslenerek 2 mm çaplı peletler elde edilmiştir. Elde edilen  $Sb_2S_3$  peletlerini buharlaştırmak için  $Al_2O_3$  potaları kullanılmıştır. Bu çalışmada cam altaşlar tercih edilmiştir. Altaş temizliği ultrasonik banyo içerisinde aseton ve metilen kullanılarak yapılmıştır. Buharlaştırma işlemi  $2 \times 10^{-4}$  mbar vakum altında, 35 A kaynak akımı sürülerek gerçekleştirilmiştir. Film biriktirme hızı ve kalınlığı bir kuvars kristal monitör yardımı ile takip edilmiştir. Film biriktirme hızı 10 nm/s, film kalınlığı ise 1,71  $\mu$ m

olarak belirlenmiştir. Isıl buharlaştırma yöntemi ile üretilen  $Sb_2S_3$  filmleri, Ar atmosferinde, 150, 200 ve 250 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda, bir saat boyunca tavlanaarak elde edilmiştir (Ali vd., 2016). Isıl tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisini araştıran diğer bir çalışma ise monitör ve ekranlarda kullanılan Corning camları alttaş olarak kullanılmıştır. Buharlaştırma malzemesi olarak ise %99,999 saflıktaki  $Sb_2S_3$  tozu kullanılmıştır. Buharlaştırma işlemi  $1 \times 10^{-5}$  torr basınç altında, 3 Å/s kaplama hızında gerçekleştirilmiştir. Kaplama esnasında alttaş sıcaklığının oda sıcaklığında olmasına özen gösterilmiştir. Kaplama işlemi tamamlandıktan sonra, kükürt kaybını telafi etmek amacıyla kaplanan filmler kükürt atmosferinde ısıl tavlama işlemine tabii tutulmuştur. Yapılan denemeler sonucunda 5 mg S miktarının kükürt kaybını karşılamak için yeterli olduğu rapor edilmiştir. Bu bilgilerden yola çıkan Sotelo ve grubu kaplaması yapılan  $Sb_2S_3$  filmlerini kükürt atmosferinde, 250, 275, 300, 325, 350 ve 400 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda, 30 dakika boyunca ısıl işleme tabi tutarak üretmişlerdir (Sotelo vd., 2017). Kuvars bir pota kullanmayı tercih eden Tigau ve Condurache-Bota,  $5 \times 10^{-5}$  torr basınç altında ve yaklaşık oda sıcaklığında (293 K) tutulan cam alttaşlar üzerine  $Sb_2S_3$  filmlerini ısıl buharlaştırma yöntemi ile kaplamışlardır. Kaplaması yapılan filmler daha sonra vakum ortamında, 500 K sıcaklıkta bir saat boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur (Tigau ve Condurache-Bota, 2014).

Alttaş (taban) sıcaklığı filmlerin yüzeye daha etkin tutunmasını ve homojen bir yapının oluşmasını sağladığından dolayı önemli bir parametredir ve  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretiminde literatürde sıklıkla çalışılan parametreler arasında yer almaktadır. Yapılan bu tür bir çalışmada 343, 373, 423, 473 ve 498 K arasında değişen farklı alttaş sıcaklıkları kullanılarak  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Buharlaştırma malzemesi olarak %99,99 saflıktaki  $Sb_2S_3$  tozu tercih edilmiştir.  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi  $1,33 \times 10^{-3}$  Pa kazan basıncında gerçekleştirilmiştir. Film biriktirme hızı kuvars osilatör kalınlık monitörü yardımı ile takip edilmiş ve 1,2 nm/s olarak belirlenmiştir. Üretim sonrası yapılan hesaplamalarda film kalınlıkları ~3686 nm olarak bulunmuştur (El Zawawi vd., 1998). 293 ve 523 K alttaş sıcaklığında  $Sb_2S_3$  filmlerini üreten Tigau,  $5 \times 10^{-5}$  torr vakum altındaki buharlaştırma malzemesine uygulanacak olan uygun sıcaklığın 810 K olduğunu rapor etmiştir. Buharlaştırma malzemesi olarak %99,99 saflıktaki  $Sb_2S_3$  tozu kullanılmıştır. Çalışmada kuvars bir pota ve cam alttaş tercih edilmiştir. Alttaş ve pota arası uzaklık ~10 cm olarak belirlenmiştir. 1,5 nm/s film biriktirme hızının  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi için uygun olduğu ve bu hızın çalışmanın tekrarlanabilirliği açısından önemli olduğu

vurgulanmıştır. Ayrıca 1,5 nm/s film biriktirme hızında üretilen filmlerin stokiometrik oranın, buharlaştırmada kullanılan  $Sb_2S_3$  tozunun oranına çok yakın olduğu belirlenmiştir. Yine film homojenliği için alttaşın döndürülmesinin önemli olduğu vurgulanmıştır (Tigau, 2008). Bu grup tarafından yapılan bir başka çalışmada, alttaş ve tavlama sıcaklığının  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisi araştırılmıştır. 300 ve 498 K alttaş sıcaklığında  $Sb_2S_3$  filmleri üretilmiştir. 300 K alttaş sıcaklığında üretilen  $Sb_2S_3$  filmleri amorf yapıda oluşurken, 498 K alttaş sıcaklığında üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin polikristal yapıda oluştuğu görülmüştür. Ayrıca 300 K alttaş sıcaklığında üretilen filmlerin, 473 K sıcaklıkta ısıtılma tabii tutulması sonucunda  $Sb_2S_3$  filmlerinin amorf yapıdan polikristal yapıya döndüğü rapor edilmiştir. Isıl tavlama işlemi 6,5K/dk sıcaklık artış hızı kullanılarak hava ortamında 30 dakikada gerçekleştirilmiştir. Ayrıca soğutma işlemi de sıcaklık artış hızına benzer bir oran kullanılarak gerçekleştirilmiştir (Tigau vd., 2005). Açıklandığı üzere literatürde buharlaştırma malzemesi olarak genellikle  $Sb_2S_3$  tozu direkt olarak kullanılmaktadır. Bazı çalışmalarda ise Sb ve S elementleri kullanılarak özel buharlaştırma malzemeleri hazırlanmaktadır. Yapılan bu tür bir çalışmada buharlaştırma malzemesi olarak %99,99 saflıktaki Sb ve S elementleri 2:3 oranında kullanılarak  $Sb_2S_3$  külçeleri elde edilmiştir. Yapılan çalışmada film kalınlığı parametre olarak araştırılmış ve 300, 521, 643 ve 789 nm olmak üzere dört farklı kalınlıkta  $Sb_2S_3$  filmi üretilmiştir (Zaki vd., 2021). Yapılan başka bir çalışmada %99,999 saflıktaki Sb ve S elementleri stokiometriye uygun şekilde kullanılarak külçe şeklinde buharlaştırma malzemeleri hazırlanmıştır. Bu hedef malzemeleri üretebilmek için Sb ve S elementleri vakumlu bir kuvars tüp içerisinde karıştırılarak ısıtılmıştır. Kükürt elementinin buhar basıncı sebebiyle tüpün çatlamasını önlemek amacıyla  $20^\circ C/sa$  olacak şekilde yavaş yavaş  $650^\circ C$  kadar ısıtılmıştır. Buharlaştırma malzemesi  $650^\circ C$  sıcaklıkta 48 saat boyunca bekletilmiştir. Daha sonrasında yine kuvars tüpün çatlamasını engellemek amacıyla  $7^\circ C/sa$  olacak şekilde yavaş yavaş soğutularak hedef malzeme hazırlanmıştır. Çalışmalarında tantal pota ve cam alttaşlar (26x12x1,35mm) kullanan Aousgi ve Kanzari,  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimini  $1 \times 10^{-6}$  torr kazan basıncında gerçekleştirmişlerdir.  $1 \times 10^{-6}$  torr kazan basıncında hazırlanan  $Sb_2S_3$  buharlaştırma malzemesinin, kaynama noktasının  $\sim 200^\circ C$  olduğu rapor edilmiştir. Yapılan çalışmalarda 30, 80, 120, 150, 180 ve  $240^\circ C$  arasında değişen farklı alttaş sıcaklıkları kullanılarak  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir (Aousgi ve Kanzari, 2010; Aousgi ve Kanzari, 2013). Alttaş sıcaklığı üzerine yapılan bir diğer çalışmada 25, 250, 260 ve  $270^\circ C$  arasında değişen farklı alttaş sıcaklıkları kullanılarak  $Sb_2S_3$  filmleri elde edilmiştir. Bu çalışmada  $\sim 0,15g$  ağırlığında  $Sb_2S_3$  taneleri (granül)

kullanılmıştır. Aousgi vd. alttaş sıcaklığı üzerine yaptıkları çalışmaların sonucunda,  $Sb_2S_3$  filmlerinin ısı buharlaştırma yöntemi ile üretiminde, önemli bir bilgiye ulaşmışlardır.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  altındaki alttaş sıcaklığında üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin amorf yapıda olduğu görülmüştür.  $250\text{ }^\circ\text{C}$  ve üzerindeki alttaş sıcaklığında üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin ise kristalleşmeye başladığı ve polikristal yapıya sahip olduğu rapor edilmiştir (Aousgi vd., 2015). Yin ve grubu ise Sb ve S tozlarını bir tungsten potaya ve  $Sb_2S_3$  tozunu ayrı bir tungsten potaya yerleştirerek  $Sb_2S_3$  filmlerini elde etmişlerdir. Çalışmada FTO kaplanmış cam alttaşlar kullanılarak  $5 \times 10^{-4}$  Pa basınç düzeyinde yapılan buharlaştırma işleminde bir potada 0,2g S veya Sb tozu ve diğer potada 0,6g  $Sb_2S_3$  tozu kullanılmıştır. S/Sb ve  $Sb_2S_3$  buharlaştırma malzemelerinin biriktirme hızları sırasıyla 1 ve 3-4 nm/s'ye ulaştığında kaplama işlemi başlatılmış ve  $\sim 100$  nm kalınlığa kadar devam edilmiştir. Film depolama işleminde alttaş ısıtma kullanılmamıştır. Filmler daha sonra  $N_2$  atmosferindeki eldivenli kabin (glove box) içerisine yerleştirilen sıcak plakalar (hot plate) üzerinde  $300\text{ }^\circ\text{C}$ 'de iki saat boyunca ısı işleme tabii tutulmuştur (Yin vd., 2019).

Aygıt verimliliğinin artırılmasındaki en önemli adım olan cihaz geometrisi de literatürde sıklıkla araştırılan konular arasındadır. Farklı alttaşların  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkilerinin araştırıldığı bir çalışmada  $Sb_2S_3$  filmleri Cam/FTO/CdS ve cam alttaşlar üzerine üretilmiştir. Ayrıca 280, 300, 320 ve  $350\text{ }^\circ\text{C}$  arasında değişen farklı alttaş sıcaklıkları kullanılarak, alttaş sıcaklığının  $Sb_2S_3$  filmleri üzerine etkisi araştırılmıştır. (Chen vd., 2017). Yine buna benzer bir çalışma gerçekleştiren Lan vd. ise çalışmalarında, Li katkılı FTO ve FTO kaplı cam ( $2 \times 2\text{ cm}^2$ ) alttaşlar üzerine  $Sb_2S_3$  filmlerini elde etmiştir. Buharlaştırma işlemi  $1,5 \times 10^{-3}$  Pa vakum altında %99,999 saflıktaki  $Sb_2S_3$  tozu kullanılarak yapılmıştır. Filmler daha sonra  $N_2$  atmosferindeki eldivenli kabin içerisine yerleştirilen ısıtıcı plakalar üzerinde  $275\text{ }^\circ\text{C}$ 'de 10 dakika boyunca ısı işleme tabii tutulmuştur (Lan vd., 2018). Yapılan bir çalışmada  $Sb_2S_3$  filmleri tek kristal silikon alttaşlar (n-Si) üzerine 310 K alttaş sıcaklığında ısı buharlaştırma yöntemi ile üretilmiştir. Üretilen yapının geometrisi p- $Sb_2S_3$ /n-Si şeklindedir.  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi  $1 \times 10^{-4}$  Pa kazan basıncında, 5 nm/dk'lık film biriktirme hızında gerçekleştirilmiştir. Film kalınlığı  $\sim 450$  nm olarak belirlenmiştir (Abd-El-Rahman ve Darwish, 2011). Yapılan bir başka çalışmada Cam/FTO/CdS üzerine 350, 550, 800 ve 1100 nm olacak şekilde farklı kalınlıklarda  $Sb_2S_3$  filmleri kaplanarak, Cam/FTO/CdS/ $Sb_2S_3$ /Au şeklinde cihaz geometrisi elde edilmiştir.  $Sb_2S_3$  filmlerini buharlaştırmak için tungsten tel ile sarılmış seramik potalar kullanılmıştır (Qiao vd., 2017).

Escorcia-García vd. (2014) tarafından yapılan çalışmada biriktirme hızı 1-2 nm/s olarak belirlendiğinde, buharlaştırma malzemesi ve film kalınlığı arasında bir ilişki olduğu vurgulanmıştır. 100 ve 400 mg  $Sb_2S_3$  tozu kullanıldığında sırasıyla 110 ve 450nm kalınlığında filmlerin elde edildiği rapor edilmiştir. Bu çalışmada 3 mm kalınlığında FTO kaplı cam alttaşlar 2,5x2,5 cm kalınlıkta kesilerek üretime hazır hale getirilmiştir. Çalışmada öncelikle kimyasal banyo yöntemi kullanılarak FTO/CdS eklemi elde edilmiştir. Daha sonrasında bu yapı üzerine ısı buharlaştırma yöntemi ile  $Sb_2S_3$  filmleri üretilerek FTO/CdS/ $Sb_2S_3$ /C-Ag cihaz yapısı elde edilmiştir. Buharlaştırma işlemi  $1,3 \times 10^{-3}$  Pa basınç altında gerçekleştirilmiştir. Isıl buharlaştırma cihazındaki kuvars halojen lambalar yardımıyla alttaşlar 400 °C'ye kadar ısıtılmıştır.

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında soğurucu tabaka olarak kullanılacak  $Sb_2S_3$  filmlerinde bulunan elementlerin dağılımı, filmlerin yüzeysel, yapısal, optik ve elektrik özellikleri aygıt verimliliği üzerinde oldukça büyük bir etkiye sahiptir. Bu nedenle bu bahsedilen özelliklerin detaylı analizlerinin yapılması, hem  $Sb_2S_3$  film yapısının daha iyi anlaşılması hem de gelecekteki çalışmalarda yapılacak optimizasyonlar açısından önem arz etmektedir. Yakın dönemde ısı buharlaştırma yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalarda elde edilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin fiziksel özellikleri aşağıda değerlendirilmiştir.

PV güneş hücrelerinde kullanılacak olan soğurucu tabakaların uygun optik bant aralığı ( $E_g$ ) değerlerine ve yüksek soğurma katsayısına sahip olması beklenir.  $Sb_2S_3$  filmleri üzerine yapılan literatür çalışmalarında bu filmlerin soğurma katsayısının  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$  gibi oldukça yüksek değerlerde olduğu görülmüştür (Zaki vd., 2021; Sotelo vd., 2017; Zhang vd., 2015; Aousgi ve Kanzari, 2010).  $Sb_2S_3$  filmlerinin bant aralığı değeri ise ideal değerden yüksek olsa da bu filmlerle tasarlanan aygıtlarda Shockley–Queisser teorisine göre maksimum güç dönüşüm verimliliği %28,64 olarak öngörülmüştür (Rühle, 2016). Literatürde güneş hücrelerine uygun  $Sb_2S_3$  soğurucu tabakalar üretebilmek için farklı parametreler ile çalışmalar yapılmış ve optik bant aralığı değerinin farklı parametreler aracılığıyla kısmen düşürülebildiği görülmüştür. Yakın dönemde ısı buharlaştırma yöntemi kullanılarak yapılan çalışmalardaki  $Sb_2S_3$  filmlerinin optik bant aralığı değerleri ve optik özellikleri aşağıda değerlendirilmiştir.

Alttaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen filmlerin amorf yapıda oluştuğu gözlenmiştir. Bu nedenle üretilen filmlerin optik bant aralığı değerlerinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür (Sotelo vd., 2017; Ali vd., 2016; Tigau ve Condurache-Bota, 2014; Aousgi vd., 2015; El Zawawi vd., 1998). Sotelo vd. alttaş sıcaklığını kullanmadan (ısı buharlaştırma yöntemiyle) gerçekleştirdikleri çalışmada,  $Sb_2S_3$  filmlerinin direkt bant aralığını 2,2 eV olarak belirlemişlerdir. Daha sonra kükürt atmosferinde, 225, 250, 275, 300, 325, 350 ve 400 °C sıcaklıklarda, 30 dakika boyunca ısı işleme tabi tutularak elde edilen filmlerde optik bant aralığı değerlerinin azalarak sırası ile 2,1, 1,9, 1,8, 1,7, 1,6, 1,7 ve 1,7 eV olduğu bulunmuştur (Sotelo vd., 2017).

Alttaş sıcaklığının  $Sb_2S_3$  filmlerinin optik özellikleri üzerindeki etkileri oldukça büyük ve önemlidir. Yapılan bir çalışmada 30-240 °C arasında değişen farklı alttaş sıcaklıklarında (ısı buharlaştırma yardımıyla) üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin direkt bant aralığı değerlerinin 2.08 eV'dan 1.86 eV'a düştüğü rapor edilmiştir. (Aousgi ve Kanzari, 2010). Alttaş sıcaklığı üzerine çalışmalar yapan Aousgi ve Kanzari bir çalışma grubu oluşturarak yaptığı çalışmada, 25-270 °C arasında değişen farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin direkt optik bant aralığı değerlerinin 1,98 eV'dan 1,74 eV'a düştüğü rapor edilmiştir. Ayrıca alttaş sıcaklığı artışının kırılma indisi değerini 2,6'dan 2,8'e çıkmasını sağladığı da belirtilmiştir (Aousgi vd., 2015). El Zawawi vd. (1998) alttaş sıcaklığını kullanmadan yaptıkları bir çalışmada,  $Sb_2S_3$  filmlerinin direkt bant aralığını ~2 eV olarak belirlemişlerdir. 300-473 K arasında değişen farklı alttaş sıcaklıklarında üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin direkt optik bant aralığı değerlerinin ise 1,78 eV'dan 1,62 eV'a düştüğü rapor edilmiştir. Ancak alttaş sıcaklığı 498 K'e çıkarıldığında bant aralığının 1,8 eV'a çıktığı görülmüştür.

2021 yılında yapılan bir çalışmada film kalınlığının optik özellikler üzerine olan etkisi araştırılmıştır. Yapılan optik analizler sonucunda film kalınlığının 600 nm'den büyük olduğu durumlarda  $Sb_2S_3$  filmlerinin fotovoltaik güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanımı için uygun olduğu vurgulanmıştır. Düşük kalınlıkta elde edilen filmlerin ise nispeten yüksek optik bant aralığı değerleri nedeniyle tandem yapılarda ön hücre olarak kullanılması önerilmiştir (Zaki vd., 2021).

Literatürde  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretim parametrelerine bağlı olarak amorf ve polikristal yapıda oluşabildikleri belirtilmiştir. Üretim parametrelerinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristallenmesi yanında yapısal parametreler üzerinde de etkisinin oldukça yüksek olduğu görülmüştür. Yakın dönemde ısı buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özellikleri aşağıda değerlendirilmiştir.

$Sb_2S_3$  filmleri genellikle tek fazda oluşmaktadır. Ancak üretim koşullarından dolayı safsızlıklar ve oksitlenmeler de görülebilmektedir. Ayrıca kristal yöneliminin ortaya konulması açısından yapısal özellikleri araştırmak oldukça önemlidir. Bu noktada yapısal analizler hem olası oksitlenme ve safsızlıkları belirlemek hem de diğer yapısal özellikleri aydınlatmak adına önem arz etmektedir.

Alttaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin amorf yapıda oluştuğu gözlenmiştir (Ali vd., 2016; Sotelo vd., 2017; Tigau ve Condurache-Bota, 2014; Aousgi vd., 2015; El Zawawi vd., 1998). Ancak daha sonrasında belirli sıcaklık değerlerinde yapılan ısı tavlama işlemi ile  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısının yeniden düzenlenebildiği ve polikristal yapıda oluştuğu görülmüştür (Sotelo vd., 2017; Ali vd., 2016; Tigau vd., 2005).

Sotelo ve grubunun çalışmasında kükürt atmosferinde 30 dakika boyunca ısı tavlama işlemine tabii tutulan filmlerin 225 °C de amorf yapıda oluştuğu gözlenirken, 250 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda polikristal yapıya döndüğü rapor edilmiştir. Buna ek olarak tavlama sıcaklığına bağlı olarak filmlerin tercihli yönelimlerinin değiştiği tespit edilmiş ve tavlama sıcaklığı aracılığıyla filmlerin tercihli yönelimlerinin kontrol edilebileceği öngörülmüştür. Ayrıca çalışmada Raman analizleri de yapılmıştır. 299, 280, 237, 188, 155, 126 ve 97  $cm^{-1}$  değerlerinde gözlenen Raman piklerinin stibnit fazına ait olduğu rapor edilmiştir. Bu Raman piklerine ek olarak 280 ve 299  $cm^{-1}$  dalga sayındaki pikler ise  $C_{3v}$  simetrisine sahip  $Sb_2S_3$  piramit birimlerinin titreşimlerine atfedilmiştir (Sotelo vd., 2017; Boughalmi, vd., 2014).

Aousgi ve grubu 250 °C'nin alttaş sıcaklığı için kritik bir değer olduğunu belirtmişlerdir. 250 °C'nin altındaki alttaş sıcaklığında üretilen filmlerin amorf yapıda oluştuğu gözlemlenmiştir. 250 °C ve üzerindeki alttaş sıcaklığında üretilen filmlerin ise polikristal yapıda oluştuğu rapor edilmiştir. Yapılan XRD analizlerinde  $2\theta=24,91^\circ$  de

(301) pikinin 250 °C’de ortaya çıkmaya başladığı ve Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin ortorombik yapıya sahip olduğu belirtilmiştir. Ayrıca alttaş sıcaklığındaki artışın başta (301) piki olmak üzere tüm piklerin şiddetinde artışa sebep olduğu rapor edilmiştir. 270 °C de üretilen filmlerde (301) pikinin en şiddetli pik olduğu görülmüştür (Aousgi vd., 2015).

Yapılan bir çalışmada, alttaş ve tavlama sıcaklığının Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri üzerindeki etkisi araştırılmış, 300 ve 498 K alttaş sıcaklığında Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri üretilmiştir. 300 K alttaş sıcaklığında üretilen Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri amorf yapıda oluşurken, 498 K alttaş sıcaklığında üretilen Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin polikristal yapıda oluştuğu görülmüştür. Ayrıca sonucunda Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin amorf yapıdan polikristal yapıya döndüğü rapor edilmiştir. Isıl tavlama işlemi 6,5 K/dk sıcaklık artış hızı kullanılarak hava ortamında 30 dakikada gerçekleştirilmiştir. Yapılan çalışmada hava ortamında tavlamanın Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinde safsızlığa neden olarak kübik kristal yapıda Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazının ortaya çıkmasına neden olduğu rapor edilmiştir. Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fazı 2θ= 35°’de küçük bir (331) piki olarak görülmüştür. Ayrıca 2θ= 22,5°, 28°, 35° ve 39,6°’de sırasıyla (220), (222), (331) ve (422) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pikleri görülmüştür (Tigau vd., 2005).

Tavlama ve alttaş sıcaklığının filmlerin kristallenmesi ve oluşumu üzerinde çok önemli olduğu görülmektedir. Genellikle hem tavlama hem de alttaş sıcaklığındaki artışın tane boyutu ve pik şiddetini artırması, dolayısıyla kristal kalitesini artırması bakımından oldukça avantaj sağladığı söylenebilir.

Yüzey mobilitesi ve yüzey saçılmaları güneş hücresi verimini önemli derecede etkilediği için yüzey özelliklerinin incelenmesi soğurucu tabakalar için önem arz etmektedir.

Sotelo ve grubu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinde tavlama (sülfürleme) sıcaklığının morfolojik özellikler üzerine etkisini görmek amacıyla (225-400°C S atmosferinde) detaylı incelemeler gerçekleştirmiştir. Bu çalışmada 225 °C’lik tavlama sıcaklığında tavlanan film yüzeylerinin düzgün ve pürüzsüz olmalarına rağmen parçacık oluşumlarının gözlenmediği rapor edilmiştir. Parçacıkların, polikristal yapıların oluşmaya başladığı tavlama sıcaklığı değeri olan, 250 °C’de oluşmaya başladığı ve 325 °C’ye kadar parçacık oluşumunun devam ettiği sonucuna varılmıştır. 325 °C sıcaklıkta tavlanan filmlerde en küçük boyutlu homojen parçacık oluşumları gözlenmiş ve bu sıcaklığın üzerinde parçacık boyutlarının tekrar arttığı

görülmüştür. Sotelo vd. film morfolojilerinden yola çıkarak  $Sb_2S_3$  filmlerinin yeniden kristallenmesi için gerekli olan kritik sıcaklığın  $325\text{ }^\circ\text{C}$  olduğunu ifade etmişlerdir. Ayrıca tavlama sıcaklığındaki artışın yüzey pürüzlülüğünü artırdığı da belirtilmiştir (Sotelo vd., 2017). Aousgi ve gurubu da alttaş sıcaklığındaki artışın tane boyutu ve pürüzlülük değerlerini artırdığını rapor etmişlerdir (Aousgi vd., 2015).

Literatürde  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özelliklerinin incelenmesi üzerine yapılan çalışmalar oldukça kısıtlıdır. Farklı tekniklerle üretilen  $Sb_2S_3$  filmleri üzerine yapılan çalışmalarda (karanlıkta elde edilen) elektriksel özdirenç değerlerinin  $\sim 10^7\text{--}10^8\ \Omega\text{cm}$  mertebelerinde ve oldukça yüksek olduğu belirtilmektedir (Montes vd., 2016; Rodriguez vd., 2010; Rajpure ve Bhosale, 2000; Sankapal vd., 1999). Literatürde C, Ag, Fe, Co ve Cu gibi elementler ile katkılama yaparak  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özdirencini kısmen düşürebilen çalışmalar mevcuttur. Ancak katkılama işlemi, yapıda oluşabilecek ikincil fazların olasılığını artırmakta ve bu fazlar fotovoltaik hücrenin verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Myagmarserejid vd., 2021; Cardenas vd., 2009).

$Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özelliklerinde rol oynayabilecek doğal kusurlar, katkılar ve bunların kompleksleri ile ilgili literatürde yeteri kadar teorik çalışma olmamakla birlikte Zhao vd. (2021) tarafından yapılan çalışmada bu kusurlar teorik olarak değerlendirilmiştir. Bu tez çalışması kapsamında deneysel olarak gerçekleştirilen elektriksel karakterizasyonlar sonucunda elde edilen veriler literatürdeki mevcut teorik çalışmalar göz önüne alınarak değerlendirilmiştir. Bu çalışmalarda kükürt boşluğu ( $V_S$ ) ve antimon boşluğu ( $V_{Sb}$ ) kusurları  $Sb_2S_3$  yapısında ortaya çıkan doğal kusurlar olarak belirtilmektedir ve bu kusurlar Fermi seviyesini bant aralığının orta kısımlarına doğru çekmektedir. Açıklanan bu durum  $Sb_2S_3$  filmlerindeki yüksek özdirencin temel kaynağı olarak vurgulanmaktadır.  $Sb_2S_3$  temelli güneş hücresi aygıtlarında verimlilik değerlerini kısıtlayan en önemli faktör bu bahsedilen kusurlardan kaynaklı olan ve bant aralığı içinde yer alan seviyeler vasıtasıyla gerçekleşen yüksek miktardaki rekombinasyon süreçleridir.

$Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özelliklerinin araştırıldığı çalışmalarda p-tipi iletkenliğe sahip  $Sb_2S_3$  filmleri için özdirenç değerlerinin bu bahsedilen kusur mekanizmaları sebebiyle  $1 \times 10^8\ \Omega\text{cm}$  mertebesinde olduğu rapor edilmiştir (Zhao vd., 2021; Montes vd., 2016; Darga

vd., 2013). Bu nedenle kusur özelliklerinin iyi anlaşılması ve mümkünse  $Sb_2S_3$  filmlerinde bu kusur davranışının yönetilebilmesi önem arz etmektedir.

Daha önce de belirtildiği üzere  $Sb_2S_3$  yapısında kükürt ve antimon elementleri için sırasıyla üç ve iki adet eşdeğer olmayan kristal konumu tanımlanmaktadır (Şekil 2.1 ve Şekil 2.2). Bu durum yapının kovalent ve iyonik bağları birlikte içeren kompleks bir koordinasyon çevresine sahip olduğunu işaret etmektedir. Üç eşdeğer olmayan kristal konumunda bulunan kükürt boşlukları  $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$  ve  $V_{S3}$  olarak adlandırılabilir. Hem antimon hem de kükürt zengini şartlar altında bu kusurların oluşum enerjileri teorik olarak değerlendirilmiş ve en önemli doğal noktasal kusurların kükürt ve antimon boşlukları olduğu belirtilmiştir. Düşük oluşum enerjisine sahip olan kusurların iletim özelliklerinde de baskın rol oynayacağı bilinmektedir. Kükürt boşlukları  $Sb_2S_3$  filmlerinde en etkili donör kusuru olarak bilinmektedir. Ancak daha önce de belirtildiği gibi üç farklı konumda bulunan kükürt boşluklarının oluşum enerjileri de birbirinden farklıdır. Bu kusurlar içerisinde  $V_{S2}$  en kararlı kusur olarak belirtilirken,  $V_{S1}$  ve  $V_{S3}$  daha az kararlı kusurlar olarak belirtilmektedir. Bununla birlikte  $V_{S1}$  ve  $V_{S3}$  derin donör tuzağı olarak davranırken,  $V_{S2}$  sığ bir donör olarak davranış sergilemektedir. Yapılan çalışmada geçiş seviyeleri  $V_{S1}$  ve  $V_{S3}$  için sırasıyla valans bandı üzerinde 1,18eV ve 1,00 eV olarak hesaplanmıştır (Zhao vd., 2021).

Burada  $V_{S2}$  kusurunun sığ bir kusur olarak davranması temel olarak bu kükürt boşluğu etrafındaki uzun Sb-Sb bağlarından kaynaklanmaktadır. Kusur içermeyen bir  $Sb_2S_3$  yapısı düşünüldüğünde  $S_1$ ,  $S_2$  ve  $S_3$  konumları komşuluğundaki ortalama Sb-Sb mesafeleri sırasıyla 3,84, 3,95 ve 3,88 Å'dur. Ancak kükürt boşluğu oluşması durumunda bu Sb-Sb mesafeleri  $V_{S1}$ ,  $V_{S2}$  ve  $V_{S3}$  için sırasıyla 4,20, 4,53 ve 4,19 Å olmaktadır (Zhao vd., 2021). Bu durum tamamen Coulomb itmesi ile ilgili bir durumdur.  $V_{S1}$  ve  $V_{S3}$  kusurları göz önüne alındığında kükürt boşluğu komşuluğundaki Sb atomları Sb-Sb hibritleşmesini kuvvetlendirmek ve iki elektronu tuzaklamak üzere boşluğun merkezine doğru birbirine yaklaşmaktadır. Bu durum  $V_{S1}$  ve  $V_{S3}$  kusurları için nötral bir davranışa sebep olmaktadır. Bununla birlikte, bu şekilde bir elektron tuzaklaması  $V_{S2}$  kusurları için enerjik olarak çok tercih edilebilir bir durum değildir. Çünkü bu kusurda Sb-Sb arası mesafeler daha uzundur ve bu durum kusurun kendini daha sığ bir tuzak olarak göstermesine sebep olmaktadır.

Sb boşlukları daha önce de belirtildiği gibi antimon sülfür filmlerinde bir başka baskın kusur olarak dikkat çekmektedir. İki eşdeğer olmayan kristal konumunda bulunan Sb konumlarından  $V_{Sb1}$ ,  $V_{Sb2}$ 'ye göre daha karardır. Hem  $V_{Sb1}$  hem de  $V_{Sb2}$  derin hol tuzak seviyeleri sergilerler ve bu durum hol taşıyıcı verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir.

Antimon yerine geçen kükürt ( $S_{Sb}$ ) veya kükürt yerine geçen antimon ( $S_{Sb}$ ) gibi antisite kusurları  $V_S$  ve  $V_{Sb}$  kusurlarıyla karşılaştırıldığında hem antimon zengini hem de kükürt zengini üretim şartlarında daha yüksek oluşum enerjilerine sahiptirler.

Antimon ara durum ( $Sb_i$ ) ve kükürt ara durum ( $S_i$ ) kusurları derin geçiş seviyelerine sahiptir ve bunlar yük rekombinasyon merkezi olarak davranmaktadır. Bununla birlikte bunların oluşum enerjileri oldukça yüksektir ve elektriksel iletimdeki rolleri yok denecek kadar azdır. Bu noktada  $Sb_2Se_3$  filmleri göz önüne alındığında, antimon ve selenyum boşlukları dışında, antisite kusurları da düşük enerjili kusur yapılarıyla iletimde etkin rol almaktadırlar. Buradaki durumun ana sebebi antimon ve selenyum elementleri arasındaki atomik boyut farkının az olmasıdır. Antimon sülfür filmlerinde ise antisite kusurlarının yüksek oluşum enerjisine sahip olması ve elektriksel iletimde etkin rol almaması, Sb ve S atomlarının boyutları arasındaki farkın yüksek olması ile ilişkilidir (Zhao vd., 2021; Savory ve Scanlon, 2019; Huang vd., 2019; Han vd., 2017).

Isıl tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisini araştıran Sotelo ve grubunun kükürt atmosferinde 225-400 °C arasında değişen farklı sıcaklıklarda gerçekleştirdikleri çalışmada, 275 ve 325°C sıcaklıkta tavlanan filmler haricindeki tüm filmlerde karanlıkta alınan elektriksel iletkenlik değerlerinin  $\sim 3 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$  olduğu tespit edilmiştir. 275 ve 325°C sıcaklıkta tavlanan filmlerde ise iletkenlik değerinin artarak  $1,2 \times 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 'e çıktığı görülmüştür. Ayrıca aydınlıkta alınan elektriksel ölçümlerde 275 °C ve üzerinde gerçekleştirilen ısıl tavlama işlemleriyle elektriksel iletkenliğin  $10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 'den  $10^{-7} (\Omega\text{cm})^{-1}$  mertebesine artırılabilirdiği belirtilmiştir (Sotelo vd., 2017). Isıl buharlaştırma yöntemiyle  $Sb_2S_3$  filminin elde edildiği bir başka çalışmada ise, alttaş ve tavlama sıcaklığı parametreleri kullanılarak elektriksel iletkenlik değerlerinin artırılabilirdiği görülmüştür. 300 K alttaş sıcaklığında elde edilen  $Sb_2S_3$  filminin elektriksel iletkenlik değeri  $3,35 \times 10^{-9} (\Omega\text{cm})^{-1}$  iken, 473 K'de gerçekleştirilen ısıl tavlama işlemi sonucunda iletkenlik değerinin  $1,07 \times 10^{-8} (\Omega\text{cm})^{-1}$ 'e artırılabilirdiği tespit edilmiştir. Alttaş sıcaklığı 498 K değerine

yükseltildiğinde elektriksel iletkenlik değerinin  $2,02 \times 10^{-7} (\Omega \text{cm})^{-1}$ 'ye artırılabilirdiği ve bu filmin 473 K'de ısı tavlama işlemine tabi tutulduğunda ise iletkenliğin  $3,34 \times 10^{-7} (\Omega \text{cm})^{-1}$  olduğu rapor edilmiştir (Tigau vd., 2005).

Literatürde birçok çalışmada EDX analizleri ile  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmleri için atomik oranlar belirlenmiştir. Yapılan çalışmalarda ısı tavlama işlemi yapılan filmlerde tavlama sıcaklığının artışına paralel olarak kükürt oranının azaldığı ve tavlama parametreleri değiştirilerek film stokiyometrisinin kontrol edilebileceği görülmüştür (Sotelo vd., 2017; Ali vd., 2016). Daha öncede belirtildiği üzere  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinde gözlemlenen sorunlardan biride tavlama işlemi sonrasında elde edilen filmlerde kükürt eksikliğinin görülmesidir.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmleri üzerine yapılan bazı literatür çalışmalarında S atmosferinde gerçekleştirilen ısı tavlama işlemleri ile tavlama esnasındaki S kaybının kısmen telafi edilebildiği görülmüştür (Gao vd., 2019; Sotelo vd., 2017). Kükürt atmosferinde yapılan bir çalışmada 250 °C ve üzerindeki sıcaklıklarda kükürt oranında azalma olduğu, bununla birlikte 350 °C'de tavlanan numunede ideal stokiyometrik orana en yakın değer elde edildiği belirtilmiştir (Sotelo vd., 2017).

Bugüne dek yapılan çalışmalar değerlendirildiğinde,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin farklı alttaş sıcaklığı ve tavlama sıcaklıklarında elde edildiği ve fiziksel özelliklerinin halen araştırılmakta olduğu görülmektedir. Bununla birlikte, literatürdeki çalışmalarda kısıtlı deney parametreleri ile değerlendirmeler yapılmıştır. Mevcut çalışmalarda farklı gaz akış hızlarında yapılan ısı tavlama işleminin  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmleri üzerindeki etkisi araştırılmamıştır. Ayrıca güneş hücrelerinde aygıt verimini önemli derecede etkileyecek olan soğurucu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  tabakalarının optimizasyonu için detaylı sistematik çalışmalar da azdır. Bu nedenle farklı gaz akış hızı, atmosfer ve sıcaklıklarda yapılan ısı işlemleri gelecekteki potansiyel uygulamaların değerlendirilmesi, yeni araştırmalar için bilgi birikimi ve motivasyon sağlanması gerekmektedir.

Bu tez çalışmasında ısı buharlaştırma yöntemi ile  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin biriktirilmesi ve biriktirme sonrası farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı işlemleri optimizasyonu amaçlamıştır.  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin üretimi için yapılan ön çalışmalarda alttaş sıcaklığının  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin üretimi, alttaş sıcaklığı bir

parametre olarak kullanılmadan gerçekleştirilmiştir. Çalışmada  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi iki aşamalı bir süreçte gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada, ısı buharlaştırma yöntemi ile altta sıcaklığı uygulanmadan, cam alttaşlar üzerine  $Sb_2S_3$  öncül kaplamaları elde edilmiştir. İkinci aşamada ise farklı parametreler kullanılarak ısı tavlama işlemleri gerçekleştirilmiş ve ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu doğrultuda gerçekleştirilen çalışmaları üç başlık altında toplayabiliriz. Bu çalışmalarda;

- i. Farklı ısı tavlama sıcaklığı (S atmosferinde, bir saat boyunca 200, 300, 400 ve 500 °C),
- ii. Farklı tavlama atmosferi (325 °C’de bir saat boyunca  $N_2$ ,  $N_2$ -S, Ar, Ar-S),
- iii. Farklı gaz akış hızlarında (325 °C’de bir saat boyunca, Ar atmosferinde 150, 200 ve 250 sccm)

yapılan ısı işlem uygulamaları ile optimize edilmiş özelliklere sahip  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi amaçlanmıştır. Üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri detaylı bir şekilde incelenmiştir. Bu incelemelerde, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışınları kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi, UV-VIS Spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM) ve iki-uç tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır.

Bu tez kapsamında gerçekleştirilen çalışmalar sonucunda; önümüzdeki yıllar için yenilikçi ve umut vaat eden bir malzeme olduğu düşünülen  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretim parametreleri ve özellikleri konusunda önemli çıktılar elde edilmesi hedeflenmiştir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Giriş

Sahip oldukları benzersiz özellikler sayesinde hızlı gelişen teknolojinin ihtiyaçlarına cevap veren ince filmler son yıllarda bilim insanlarının odak noktası olmuştur. Teknolojide yaşanan hızlı gelişmelerin önemli bir unsuru olan ince filmler hayatımızı kolaylaştıran teknolojik cihazların çalışması, kompakt hale gelmesi ve performanslarının artırılmasında oldukça önemli bir rol oynar. Birçok teknolojik uygulamada kullanım alanı olan bu malzemelerin üretim yöntemleri ile istenilen özellikleri (performansları) arasında doğrudan bir ilişki bulunmaktadır. Ayrıca ince filmlerin arzu edilen özellikleri gösterebilmeleri için uygun stokiyometri, kalınlık ve uygun fiziksel özelliklere sahip olmaları gerekir. Bu nedenle ince filmlerin üretiminde kullanılan yöntem ve parametreler oldukça önemlidir.

İnce film kaplamalarının üretiminde genellikle kimyasal biriktirme ve fiziksel biriktirme adı verilen iki temel kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Kimyasal biriktirmede, uçucu bir sıvı öncülü, alttaş üzerinde kimyasal bir reaksiyon sonucu biriktirilerek kaplama elde edilir. Kimyasal biriktirmeye verilebilecek en iyi örnek, günümüz yarıiletken endüstrisinde sıklıkla kullanılan kimyasal buhar biriktirme (CVD) yöntemidir. Bu yöntem kullanılarak yüksek saflıkta ve verime sahip katı malzemeler üretilmektedir. Fiziksel buhar biriktirme (PVD) yönteminde ise, vakum altında bulunan hedef malzemenin atomları buharlaştırılarak veya sıçratılarak fiziksel bir şekilde yüzeyden kopartılır ve ardından bir alttaş üzerinde biriktirilmesi sonucunda kaplama işlemi gerçekleştirilir (Aytaç ve Malayoğlu, 2018). PVD yöntemi, yüksek vakum ortamı sayesinde, yüksek saflık ve oldukça düşük yüzey pürüzlülüğüne sahip ince film kaplamalarının üretilmesine olanak sağladığı için bilimsel ve endüstriyel uygulamalarda yaygın olarak kullanılmaktadır.

Bu bölümde öncelikle  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretiminde kullanılan dirençli ısıtıcı buharlaştırma yöntemi, sonrasında ise  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi ve üretimde kullanılan araştırma parametreleri hakkında bilgi verilecektir. Son olarak, elde edilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan yöntemler ve cihazlardan bahsedilecektir.

### 3.2. Dirençli Isıl Buharlaştırma Yöntemi

Vakumda ısı buharlaştırma deneyleri ile tanınan ilk bilim insanı ünlü fizikçi Faraday'dır. Ancak Joule etkisini ilk defa vakum ortamında kullanarak ısı buharlaştırma yöntemiyle (süblimasyon yoluyla platin) ince filmlerin üretimini gerçekleştiren ilk bilim insanı Nahrwold'dür (Gatzen vd., 2015; Mattox, 2003).

PVD yöntemlerinden biri olan ısı buharlaştırma yönteminde; kaplamada kullanılacak olan hedef malzemeye (tercih edilen yöntem aracılığıyla) ısı verilerek buharlaştırılır ve bu buhar fazı altaş üzerinde yoğunlaşarak ince filmi oluşturur. Isı buharlaştırma yönteminde hedef malzemeyi buharlaştırmak için farklı yöntemler kullanılır. Yöntemler arasındaki fark hedef malzemenin ısıtılma şeklidir ve yöntemlerin ismi de buradan türemektedir. Elektron demeti yöntemiyle, katodik ark yöntemiyle, indüksiyon ocağı (endüktif) yöntemiyle, lazer ve dirençli (Rezistansla) ısı buharlaştırma gibi farklı ısı buharlaştırma yöntemleri mevcuttur.

Dirençli ısı buharlaştırma yöntemi, çoğunlukla metal tabanlı malzemelerin yüksek vakum altında elektrik akımı yardımıyla ısıtılarak buharlaştırılması işleminin yapıldığı fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biridir. Bu yöntem ince film kaplamalarının üretim aşamasında ve yarıiletken malzeme üzerine metal kontaklar atılması gibi işlemlerde sıklıkla kullanılmaktadır (Tarımcı ve Sarı, 2006).

Vakum tabanlı bir teknik olan dirençli ısı buharlaştırma yönteminde vakum oluşturma yöntemi neredeyse standarttır. Yüksek vakum değerlerine gitmek için iki adet pompa kullanılır. İlk önce bir mekanik pompa aracılığıyla atmosfer basıncından  $10^{-2}$ – $10^{-3}$  mbar olan kaba vakum seviyesine inilir. Daha yüksek vakum değerlerine gitmek için ise turbo moleküler pompa veya difüzyon pompası olarak adlandırılan pompalar kullanılır. Bu tür sistemlerde genellikle pratikliği ve ucuzluğu ile öne çıkan difüzyon pompaları tercih edilir (Tarımcı ve Sarı, 2006).

Dirençli ısı buharlaştırma yönteminde ısıtılan hedef malzeme genelde eriyerek sıvı bir form aldığı için vakum kazanın alt tarafına yerleştirilir. Altaşlar ise buharlaşan ve yükselen malzeme atomlarını karşılamak üzere yüzeyleri buharlaştırma kaynağına bakacak

şekilde bir tutucuya yerleştirilir. Hedef malzemenin ısıtılmasında erime noktası oldukça yüksek olan ısıya dayanıklı materyallerden yapılmış tungsten ya da molibden kaşıklar (boat) buharlaştırma kaynakları olarak kullanılır. Dirençli ısı buharlaştırma yönteminde yeterli vakum düzeyine ulaşıldıktan sonra kaşıktan akım geçirilerek hedef malzemenin yeterli sıcaklığa ulaşması ve bir buhar basıncının oluşması sağlanır. Buharlaşma kaynağından ayrılan malzeme atomları kazan içinde ilerleyerek alttaşa ulaşır ve alttaş üzerinde yoğunlaşarak bir kaplama oluşturur. Ayrıca bu yöntemde kuvars kristal monitörü adı verilen cihaz kullanılarak kalınlık ölçümünün takibi eş zamanlı olarak yapılabilmektedir.

Oldukça pratik olan dirençli ısı buharlaştırma yönteminin iki adet dezavantajı bulunmaktadır. Bunlardan biri vakum teknolojilerini kullanması sebebiyle sistemin maliyetli olmasıdır. Diğer bir dezavantajı ise alaşım şeklinde yapılan kaplamalarda karşılaşılan zorluktur. Farklı buharlaşma hızlarına sahip olan alaşımların aynı anda buharlaştırılması istendiğinde, arzu edilen stokiyometride filmlerin oluşturulamaması nedeniyle, bu yöntemle alaşım şeklinde kaplamaların yapılması oldukça zordur.

### **3.3. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Filmlerinin Elde Edilmesinde Kullanılan Cihazlar**

Bu tez çalışmasında, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi için iki farklı cihaz kullanılmış ve iki aşamada üretim gerçekleştirilmiştir. Birinci aşamada PVD Handy/2T Dirençli Isıl Buharlaştırma Sistemi kullanılarak öncül kaplamalar elde edilmiştir. İkinci aşamada ise üretilen öncül kaplamaların ısı tavlama işlemleri kamara tip fırın ve tüp fırın kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretiminde kullanılan cihazlar bu kısmın devamında verilmiştir.

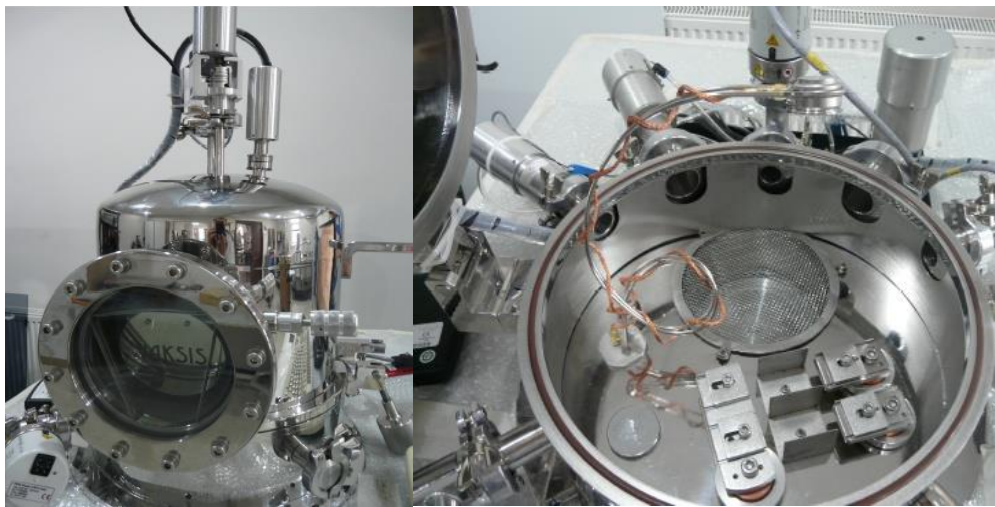
#### **3.3.1. Öncül kaplamaların hazırlanmasında kullanılan dirençli ısı buharlaştırma sistemi**

Bu çalışmada Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> öncül kaplamalarını elde etmek için Şekil 3.1'de verilen PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sistemi kullanılmıştır. Vakum ortamının yaratılması ve kaplama işleminin gerçekleştirilmesinde kullanılan vakum kazanı ve kazanın iç kısmının fotoğrafları ise Şekil 3.2'de verilmiştir. Vakum alma işlemi için bir adet difüzyon pompası ve bir adet mekanik pompa kullanılmıştır. Vakum ölçümü iki adet pirani ve bir adet

soğuk katot göstergesi ile sağlanmıştır. Kaplama hızını ve kalınlığını ölçmek için ise bu tür sistemlerde sıklıkla kullanılan kuvars kristal kalınlık monitörü tercih edilmiştir. Bu çalışmada buharlaştırma malzemesi olarak  $Sb_2S_3$  (%99,99) parçacıkları, buharlaştırma kaynağı olarak ise Mo kaşıklar kullanılmıştır.



Şekil 3.1. PVD Handy/2T dirençli ısıl buharlaştırma sisteminin fotoğrafı.



Şekil 3.2. Paslanmaz çelik vakum kazanı ve vakum kazanının iç görünümü.

### 3.3.2. Isıl tavlama işlemlerinde kullanılan fırınlar

Isıl tavlama sıcaklığının  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisini araştırmak için yapılan farklı sıcaklıklardaki ısıl işlemlerde Şekil 3.3'te verilen kamara tip fırın kullanılmıştır. Farklı atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısıl tavlama işlemlerinde ise Şekil 3.4'te verilen tüp fırın kullanılmıştır.



Şekil 3.3. Farklı sıcaklıklarda yapılan ısıl tavlama işlemlerinde kullanılan kamara tip fırın.



Şekil 3.4. Farklı atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısıl tavlama işlemlerinde kullanılan tüp fırın.

### 3.4. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Filmlerinin Elde Edilmesi

Bu tez çalışmasında ısı buharlaştırma yöntemi ile Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin öncül kaplaması yapılmış ve kaplama sonrası farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı işlemlerle Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi için yapılan ön çalışmalarda altta sıcaklığı uygulanmış ancak yapılan yapısal analizlerde filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Ayrıca altta sıcaklığı uygulanan ve uygulanmayan öncül kaplamalar tavlama sonrası kıyaslanmış ve altta sıcaklığının Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görülmüştür. Bu nedenle Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> öncül kaplamalarının üretimi, altta sıcaklığı bir parametre olarak kullanılmadan yani altta ısıtması yapılmadan gerçekleştirilmiştir. Bu noktada ısı tavlama işleminin hem film oluşumu (kristallenme) için gerekli olması hem de bu işlemin Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üzerindeki etkisinin araştırılması açısından film üretimi için iki aşamalı bir süreç kullanılmıştır. Birinci aşamada, ısı buharlaştırma yöntemi ile altta sıcaklığı uygulanmadan cam alttaşlar üzerine Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> öncül kaplamaları elde edilmiştir. İkinci aşamada ise farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı işlemlerle Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı işlemlerle üretilen filmler kendi içerisinde gruplanmış ve bu gruplardaki Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri sırasıyla birinci, ikinci ve üçüncü grup filmler olarak kodlanmıştır. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi ve bu süreç ile ilgili deneysel parametreler bu kısmın devamında verilmiştir.

#### 3.4.1. Altta temizleme işlemi

Yüzeyi kirliliklerden arındırılmış alttaşlar hem üretim hem de analiz aşamasında sağlıklı sonuçlar alınmasında çok büyük rol oynar. Bu yüzden altta temizliğine özen gösterilmiş ve yapılan araştırmalar sonucunda aşağıdaki gibi bir temizlik reçetesi belirlenerek uygulanmıştır. Bu tez çalışmasında Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi için altta olarak laboratuvarlarda sıklıkla kullanılan ve genel olarak lam (76 x 26 mm) ismi verilen mikroskop camları kullanılmıştır.

Cam alttaşlar üzerlerindeki kir ve lekelerin giderilmesi için öncelikle deterjanlı su ile temizlenmiştir. Kaba temizliğin ardından cam alttaşlar ultrasonik banyoda 60 °C sıcaklıkta saf su ile 10 dakika boyunca yıkanmıştır. Temizlenen cam alttaşlar daha sonra aseton ( $C_3H_6O$ , %99,5) dolu bir petri kabı içerisinde 10 dakika tutulmuştur. Bu işlem sonrasında saf su ile durulanan camlar IPA (izopropanol,  $C_3H_8O$ ) eklenen başka bir petri kabı içerisinde ultrasonik banyoda 60 °C sıcaklıkta 10 dakika boyunca yıkanmıştır. IPA'dan çıkarılan camlar birkaç dakika saf su ile durulanmıştır. Saf su ile durulanan camlar tekrar ultrasonik banyoda saf su ile 10 dakika boyunca 60 °C sıcaklıkta yıkanmış ve hava tabancası ile yüzeyleri kurutularak kullanıma hazır hale getirilmiştir.

### 3.4.2. Öncül kaplamaların hazırlanması

Bu tez çalışmasında  $Sb_2S_3$  filmlerinin öncül kaplamaları Şekil 3.1'de verilen PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sistemi kullanılarak yapılmıştır. Öncelikle temizlenen 2 adet mikroskop camı (76 x 26 mm) ve  $Sb_2S_3$  (%99,99) parçacıkları kazan içerisine yerleştirilmiştir. Burada cam alttaşlar kazanın üst bölümünde yer alan tablaya,  $Sb_2S_3$  parçacıkları ise kazanın alt bölümündeki akım sürülecek olan Mo kaşık içerisine yerleştirilmiştir. Daha sonra istenilen basınç değerine ulaşıncaya kadar sistem vakuma alınmıştır. İstenilen vakum değerine ulaşıldığında termal buharlaştırma güç kaynağı ile Mo kaşık boyunca akım sürülmüştür. Akım,  $Sb_2S_3$  parçacıklarını ısıtmak amacı ile kademeli bir şekilde arttırılmıştır. Böylelikle, buharlaştırma malzemesinin buharlaşarak cam alttaş üzerine ince film şeklinde birikmesi sağlanmıştır.

Bu çalışmada öncül kaplaması yapılan filmler farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı işlemlere tabi tutularak  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir. Farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı işlemlerle üretilen filmler kendi içerisinde gruplanmış ve bu gruptaki  $Sb_2S_3$  filmleri daha önce de belirtildiği gibi sırasıyla birinci, ikinci ve üçüncü grup filmler olarak isimlendirilmiştir. Bu üç grup filmin üretimi için ayrı ayrı  $Sb_2S_3$  öncül kaplaması yapılmış (P1, P2 ve P3) ve buharlaştırma süreci ile ilgili deneysel parametreler sırasıyla Çizelge 3.1, Çizelge 3.2 ve Çizelge 3.3'te verilmiştir. Alttaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen öncül kaplamaların fotoğrafları ise Şekil 3.5'te verilmiştir.

Çizelge 3.1. Farklı sıcaklıklarda ısıl işlem görececek olan (birinci grup)  $Sb_2S_3$  öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler.

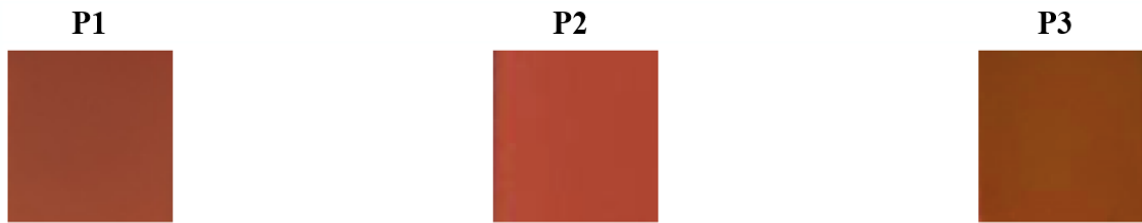
FİLM KODU	Büyütme Hızı ( $\text{\AA}/s$ )	Kazan Basıncı (Torr)	Hedeflenen Kalınlık (nm)	Termal Güç Kaynağından Sürülen Akım (A)
P1	~5	$\sim 8 \times 10^{-6}$	400	28,0

Çizelge 3.2. Farklı atmosferlerde ısıl işlem görececek olan (ikinci grup)  $Sb_2S_3$  öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler.

FİLM KODU	Büyütme Hızı ( $\text{\AA}/s$ )	Kazan Basıncı (Torr)	Hedeflenen Kalınlık (nm)	Termal Güç Kaynağından Sürülen Akım (A)
P2	~5	$\sim 7,5 \times 10^{-6}$	400	31

Çizelge 3.3. Farklı gaz akış hızlarında ısıl işlem görececek olan (üçüncü grup)  $Sb_2S_3$  öncül kaplamalarının üretiminde kullanılan deneysel parametreler.

FİLM KODU	Büyütme Hızı ( $\text{\AA}/s$ )	Kazan Basıncı (Torr)	Hedeflenen Kalınlık (nm)	Termal Güç Kaynağından Sürülen Akım (A)
P3	~9	$\sim 5 \times 10^{-6}$	650	32

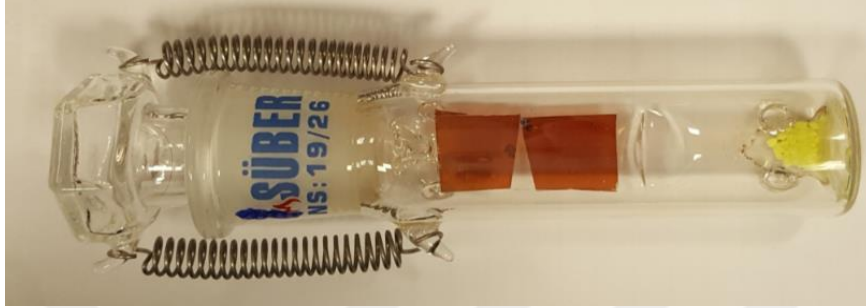


Şekil 3.5. Farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında uygulanacak ısıl işlemler için elde edilen  $Sb_2S_3$  öncül kaplamalarının fotoğrafları.

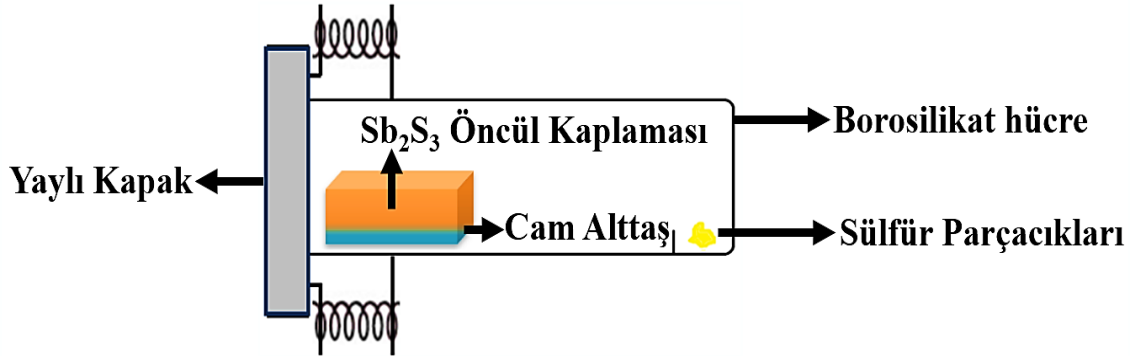
### 3.4.3. Farklı sıcaklıklarda tavlanaarak elde edilen filmler (birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri)

$Sb_2S_3$  filmleriyle ilgili literatür araştırmalarına bakıldığında alttaş sıcaklığı uygulanmadan ısıl buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin amorf yapıda olduğu gözlenmiştir (Ali vd., 2016; Sotelo vd., 2017; Tigau ve Condurache-Bota, 2014; Aousgi vd., 2015; El Zawawi vd., 1998). Ancak daha sonrasında belirli sıcaklık değerlerinde yapılan ısıl tavlama işlemi ile  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısının yeniden düzenlenebildiği ve polikristal yapıda olduğu görölmüştür. Daha önce de belirtildiği üzere, bu tez çalışması kapsamında  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi için yapılan ön çalışmalarda alttaş sıcaklığı uygulanmış ancak yapılan yapısal analizlerde filmlerin amorf yapıda olduğu görölmüştür. Bu durumun film üretiminin kısa sürelerde (10-15 dk) gerçekleştirilmesinden kaynaklandığı düşünölmektedir. Ayrıca alttaş sıcaklığı uygulanan ve uygulanmayan öncül kaplamalar tavlama sonrası kıyaslanmış ve alttaş sıcaklığının  $Sb_2S_3$  filmlerinin fiziksel özellikleri üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı görölmüştür. Bu noktada birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin öncül kaplamaları alttaş sıcaklığı uygulanmadan Çizelge 3.1’de verilen deneysel parametreler kullanılarak gerçekleştirilmiş ve kaplama sonrası farklı sıcaklıklarda ısıl işlemler uygulanmıştır. Literatürde bu tip ısıl işlemler sıklıkla bir taşıyıcı gaz kullanılarak tüp fırın ortamında gerçekleştirilmektedir. Bu tez çalışmasında da yine üretim sonrası ısıl işlemler uygulanarak  $Sb_2S_3$  filmleri elde edilmiştir. Bununla birlikte bu tez çalışmasında tüp fırın sistemlerine alternatif olabileceği düşünölen bir yöntemle  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi önerilmiştir. Bu yöntemde tez kapsamında tasarlanan bir borosilikat hücre içerisinde kamara tip bir fırında herhangi bir taşıyıcı gaz kullanılmadan ısıl işlemler gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklığının  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisini araştırmak için kaplaması yapılan birinci grup filmler Şekil 3.3’te verilen kamara tip fırın kullanılarak kükürt atmosferinde farklı sıcaklıklarda ısıl tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Tavlama atmosferini oluşturabilmek için Şekil 3.6’da verilen kapaklı borosilikat hücreler kullanılmıştır. Birinci grup  $Sb_2S_3$  öncül kaplamalarının ısıl tavlama işlemlerinde kullanılan sistemin şematik gösterimi Şekil 3.7’de verilmiştir. Isıl işlemin yapılabilmesi için öncelikle  $Sb_2S_3$  kaplaması yapılan camlar 10x10 mm olacak şekilde kesilerek borosilikat hücreye sığabilecek şekle getirilmiştir. Daha sonra  $Sb_2S_3$  kaplaması yapılan filmler (öncül kaplamalar) kamara tip fırına yerleştirilen borosilikat hücre içerisinde 200, 300, 400 ve 500°C sıcaklıkta, 20°C/dk’lık sıcaklık artış hızında, 25mg elementel S kullanılarak, S atmosferinde, 60 dakika boyunca ısıl işleme tabi tutulmuştur. Süre sonunda ısıtıcı kapatılarak filmler kendi kendine

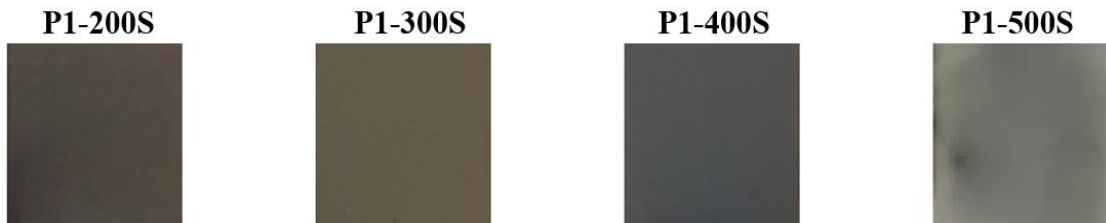
oda sıcaklığına kadar soğumaya bırakılmıştır. Artan tavlama sıcaklığına göre tavlanan  $Sb_2S_3$  filmleri sırasıyla P1-200S, P1-300S, P1-400S ve P1-500S olarak kodlanmış ve bu filmlerin fotoğrafları Şekil 3.8’de verilmiştir. 500°C sıcaklıkta ısıl işlem gören P1-500S kodlu  $Sb_2S_3$  filminin bozulduğu görülmüş ve bu film analizlerde değerlendirme dışı tutulmuştur.



Şekil 3.6. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin kükürt atmosferinde tavlansak üretilebilmesi için tasarlanan kapaklı borosilikat hücre.



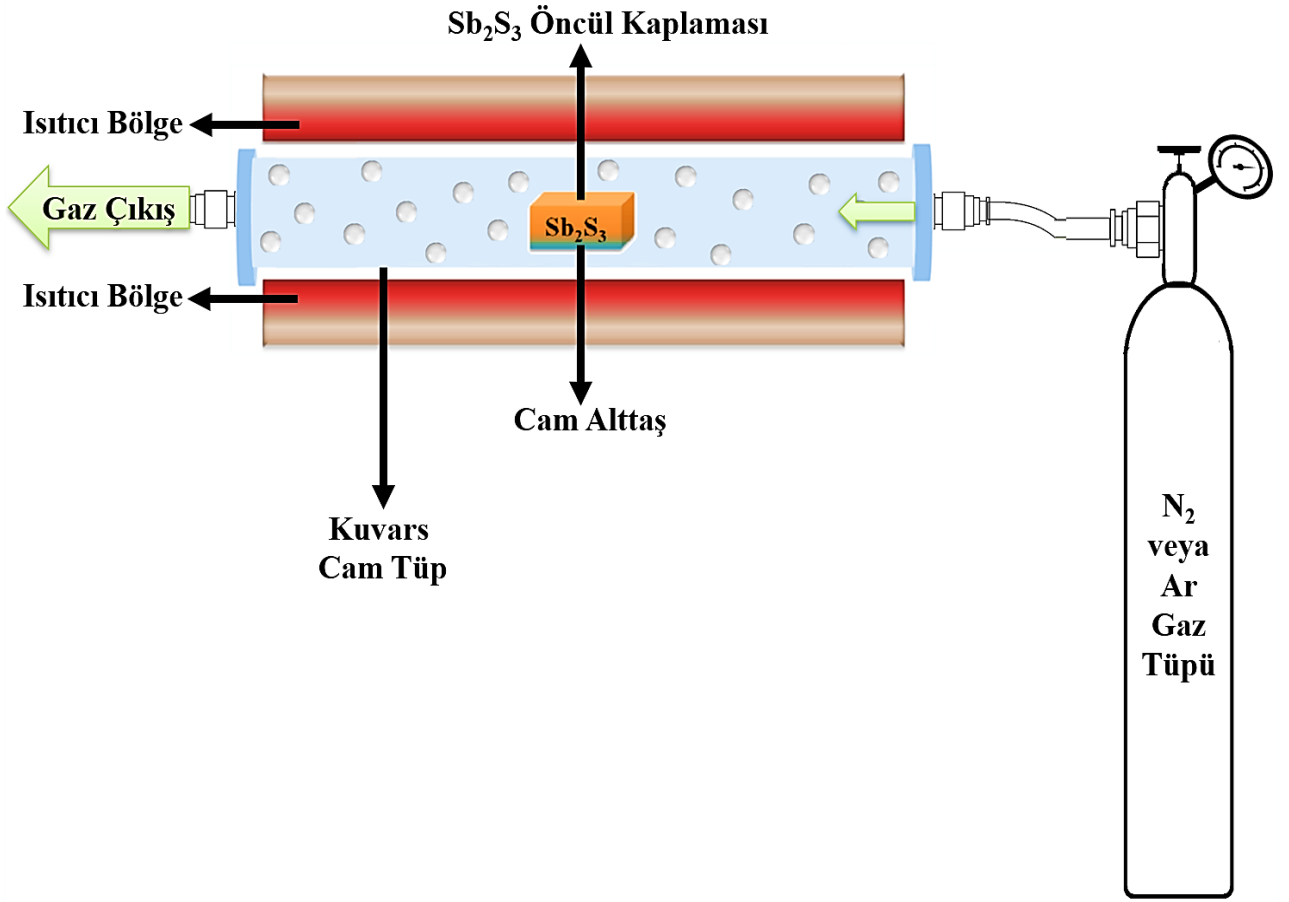
Şekil 3.7. Birinci grup  $Sb_2S_3$  öncül kaplamalarının ısıl tavlamasında kullanılan borosilikat hücrenin şematik gösterimi.



Şekil 3.8. P1, P1-200S, P1-300S, P1-400S ve P1-500S kodlu birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin fotoğrafları.

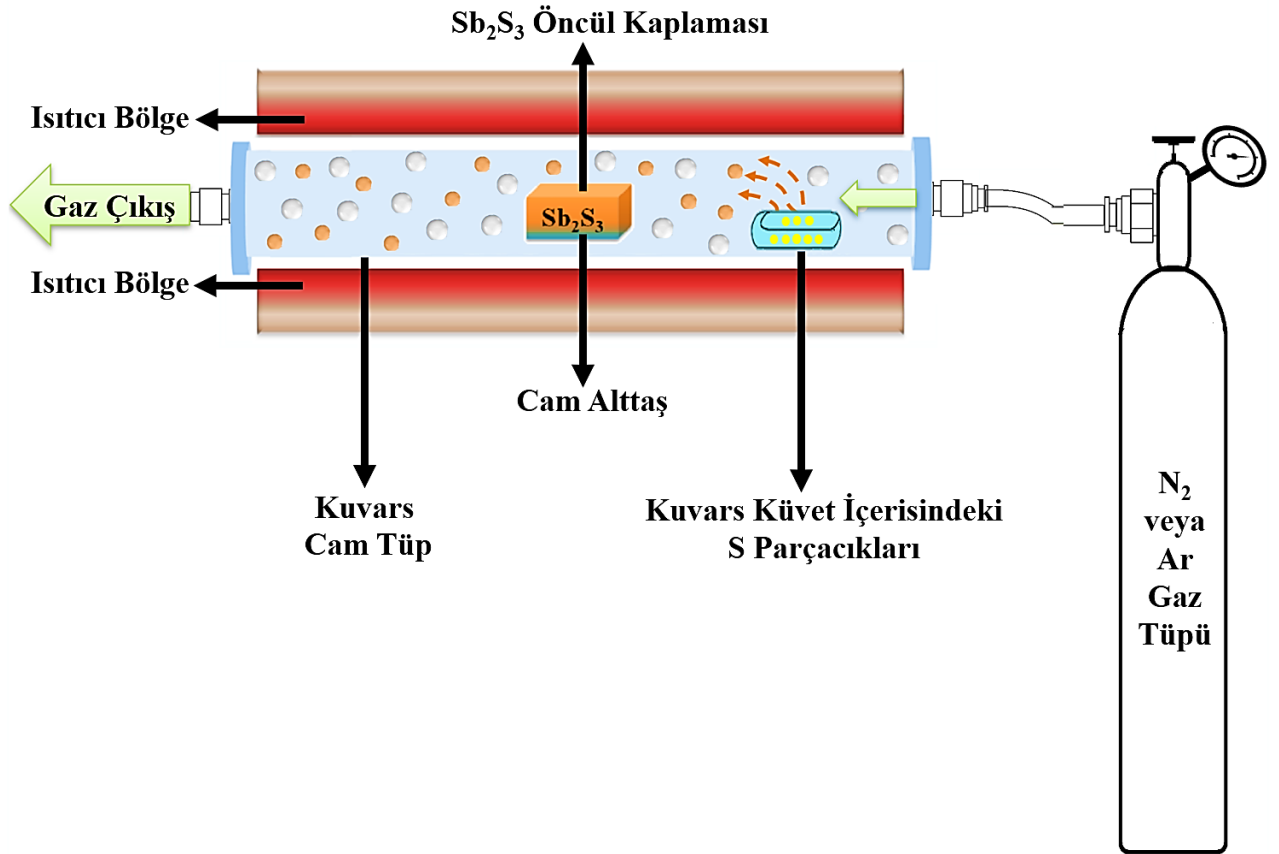
#### 3.4.4. Farklı atmosferlerde tavlanaarak elde edilen filmler (ikinci grup $Sb_2S_3$ filmleri)

Literatürde farklı atmosferler altında ısı tavlama işlemi uygulanmış  $Sb_2S_3$  filmlerine ait çeşitli çalışmalarda fiziksel özellikler incelenmiştir. Ancak bu çalışmalarda tek tip atmosfer seçilerek ısı işlemler gerçekleştirilmiş, farklı atmosferlerde üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin fiziksel özellikleri birbirleriyle kıyaslanmamıştır. Dolayısıyla farklı tavlama atmosferlerinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi net olarak ortaya konulamamıştır (Lian vd., 2021; Yin vd., 2019; Sotelo vd., 2017; Ali vd., 2016; Avilez Garcia vd., 2016; Escorcia-García vd., 2014). Bu tez çalışmasında  $N_2$ ,  $N_2-S$ , Ar ve Ar-S şeklinde farklı atmosferlerde ısı işlem uygulanması ile optimize edilmiş özelliklere sahip  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi de hedeflenmiştir. Tez kapsamındaki bu grup filmlere ait çalışmalarda kamara tip fırın kullanılan ilk gruptan farklı olarak bir tüp fırın sistemi kullanılmıştır. Bu doğrultuda öncelikle Çizelge 3.2’de verilen deneysel parametreler ile alttaş sıcaklığı uygulanmadan ikinci grup filmlerin  $Sb_2S_3$  kaplamaları elde edilmiştir. Bilindiği üzere birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretilmesi için yapılan bir önceki çalışmada farklı sıcaklıklarda kamara tip fırında uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda 300-350°C aralığındaki ısı işlemlerin yapısal özellikler üzerinde olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. Buna ek olarak literatürde tüp fırın kullanılarak uygulanan ısı işlemlerde yüzey morfolojisinin ve homojenliğin bozulmadığını belirten çalışmalar da değerlendirilerek tüp fırın sistemi ile farklı atmosferler altında ısı işlemler ile elde edilecek olan ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için kullanılacak olan ısı işlem sıcaklığı 325°C olarak belirlenmiştir (Sotelo vd., 2017). Bu noktada ısı tavlama atmosferinin  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisini araştırmak için kaplaması yapılan filmler (öncül kaplama) Şekil 3.4’te verilen tüp fırın kullanılarak  $N_2$ , Ar,  $N_2-S$  ve Ar-S atmosferlerinde 325°C sıcaklıkta, 25°C/dk’lık sıcaklık artış hızında, 60 dakika süre boyunca ısı tavlama işlemine tabi tutulmuştur. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin ısı tavlama işlemlerinde sürülen gazın akış hızı debimetre (2L/dk) kullanılarak kontrol edilmiştir.  $N_2$  ve Ar atmosferinde yapılan ısı tavlama işlemlerinin şematik gösterimi Şekil 3.9’da verilmiştir.



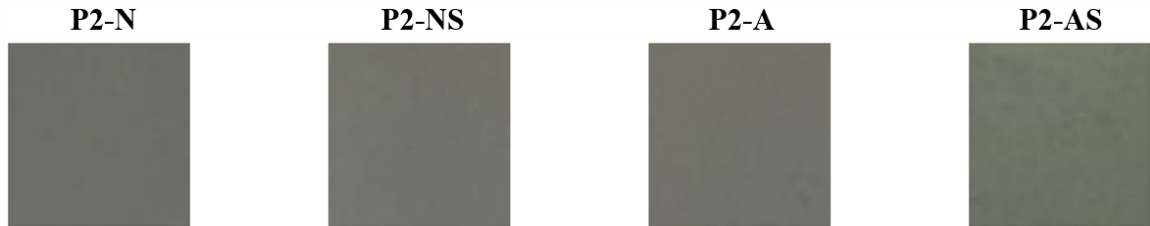
Şekil 3.9.  $N_2$  ve Ar atmosferlerinde gerçekleştirilen ısıl tavlama işlemlerinin şematik gösterimi.

$N_2$ -S ve Ar-S atmosferlerini oluşturabilmek için tüp fırın içerisine kuvars küvet kullanılarak 100 mg kükürt yerleştirilmiştir.  $N_2$ -S ve Ar-S atmosferindeki ısıl tavlama işlemlerinin şematik gösterimi Şekil 3.10'da verilmiştir. Tüp fırının merkezindeki sıcaklık değeri merkezden uzaklaşıldıkça giderek azalmaktadır. Yapılan denemelerde fırının sıcaklık profili bir ısıl-çift yardımı ile çıkarılmış ve kükürt elementinin kontrollü buharlaşması için gerekli olan mesafe (sıcaklığın  $\sim 220^\circ\text{C}$  olduğu konum) belirlenmiştir.



Şekil 3.10. N<sub>2</sub>-S ve Ar-S atmosferlerinde gerçekleştirilen ısıl tavlama işlemlerinin şematik gösterimi.

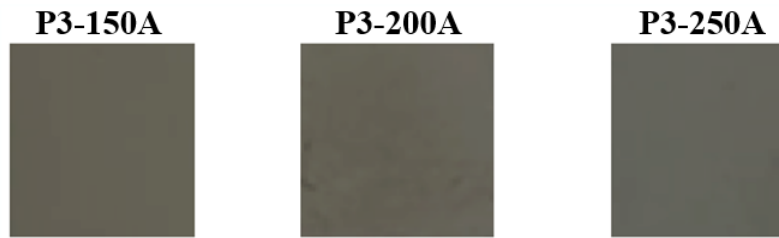
Yapılan ön çalışmalardaki yapısal analizlerde tavlama sonrasında dikkate değer oranda oksit piklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu nedenle, oksitlenmenin önüne geçebilmek amacıyla tavlama yapılmadan önce 10 dakika boyunca ilgili gaz sürülmüştür. Süre sonunda ısıtıcı kapatılmış ancak oksitlenmenin önüne geçebilmek adına sıcaklık 100°C'ye düşene kadar taşıyıcı gazın sürülmesine devam edilmiştir. Daha sonra filmler kendi kendine oda sıcaklığına ulaşıncaya kadar fırında bekletilmiştir. Tavlama  $Sb_2S_3$  filmleri tavlama kullanılan atmosfere çeşidine göre (N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-S, Ar ve Ar-S) sırasıyla P2-N, P2-NS, P-2A ve P2-AS olarak kodlanmış ve bu filmlerin fotoğrafları Şekil 3.11'de verilmiştir.



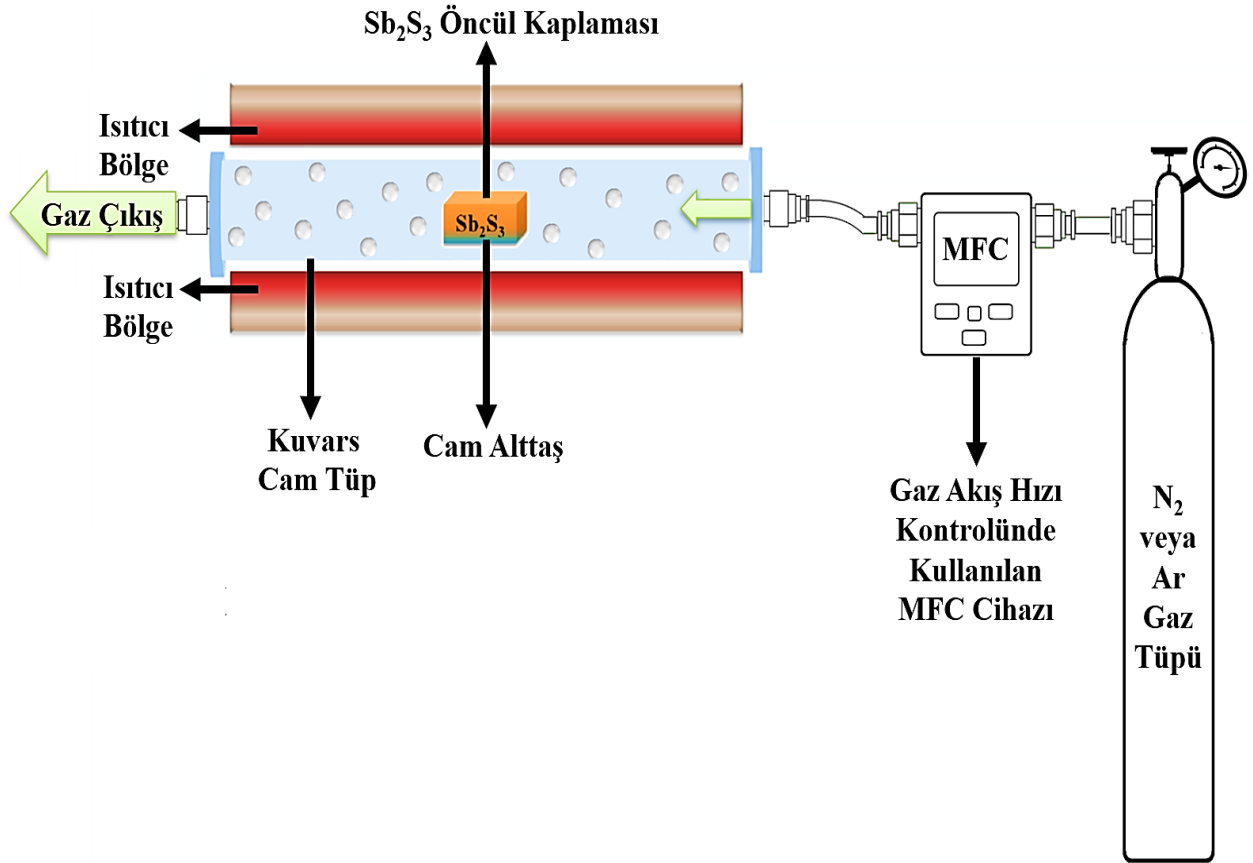
Şekil 3.11. P-2N, P-2NS, P-2A ve P-2AS kodlu ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin fotoğrafları.

### 3.4.5. Farklı gaz akış hızlarında tavlانarak elde edilen filmler (üçüncü grup filmler)

Literatürde yapılan çalışmalarda farklı gaz akış hızlarında yapılan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisi araştırılmamıştır. Yapılan çalışmalar genellikle gaz akış hızı belirtilmeden veya tek bir gaz akış hızı belirtilerek gerçekleştirilmiştir. Dolayısıyla farklı gaz akış hızının  $Sb_2S_3$  filmlerinin fiziksel özellikleri üzerindeki etkisi net olarak ortaya konulamamıştır. Bu nedenle çalışmada 150, 200 ve 250 sccm şeklinde farklı gaz akış hızlarında ısı işlem uygulanması ile optimize edilmiş özelliklere sahip  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi amaçlanmıştır. Bu doğrultuda öncelikle Çizelge 3.3'te verilen deneysel parametreler ile altta sıcaklığı uygulanmadan, üçüncü grup filmler için kullanılacak olan  $Sb_2S_3$  öncül kaplamaları elde edilmiştir. Bilindiği üzere ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretilmesi için yapılan bir önceki çalışmada farklı atmosferlerde uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmadan elde edilen sonuçlardan yola çıkarak üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretilmesinde kullanılacak olan ısı tavlama atmosferi Ar gazı olarak belirlenmiştir. Bu noktada farklı gaz akış hızlarının  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisini araştırmak için öncül kaplamalar Şekil 3.4'te verilen tüp fırın kullanılarak Ar atmosferi altında 150, 200 ve 250 sccm gaz akış hızlarında, 325°C sıcaklıkta, 25°C/dk'lık sıcaklık artış hızında, 60 dakika süre ile ısı tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Gaz akış hızlarının kontrolü için MFC (Mass Flow Controller) cihazı kullanılmıştır. Tavlanan  $Sb_2S_3$  filmleri gaz akış hızlarına göre (150, 200 ve 250 sccm) sırasıyla P3-150A, P3-200A ve P3-250A olarak kodlanmış ve bu filmlerin fotoğrafları Şekil 3.12'de verilmiştir. Farklı gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı tavlama işlemlerinin şematik gösterimi Şekil 3.13'te verilmiştir.



Şekil 3.12. P3-150A, P3-200A ve P3-250A kodlu üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin fotoğrafları.



Şekil 3.13. Farklı gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısıl tavlama işlemlerinin şematik gösterimi.

Yapılan ön çalışmalarda yapısal analizlerde tavlama sonrasında dikkate değer oranda oksit piklerinin oluştuğu görülmüştür. Bu nedenle, oksitlenmenin önüne geçebilmek amacıyla tavlama yapılmadan önce 10 dakika boyunca 400 sccm akış hızında Ar gazı sürülmüştür. Ayrıca, işlem sonrası tavlama sıcaklığı  $100^{\circ}C$ 'ye düşene kadar ilgili akış hızında gaz sürülmeye devam edilmiştir. Daha sonra filmler kendi kendine oda sıcaklığına ulaşmaya kadar fırında bekletilmiştir.

### 3.4.6. $Sb_2S_3$ filmlerinde yarıiletken-metal yapıların oluşturulması

Güneş hücreleri ve elektronik sistemlerde yer alan tüm yarıiletken aygıtların dış dünya ile yani diğer elektronik aygıtlar ile elektriksel olarak bağlantı kurabilmesi için yarıiletken-metal yapıların (kontakların) oluşturulması gereklidir. Sağlıklı elektriksel analizler için metal ve yarıiletken arasında oluşan kontak direncinin, yarıiletken malzemenin direnci ile kıyaslandığında ihmal edilebilecek kadar küçük olması gereklidir. Malzemenin akım-voltaj (I-V) karakteristiğini etkilemeyen ve ihmal edilebilecek kadar küçük dirence

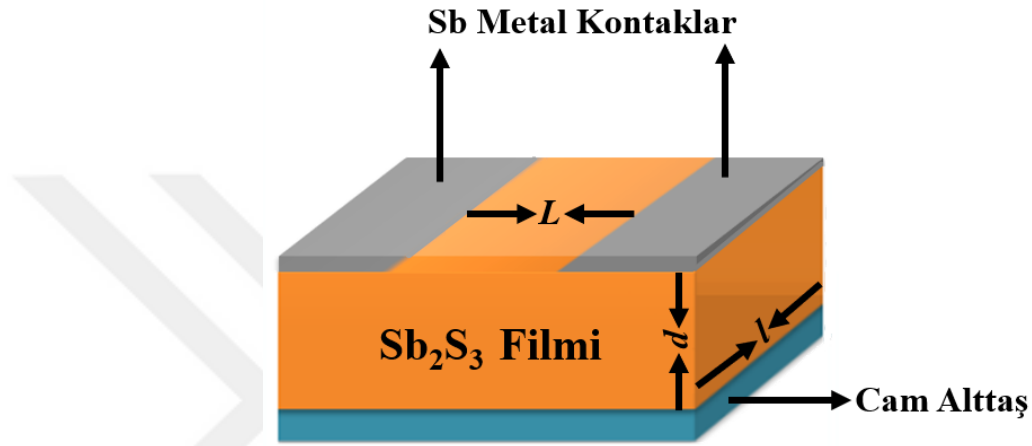
sahip olan bu kontak türüne ohmik kontak ismi verilmektedir. Ohmik kontak oluşturabilmek için yarıiletken malzemenin iletkenlik tipi ile yarıiletken ve metal malzemenin iş fonksiyonları göz önüne alınmalıdır.

Yapılan literatür çalışmalarından yola çıkılarak antimon (Sb) metalinin  $Sb_2S_3$  filmleri için ohmik kontak oluşturabileceği değerlendirilmektedir (George ve Radhakrishnany, 1980). Bu tez çalışmasında Sb metalinin kontak malzemesi olarak kullanım potansiyelini araştırmak amacı ile yapılan ön çalışmalarda Sb metali  $Sb_2S_3$  filmleri ile kontak haline getirilerek akım-voltaj karakteristiği çıkartılmış, akımın uygulanan voltaja bağlı olarak lineer değişim sergilediği ve böylece Sb metali ile oluşturulan kontakın bu malzeme için ohmik davranış sergilediği belirlenmiştir.

Bu tez çalışmasında üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özelliklerinin araştırılması için tüm filmler Şekil 3.1’de verilen PVD Handy/2T dirençli ısı buharlaştırma sistemi kullanılarak düzlemsel (planar) yapıda Sb metali ile kaplanmıştır. Kontakların oluşturulmasında hedef malzeme olarak Sb (%99,99) parçacıkları, buharlaştırma kaynağı olarak ise Mo kaşık kullanılmıştır. Metal kontakların buharlaştırma süreci ile ilgili deneysel parametreler Çizelge 3.4’te verilmiştir. Yarıiletken-metal kontak yapılarının oluşturulması için buharlaştırma işleminden önce iki metal kontak arasında kalacak olan yarıiletken bölge alüminyum folyo ve termal bant ile hazırlanan ~3mm uzunluğunda maskeler yardımıyla kapatılarak maskelenmiştir. Böylece açıkta kalan bölgeler Sb metali ile kaplanarak düzlemsel formda Sb- $Sb_2S_3$ -Sb yapıları oluşturulmuştur. Oluşturulan Sb- $Sb_2S_3$ -Sb yapılarının şematik gösterimi Şekil 3.14’te verilmektedir. Yarıiletken-metal kontaklar oluşturulduktan sonra filmlerin elektriksel ölçümlere hazır hale getirilebilmesi için Sb kontakların üzerine gümüş yapıştırıcı (silver paste) vasıtasıyla ince iletken teller bağlanmıştır.

Çizelge 3.4. Sb metal kontaktlarının oluşturulmasında kullanılan deneysel parametreler.

Hedef Malzeme	Büyütme Hızı (Å/s)	Kazan Basıncı (Torr)	Hedeflenen Kalınlık (nm)	Termal Güç Kaynağından Sürülen Akım (A)
Sb	~5	~5 x10 <sup>-6</sup>	100	52,0

Şekil 3.14. Düzlemsel formda oluşturulan Sb-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>-Sb yapılarının şematik gösterimi.

### 3.5. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Filmlerinin Analizinde Kullanılan Teknikler ve Ölçüm Cihazları

PV güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılacak olan Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin yapısal, optik, elektrik ve yüzeysel özellikleri aygıt verimliliği üzerinde önemli role sahiptirler. Bu noktada bahsedilen özelliklerin analizlerinin yapılması, hem Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film yapısının daha iyi açıklanması hem de gelecekteki araştırmalarda yapılacak optimizasyonlar açısından oldukça önemlidir. Bu kısımda dirençli ısı buharlaştırma tekniği ile iki aşamada elde edilen Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin karakterizasyonu için kullanılan analiz teknikleri ve karakterizasyonda kullanılan cihazlar tanıtılmıştır.

Günlük yaşam ve teknolojide vazgeçilmez olan yenilikçi malzemelerin üretilebilmesi ve arzu edilen özelliklere sahip olabilmesi için bu malzemelerin uygun kimyasal bileşim ve stokiyostride olması gerekir. Bu nedenle malzeme araştırmasında elementel analizin yeri oldukça önemlidir. Günümüzde genellikle yarıiletken filmlerin yüzey görüntüleme analizlerinde kullanılan taramalı elektron mikroskobu (SEM) cihazları ile malzemelerin

elementel analizleri de yapılabilmektedir. Bu işlem için SEM cihazına bir enerji dağılımlı X-ışını detektörünün (EDX) yerleştirilmesi yeterlidir. Çünkü SEM cihazlarında malzeme üzerine gönderilen elektron bombardımanı neticesinde, malzemeden karakteristik X-ışınları da yayınlanabilir. Yayınlanan bu karakteristik X-ışınlarının EDX dedektörleriyle toplanması sonucunda malzemenin elementel analizi kolaylıkla yapılabilmektedir. Bu tez çalışmasında üretilen filmlerin yapısında bulunan elementlerin yüzde atomik oranlarını belirlemek için EDX analizi yapılmıştır.  $Sb_2S_3$  filmlerinin elementel analizlerini gerçekleştirmek için Şekil 3.15'te görülen Hitachi Regulus 8230 marka/model taramalı elektron mikroskobu kullanılmıştır.



Şekil 3.15. EDX analizlerinde kullanılan Hitachi Regulus 8230 taramalı elektron mikroskobu.

Bir malzemenin özelliklerinin anlaşılabilmesi ve geliştirilebilmesi için, öncelikle o malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunmalıdır. Katı materyallerin kristal yapılarının araştırılmasında kullanılan en yaygın teknik X-ışını kırınımı (XRD) tekniğidir. X-ışınları incelenecek olan kristal yapı üzerine düşürüldüğünde, dalga boylarının (0,1-100 Å) atomlar arası mesafe ile kıyaslanabilir olmasından dolayı, kristaldeki atomların paralel düzlemleri tarafından saçılarak kırınıma uğrarlar. Kırınımın gerçekleşmesi için oldukça çok sayıda atomdan saçılma olmalı ve Bragg şartı olarak bilinen  $\lambda \leq 2d$  durumu sağlanmalıdır. Burada  $d$  düzlemler arasındaki mesafeyi ve  $\lambda$  ise gelen X-ışınının dalga boyunu ifade eder. Yapısal analizlerde kullanılan X-ışını cihazlarında, kırınım açısı  $2\theta$ 'nın kırınıma uğrayan

ışının şiddetine göre değişimini veren kırınım deseni elde edilir ve X-ışını kırınım desenleri Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) kartları ile karşılaştırılarak kristal fazları belirlenir. Ayrıca XRD desenleri kullanılarak kristalografik yönelim, kimyasal bileşim, kristalleşme seviyesi, kristalcik boyutu ve örgü parametreleri gibi yapısal özellikler belirlenebilir (Cullity, 1978; Blakemore, 1985; Kittel, 1996; Durlu, 1996).

Çoğu katı malzemenin mikro-yapıları, birden çok kristalcığın bir araya gelmesinden oluşmuştur. Kristalcik, içerisinde atom dizilimlerinin özdeş olduğu malzemenin bir kısmıdır. Ancak atom dizilişi ve yönelimi, her bir bitişik kristalcik için farklıdır. Kristalciklerin yönelimlerinin ve büyüklüklerinin; malzemenin fiziksel özellikleri üzerinde önemli etkileri bulunmaktadır (Schroder, 2006; Kaelble, 1967). Bu tez çalışmasında kristalcik boyutlarının belirlenmesinde Williamson Hall metodu kullanılmıştır.

Williamson Hall metodunu kısaca şu şekilde açıklanabilir; toplam pik genişliği,

$$\beta_T = \beta_D + \beta_E \quad (3.1)$$

şeklinde ifade edilebilir. Burada  $\beta_T$  toplam yarı pik genişliğini,  $\beta_D$  kristalcik boyutundan kaynaklanan yarı pik genişliğini ve  $\beta_E$  mikro gerilmeden kaynaklanan yarı pik genişliğini temsil etmektedir. Bu pik genişlikleri radyan cinsinden ifade edilir. Bilindiği üzere Scherrer formülü,

$$D = \frac{k \lambda}{\beta_D \cos \theta} \quad (3.2)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $D$  kristalcik boyutu,  $k$  Scherrer sabiti,  $\beta_D$  ilgili kristal yönü için radyan olarak yarı pik genişliği,  $\theta$  Bragg açısı ve  $\lambda$  kullanılan X-ışınının dalga boyudur. (3.2) numaralı denklemde  $\beta_D$  çekilirse

$$\beta_D = \frac{k \lambda}{D \cos \theta} \quad (3.3)$$

elde edilir.

Ayrıca mikro gerilmeler için radyan olarak yarı pik genişliği,

$$\beta_{\varepsilon} = 4\varepsilon \tan \theta \quad (3.4)$$

şeklinde ifade edilmektedir. Burada  $\varepsilon$  ilgili kristal için mikro gerilmeyi temsil eder. (3.3) ve (3.4) numaralı denklemler (3.1) numaralı denklemde yerine yazılırsa,

$$\beta_T = \frac{k \lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \quad (3.5)$$

elde edilir. (3.5) numaralı denklemin her iki tarafı  $\cos \theta$  ile çarpılırsa

$$\beta_T \cos \theta = \cos \theta \frac{k \lambda}{D \cos \theta} + \cos \theta 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\cos \theta} \quad (3.6)$$

denklemini elde edilir. Bu denklemde sadeleştirmeler yapılır ve yeniden düzenlenirse,

$$\beta_T \cos \theta = 4\varepsilon \sin \theta + \frac{k \lambda}{D} \quad (3.7)$$

denklemini elde edilir. (3.7) numaralı denklem  $y = mx + c$  ifadesine benzetilebilir. Burada  $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$  grafiği çizilir ve lineer fit yapılırsa eğrinin y eksenini kestiği nokta (c değeri) kullanılarak kristalcik boyutu hesaplanabilir. Bu lineerliğin eğimi ise  $m = \varepsilon$  mikro gerilmeye karşılık gelir (Sharma vd., 2021; Ilyas vd., 2019; Heryanto vd., 2018; Vijayalakshmi vd., 2018; Gholizadeh, 2017; Bindu ve Thomas, 2014; Yogamalar, vd., 2009; Zak vd., 2011).

Üretim esnasında oluşan malzeme yapısındaki deformasyonlar iki şekilde kırınım etkisine neden olabilir. Malzemedeki deformasyon düzgün ise (çekme ya da sıkışma) makro gerilme olarak adlandırılır. Makro gerilme örgü parametrelerinin değişmesine sebep olur ve piklerde kaymalar yaratır. Mikro gerilmeler ise çekme ve sıkışma kuvvetlerinin bir dağılımı ile oluşur ve kırınım piklerinde genişlemeye neden olur. (Akyüz, 2005; Vigil, 2000; Joseph vd., 1999). Makro gerilme değeri;

$$\langle e \rangle = \frac{d-d_0}{d_0} \quad (3.8)$$

denklemleri ile hesaplanabilir. Burada  $\langle e \rangle$  incelenen malzemedeki makro gerilmeleri,  $d$  deformasyon halinde düzlemler arası mesafeyi ve  $d_0$  ise deformasyon olmadığı durumdaki düzlemler arasındaki mesafeyi göstermektedir (Vigil, 2000; Joseph vd., 1999).

$Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özelliklerini araştırmak için XRD desenleri Şekil 3.16'da verilen Panalytical Empyrean cihazında  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$  dalga boylu  $CuK_\alpha$  karakteristik X-ışını kullanılarak toz kırınım metodu ile  $10^\circ \leq 2\theta \leq 40^\circ$  aralığında alınmıştır. Bu desenler yardımı ile üretilen filmlerin kristalleşme seviyeleri araştırılmış ve bazı yapısal parametrelerin hesaplanması sonucunda yapısal özellikler analiz edilmiştir.



Şekil 3.16. Panalytical Empyrean XRD cihazının fotoğrafı.

XRD analizlerine tamamlayıcı nitelikte olan Raman spektroskopisi analizleri de ikincil fazların ve kristallenme seviyesinin araştırılmasında oldukça etkili bir spektroskopik analiz yöntemidir. Raman spektroskopisinde incelenen malzemeye genellikle görünür, yakın

UV veya yakın IR bölgelerindeki (monokromatik) bir lazer ışını gönderilir ve inelastik olarak saçılan (Raman saçılması) ışınlar bir fotodedektör yardımı ile toplanarak incelenir. Malzeme ile etkileşime giren lazer fotonlarının enerjilerinde aşağı veya yukarı doğru bir kayma olur ve enerjideki bu kaymalardan yararlanılarak titreşim modları hakkında bilgi edinilir (Schroder, 2006; Gardiner ve Graves, 1989; Long, 1977). Bu tez çalışmasında, yapısal özelliklerle ilgili analizler Raman spektroskopisi ile elde edilen verilerle desteklenmiştir. Raman analizleri için Şekil 3.17’de verilen Renishaw inVia Raman mikroskop cihazı kullanılmıştır. Lazer kaynağı olarak 785 nm dalga boyuna sahip lazer kullanılmıştır.



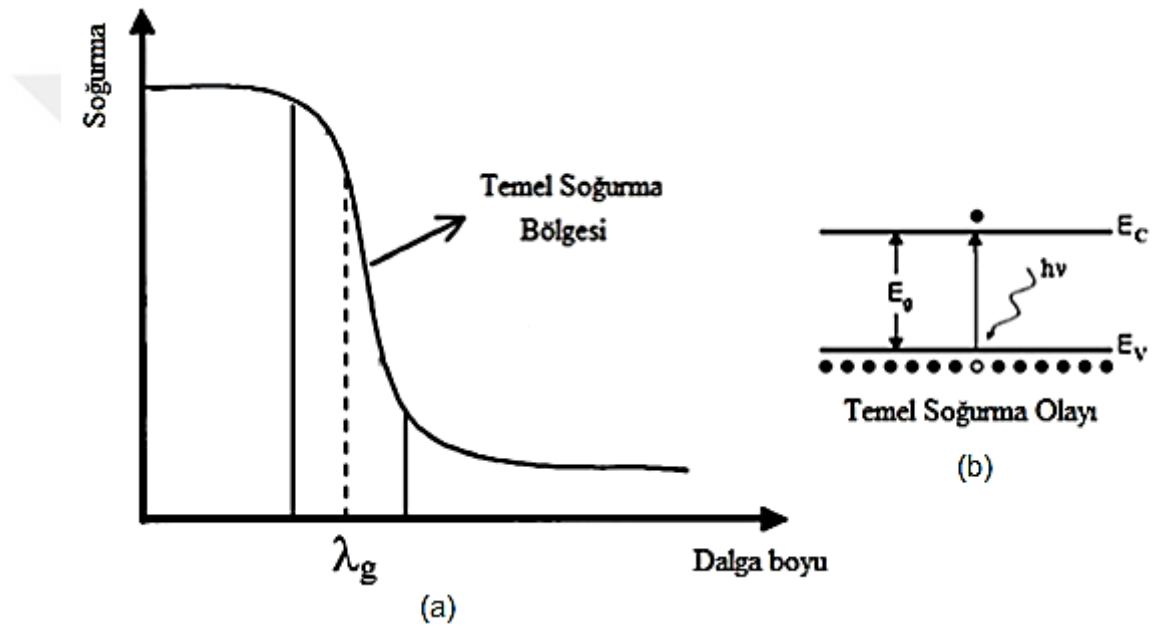
Şekil 3.17. Raman spektroskopisi analizlerinde kullanılan Renishaw inVia Raman Microscope cihazı.

PV güneş pili uygulamalarında oldukça önemli olan optik özelliklerin incelenmesinde genellikle UV-VIS spektroskopisi analizi tercih edilir. UV-VIS spektroskopisi ile soğurma spektrumu analizleri yapılabilmektedir. Her malzemenin kendine has bir soğurma spektrumu olmasından dolayı soğurma spektrumları yardımı ile yarıiletken bir malzemenin optik bant aralığı ( $E_g$ ) hesaplanabilmektedir. Yarıiletken üzerine yarıiletkenin optik bant aralığına eşit veya ondan büyük bir foton geldiğinde valans bandındaki bir elektron bu fotonu soğurarak iletim bandına geçer ve bu olay temel soğurma olayı olarak adlandırılır. Bu durumda soğurma spektrumunda hızlı bir artış görülür ve bu bölge temel soğurma bölgesi olarak adlandırılır (Essick ve Mather, 1993; Pankove, 1971). Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu ve temel soğurma olayı Şekil 3.18’de verilmiştir.

Temel soğurma bölgesi ve optik metot kullanılarak yarıiletken bir malzemenin optik bant aralığı değeri pratik bir şekilde hesaplanabilir. Yarıiletkenin bir malzemenin soğurma katsayısı  $\alpha$  ile (gönderilen) foton enerjisi  $h\nu$  arasındaki bağıntı;

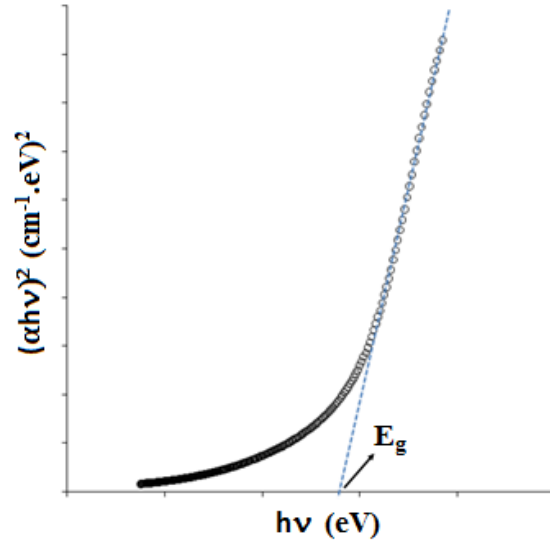
$$\alpha h\nu \cong (h\nu - E_g)^n \quad (3.9)$$

ifadesi ile verilir (Omar, 1975). Burada  $n$ ; indirekt izinli geçişler için 2 ve direkt izinli geçişler için 1/2 değerini alan bir sabittir.



Şekil 3.18. (a) Yarıiletkenlerde soğurma spektrumu ve (b) temel soğurma olayı (Akyüz, 2000).

Şekil 3.19’da gösterildiği üzere direkt geçişli bir yarıiletken malzemedeki  $(\alpha h\nu)^2$  nin enerjiye  $(h\nu)$ ’ye karşılık çizilen grafiğinin lineer kısmının enerji eksenini  $(\alpha h\nu)^2=0$ ’ da kestiği noktanın enerji değeri yarıiletken malzemenin optik bant aralığını verir ve bu metot optik metot olarak adlandırılır (Nag, 1980; Paraguay vd., 1999).



Şekil 3.19. Optik metot yardımıyla direkt bant aralıklı yarıiletken malzemelerde optik bant aralığının belirlenmesi.

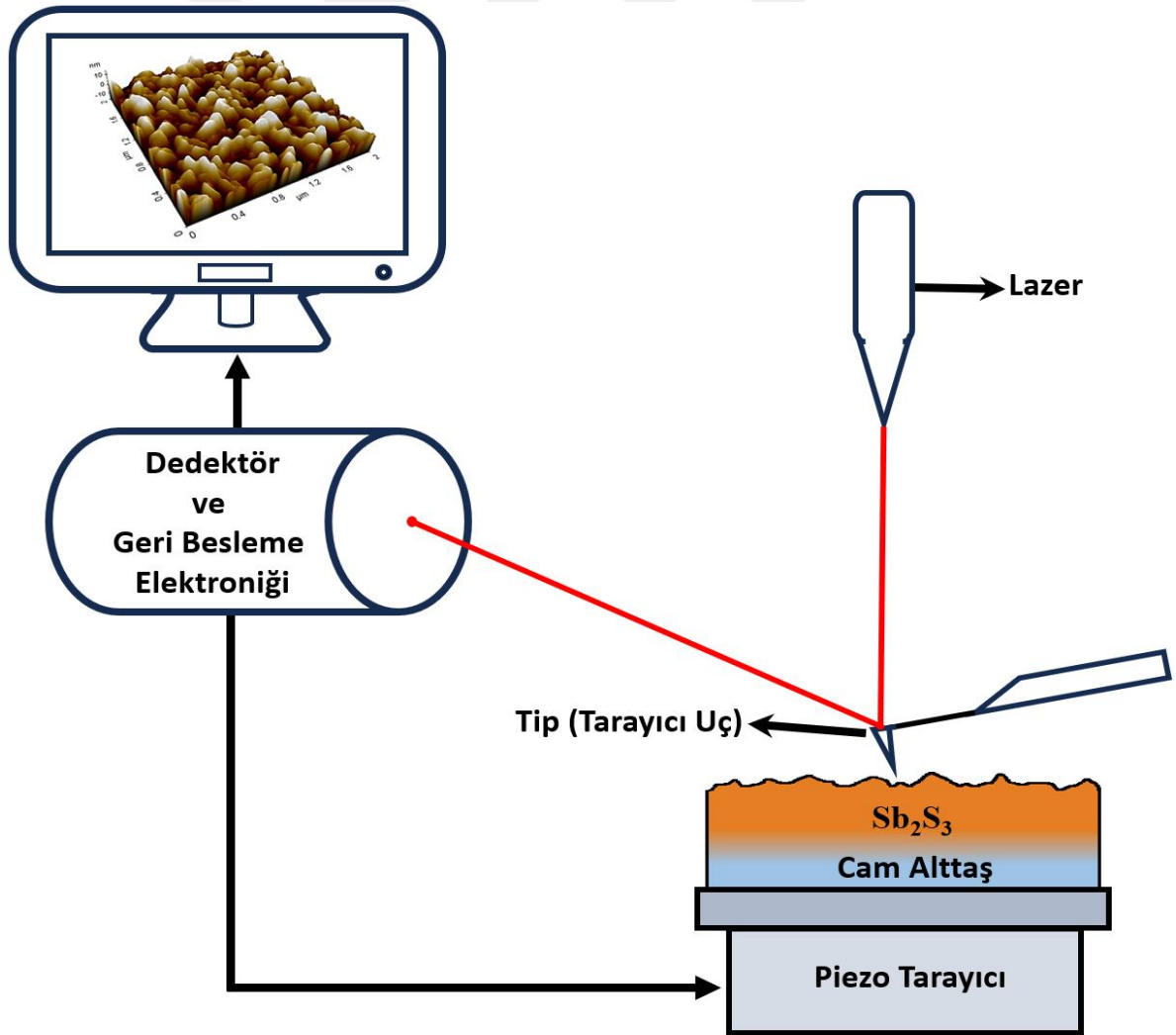
Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin soğurma spektrumları Şekil 3.20’de verilen 200-900 nm ölçüm aralıklı “Shimadzu-SolidSpec-2500 UV-VIS Spectrophotometer” cihazı kullanılarak alınmıştır. Soğurma spektrumları alınan tüm filmlerin optik bant aralığı ( $E_g$ ) değerleri optik metot yardımı ile belirlenmiştir.



Şekil 3.20. Shimadzu-SolidSpec-2550 UV-VIS Spektrofotometre cihazı.

Yeni malzemelerin üretilebilmesi ve bu malzemelerden arzu edilen verimin alınabilmesi için malzemenin yüzeysel özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Ayrıca malzemelerin yüzeysel özellikleri, malzemenin optik ve elektriksel özelliklerini de önemli

derecede etkilemektedir. Bu noktada malzemelerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi ile malzemenin diğer fiziksel özelliklerinin yorumlanması kolaylaşmakta ve daha sağlıklı yorumlar yapılabilmektedir. Günümüzde yüzey özelliklerin detaylı olarak incelemesinde genellikle atomik kuvvet mikroskobu (AKM) kullanılmaktadır. AKM’de malzeme yüzeyine çok yakın sivri bir uç veya tip ( $100 \text{ \AA}$ ’dan daha küçük bir çapa sahip) aracılığıyla yüzeyin taraması yapılır ve malzemenin yüzey görüntüsü elde edilir. AKM’de elde edilen bilginin temelinde tip ile malzeme yüzeyi arasındaki itme ve çekme kuvvetleri vardır. Ancak bilgi alma esnasında bu kuvvetler direkt olarak okunmaz. Bunun yerine üzerine lazer ışını düşürülen, tipin bağlı olduğu “cantilever” olarak adlandırılan bir yayın esnemesinden yararlanılarak bilgiler elde edilir. Bu noktada incelenen yüzeyin yükseklik haritasının çıkarılabilmesi için AKM fiziksel olarak yüzeyi hissederek bilgi alır denilebilir (Aydın, 2017; Aydoğan, 2014). AKM’nin şematik gösterimi Şekil 3.21’de verilmiştir.



Şekil 3.21. Atomik Kuvvet Mikroskobunun şematik gösterimi.

$Sb_2S_3$  filmlerinin üç boyutlu yüzey görüntüleri Şekil 3.22’de gösterilen “Park Systems XE 100” atomik kuvvet mikroskobu (AKM) ile 1 Hz tarama hızında, “kontak” modda, hava ortamında, oda sıcaklığında alınmıştır. Ayrıca ortalama ve rms pürüzlülük ( $R_a$  ve  $R_q$ ) değerleri “XEI version 1.7.1” yazılımı kullanılarak belirlenmiştir. Tüm filmler için görüntüler  $2 \times 2 \mu m$  alanlı bölgeler taranarak alınmıştır ve pürüzlülük değerleri de tüm taranan bölge üzerinden belirlenmiştir.

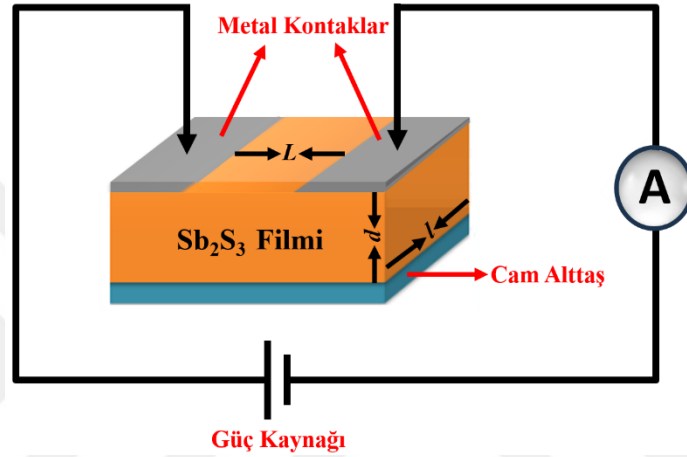


Şekil 3.22. Park Systems XE-100 Atomik Kuvvet Mikroskobu.

PV güneş hücreleri ve elektronik tüm cihazlarda kullanım alanına göre her malzemenin belirli elektriksel özelliklere sahip olması gerekmektedir. Güneş hücresi uygulamalarında kullanılan malzemelerde özellikle elektriksel özdirenç değerlerinin iyi bilinmesi ve anlaşılması oldukça önemlidir. Yüksek özdirenç sahip yarıiletken malzemelerin iletkenliklerinin veya özdirençlerinin belirlenmesinde genellikle iki uç tekniği kullanılır. İki uç tekniği temelde (iki ucuna metal kontak atılmış) yarıiletken malzeme, güç kaynağı ve ampermetreden oluşan basit bir ölçüm sistemidir. İki uç tekniğinin şematik gösterimi Şekil 3.23’te verilmiştir. Bu teknikte öncelikle kontaklar arasına uygulanan voltaja karşılık gelen akım değerleri belirlenir ve elde edilen değerler kullanılarak akım-voltaj (I-V) değişim grafiği çizilir. Daha sonra çizilen (I-V) değişim grafiğinin eğimi ve;

$$\rho = \frac{\Delta V}{\Delta I} \cdot \frac{d.l}{L} \quad (3.10)$$

ile verilen denklem kullanılarak özdirenç değeri hesaplanır. Burada;  $\rho$  özdirenç değerini,  $\Delta I$  ve  $\Delta V$  sırası ile akım ve voltaj değişimlerini,  $L$  kontaklar arası uzaklığı,  $l$  kontakın uzunluğunu,  $d$  malzeme kalınlığını ve  $d.l$  ise malzemenin kesit alanını göstermektedir (Söyleyici, 2011).



Şekil 3.23. İki uç tekniğinin şematik gösterimi.

$Sb_2S_3$  filmlerinin I-V karakteristikleri Şekil 3.24'te verilen Hewlett Packard 4140B pA meter/DC Voltage Source sistemi kullanılarak iki uç yöntemi ile belirlenmiştir.  $Sb_2S_3$  filmlerinin I-V ölçümleri 0–100 V aralığında 5V'luk artışlarla, oda sıcaklığında ve karanlık ortamda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3.24. Elektriksel özelliklerin araştırılmasında kullanılan Hewlett Packard 4140B pA meter/DC Voltage Source iki uç sistemi.

## 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

### 4.1. Giriş

Yarıiletkenler sahip oldukları benzersiz özellikleri nedeniyle elektronikten endüstriyel uygulamalara kadar oldukça geniş bir kullanım alanı olan malzemelerdir. Bu malzemelerin arzu edilen performansları karşılaması için yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel gibi özelliklerinin iyi bilinmesi gerekmektedir. Bu noktada kullanılacak malzemenin seçiminde (uygulama alanına göre) bant yapıları, kristal kusurları, pürüzlülük, yüzey yapılanması ve elektriksel özdirenç gibi kavramlar önem kazanmaktadır. Literatürde farklı sıcaklık ve atmosferler altında ısı tavlama işlemi uygulanmış  $Sb_2S_3$  filmlerine ait çeşitli çalışmalarda fiziksel özellikler incelenmiştir. Ancak tek tip tavlama atmosferinin etkilerini değerlendiren bu çalışmalarda farklı atmosferlerin  $Sb_2S_3$  filmlerinin fiziksel özelliklerine olan etkisi bütünsel olarak değerlendirilmemiştir. Ayrıca şimdiye kadar yapılan çalışmalarda farklı gaz akış hızlarında yapılan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisinin henüz değerlendirilmemiş olması literatürde bir eksiklik olarak görülmektedir. Bu tez çalışmasında  $Sb_2S_3$  filmleri ile ilgili olarak tavlama atmosferi ve gaz akış hızı parametrelerinin etkisini net olarak ortaya koymak amacı ile farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı işlemleri  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiş ve yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu incelemelerde, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), X-ışını kırınımı (XRD), Raman spektroskopisi, UV-VIS spektroskopisi, atomik kuvvet mikroskopisi (AKM) ve iki-uç tekniği gibi yöntemler tercih edilmiştir.

### 4.2. Birinci Grup $Sb_2S_3$ Filmlerinin Analizleri

#### 4.2.1. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizleri

$Sb_2S_3$  tabanlı aygıtlarda verimliliği etkileyen faktörlerden birisi elde edilen filmlerin stokiyo metrisidir. Cihaz verimliliği açısından  $Sb_2S_3$  filmleri için S/Sb atomik oranının 1,5 civarında olması arzu edilmektedir. Bu noktada öncül kaplama ile farklı sıcaklıklarda kükürt atmosferinde tavlama işlemi sonucunda elde edilen birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerindeki

elementlerin atomik oranlarını belirlemek amacı ile EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 4.1’de verilmiştir.

Çizelge 4.1. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için EDX analizi sonuçları.

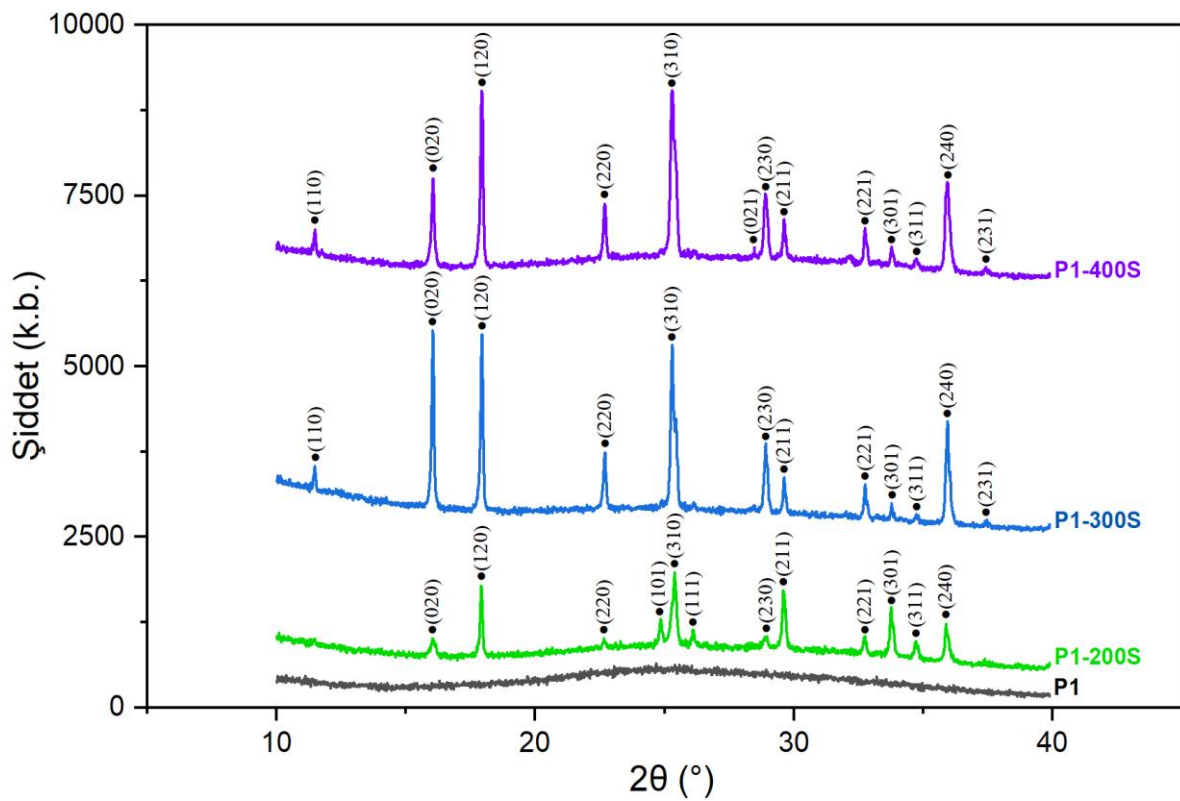
Film Kodu	Atomik %		S/Sb
	S	Sb	
<b>P1</b>	66,8	33,2	2,01
<b>P1-200S</b>	57,4	42,6	1,34
<b>P1-300S</b>	59,5	40,5	1,46
<b>P1-400S</b>	60,3	39,7	1,51

Yapılan literatür çalışmalarında, kükürtün (S) tavlama esnasında yapıdan uzaklaştığı ve tavlama sonrasında filmlerde S eksikliğinin meydana geldiği görülmüştür. S’in yapıdan uzaklaşması hem stokiyometriyi bozmakta hem de kükürt boşluğu ( $V_S$ ) şeklinde noktasal kusurlara neden olmaktadır. Kükürt boşlukları (derin seviyelerde) donör etkisi yaratan noktasal kusurlar olup,  $Sb_2S_3$  filmlerinin p-tipi özelliğini zayıflatarak aygıt verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Gao vd., 2019; Ben Nasr vd., 2016; Yang vd., 2014; Koç vd., 2012). Ayrıca hücre verimliliğini artırabilmek için  $Sb_2S_3$  filmlerinin S bakımından zengin olmasının gerekli olduğu da yapılan bazı çalışmalarda rapor edilmiştir (Lian vd., 2021; Gao vd., 2019).

Çizelge 4.1 incelendiğinde tavlama sıcaklığının artışı ile S/Sb oranının arttığı, P1-300S ve P1-400S kodlu  $Sb_2S_3$  filmleri için S/Sb oranlarının istenilen stokiyometrik orana oldukça yakın olduğu ve S kaybının azaldığı görülmektedir. Tavlama esnasındaki S kaybını telafi etmek amacıyla S atmosferinde ısıl tavlama işlemi yaparak  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimini gerçekleştiren çalışmalar mevcuttur (Gao vd., 2019; Sotelo vd., 2017). S atmosferinde yapılan benzer bir çalışmada 350 °C’de tavlanan filmde ideal stokiyometrik orana en yakın değer elde edildiği belirtilmiştir (Sotelo vd., 2017). Literatürde yapılan çalışmalar ve bu tez çalışmasındaki sonuçlardan yola çıkarak 300°C ve üzerindeki sıcaklıklarda S atmosferinde yapılan tavlama işlemi ile  $Sb_2S_3$  filmlerinde görülen S eksikliğinin telafi edilebileceği söylenebilir.

#### 4.2.2. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin X-ışını kırınımı analizleri

Literatürde  $Sb_2S_3$  filmlerinin ısı tavlama sıcaklığına bağlı olarak amorf veya polikristal yapıda oluşabildikleri belirtilmiştir (Sotelo vd., 2017; Ali vd., 2016; Tigau vd., 2005). Bu tez çalışmasında tavlama sıcaklığının  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla elde edilen birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Bu desenler yardımı ile filmlerin kristalleşme düzeyleri araştırılmış ve yapısal özellikler analiz edilmiştir.



Şekil 4.1. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD desenleri.

Şekil 4.1’de verilen XRD desenleri incelendiğinde, tavlama sıcaklığına bağlı olarak değişmekle birlikte, en şiddetli piklerin (020), (120), (310) ve (240) olduğu görülmektedir. Yapısal analizler bu dört XRD piki üzerinden gerçekleştirilmiştir. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler Çizelge 4.2’de verilmiştir. Bu çizelgede  $2\theta$  (kırınım açısı),  $I$  (gözlenen pik şiddeti),  $I_0$  (standart pik şiddeti),  $d$  (elde edilen filmler için düzlemler arası mesafe),  $d_0$  (deformasyon olmayan durumda düzlemler arası mesafe),  $(hkl)$  (Miller indisleri) ve kristal sistemi gösterilmiştir.

Çizelge 4.2. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler (*Ortorombik-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PDF:00-006-0474*).

Film Kodu	Gözlenen			Standart			(hkl)	Kristal Sistemi
	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	$I$ (kb)	$2\theta$ (°)	$d_0$ (Å)	$I_0$ (kb)		
P1-200S	16,03	5,5245	243	15,66	5,6540	35	(020)	Ortorombik
	17,91	4,9486	1035	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,39	3,5051	1083	25,02	3,5560	70	(310)	
	35,87	2,5014	530	35,52	2,5250	45	(240)	
P1-300S	16,05	5,5177	2596	15,66	5,6540	35	(020)	
	17,94	4,9404	2561	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,40	3,5038	2391	25,02	3,5560	70	(310)	
	35,94	2,4968	1487	35,52	2,5250	45	(240)	
P1-400S	16,05	5,5177	1287	15,66	5,6540	35	(020)	
	17,94	4,9404	2514	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,38	3,5065	2335	25,02	3,5560	70	(310)	
	35,95	2,4961	1297	35,52	2,5250	45	(240)	

Şekil 4.1’de verilen XRD desenleri incelendiğinde alttaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen P1 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının kristallenmediği (amorf yapıda olduğu) görülmektedir. Ancak daha sonrasında belirli sıcaklık değerlerinde yapılan ısı tavlama işlemi ile  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısının yeniden düzenlenebildiği ve ortorombik yapıda olduğu görülmüştür.  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısında gözlenen bu değişimin yapılan literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğunu söyleyebiliriz (Ali vd., 2016; Sotelo vd., 2017; Tigau ve Condurache-Bota, 2014).

Literatürdeki XRD analizleri sonucunda, ısı buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinde yaygın olarak görülen bazı pikler şu şekildedir; (110), (020), (120), (220), (130), (310), (121), (211), (221), (301) ve (240) (Lian vd., 2021; Lan vd., 2018; Sotelo vd., 2017; Chen vd., 2017; Aousgi vd., 2015; Escorcia-García vd., 2014; El-Shazly vd., 2002; El Zawawi vd., 1998).

Farklı tekniklerle üretilen  $Sb_2S_3$  filmleri üzerine yapılan çalışmalarda bu filmlerde görülen en şiddetli piklerin (020), (120), (310) ve (240) düzlemlerinden olan yansımalara ait olduğu rapor edilmiştir (Yang vd., 2021; Sotelo vd., 2017; Avilez Garcia vd., 2016). Şekil 4.1’de verilen XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, tavlanan tüm filmlerin literatürdeki çalışmalara benzer şekilde (020), (120), (310) düzlemleri ve kısmen (240) düzleminde baskın yönelim ile hedeflendiği gibi ortorombik yapıda oluştukları ve desenler üzerinde gözlenen tüm kırınım piklerinin  $Sb_2S_3$  standart kartı (Ortorombik- $Sb_2S_3$  PDF:00-006-0474) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir. Tavlanan filmlerde oksitlenme veya safsızlık gibi ikincil faza ait bir pik görülmemiştir.

Şekil 4.1’de verilen XRD desenleri incelendiğinde, 200 °C üzerindeki sıcaklıklarda tavlanan filmlerde ortorombik  $Sb_2S_3$  yapısına ait (110) pikinin oluşması dikkat çekicidir. Ayrıca 400°C’de tavlanan P1-400S kodlu filmde bu pike ek olarak oldukça düşük şiddette (021) piki görülmektedir. P1-300S ve P1-400S kodlu filmlerde yine oldukça düşük şiddete sahip (231) piki yer almaktadır. P1-300S ve P1-400S kodlu filmlerde, genel olarak pik şiddetlerinin P1-200S kodlu filme kıyasla daha yüksek olduğu belirlenmiştir. En şiddetli piklerin göz önüne alındığı Çizelge 4.2 incelendiğinde P1-300S kodlu filmdeki pik şiddetlerinin nispeten daha yüksek olduğu ve özellikle (020) pik şiddetinin bu filmde öne çıktığı gözlenmiştir.

200 °C’de tavlanan P1-200S kodlu filmde diğer filmlerden farklı olarak ortorombik  $Sb_2S_3$  yapısına ait düşük şiddetli (101) ve (111) piklerinin oluşması da dikkat çekmektedir. Bilindiği gibi  $Sb_2S_3$ ’ün kristal yapısında Sb ve S atomları [001] doğrultusunda yönelmiş  $(Sb_4S_6)_n$  zincirlerini oluşturmak üzere kuvvetli kovalent bağlarla bağlanmışlardır. Buna karşın zincirler [100] ve [010] doğrultularında sadece zayıf Van der Waals kuvvetleriyle bir arada tutulmaktadır. Bu kısmi bir boyutlu kristal yapısı  $Sb_2S_3$  filmlerinde elektronik özelliklerin yüksek derecede anizotropik olmasına yol açmaktadır. Hol ve elektron yük taşıyıcıları [211] ve [221] gibi kısmi dikey doğrultularda rahatlıkla hareket edebilmektedir. Diğer yandan [hk0] doğrultularında yük taşıyıcı hareketi,  $Sb_2S_3$  zincirleri arasında sıçrama (hopping) mekanizmasına bağlı olması nedeniyle, oldukça zordur (Wang vd., 2024; Kondrotas vd., 2018; Shah vd., 2021). Bu kritik [hk0] yönelimli kristalciklerin düzenlenebilmesi ve [hk1] yönelimlerinde büyüme içeren film yapılarının elde edilebilmesi güneş hücresi uygulamaları için önem arz etmektedir. Bununla birlikte  $Sb_2S_3$  filmlerinin

büyüme yönü ve mekanizmasının kontrolü deneysel olarak oldukça zordur. Bu noktada birçok araştırmacı tarafından çalışmalar gerçekleştirilmiş, [hk1] yönelimli kristaller içeren  $Sb_2S_3$  filmlerinin kullanıldığı aygıtlarda dikkate değer çıktılar elde edilmiştir. Ancak tüm bu çalışmalarda filmlerin üretimi için ek süreçler devreye sokulmuştur (Pawar vd., 2022; Jin vd., 2020; Zhu vd., 2021). Bu çalışmalar arasında Wang vd. (2024) ilave süreç gerektirmeden büyüme kontrolünü mümkün kılan sonuçlar rapor etmişlerdir. Bu tez çalışmasında da iki aşamalı süreç ile elde edilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin büyümesi sıcaklığa bağlı olarak değerlendirildiğinde, düşük sıcaklıkta ısıl işlem gören P1-200S numunesinin diğer filmlerden farklı olarak (101) ve (111) gibi yönelimlere sahip olduğu, buna ek olarak (211) ve (311) gibi yönelimlerde daha yüksek şiddetli kırınım pikleri sergilediği belirlenmiştir. Bu durum tez çalışmasında önerilen yöntemin [hk1] doğrultusunda büyüme sergileyen filmlerin üretilmesi için yol gösterici olabileceğini işaret etmektedir.

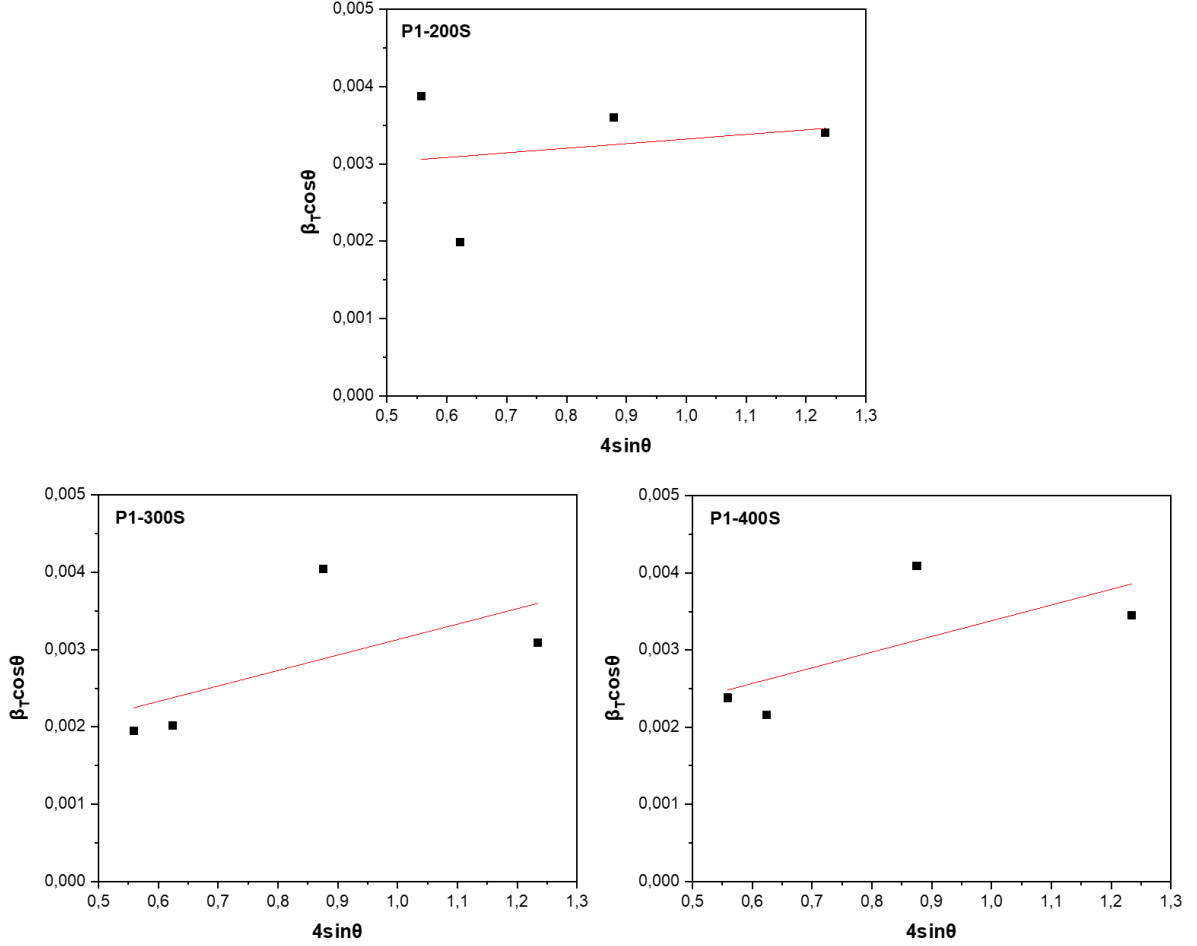
XRD analizi sonucunda (020), (120), (310) ve (240) ortorombik  $Sb_2S_3$  stibnit fazı için elde edilen veriler ve hesaplanan bazı yapısal parametreler Çizelge 4.3'te verilmiştir. Bu çizelgede  $2\theta$  (gözlenen kırınım açısı),  $(hkl)$  (Miller indisleri),  $\beta$  ( $FWHM$ ),  $\langle e \rangle$  (makro gerilme),  $\mathcal{E}$  (mikro gerilme) ve  $D$  (kristal boyutu) değerleri görülmektedir. Ayrıca mikro gerilme ve kristal boyutu hesaplamaları için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen  $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$  grafikleri ise Şekil 4.2'de verilmiştir.

Çizelge 4.3. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için hesaplanan yapısal parametreler.

Film Kodu	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	$\beta$ (rad) ( $\times 10^{-3}$ )	$\langle e \rangle$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\epsilon$ ( $\times 10^{-4}$ )	$D$ (nm)
P1-200S	16,03	(020)	2,042	-0,023	5,9	50,7
	17,91	(120)	2,222	-0,020		
	25,39	(310)	4,931	-0,014		
	35,87	(240)	3,579	-0,009		
P1-300S	16,05	(020)	1,996	-0,024	20,0	122,7
	17,94	(120)	2,034	-0,022		
	25,40	(310)	3,217	-0,015		
	35,94	(240)	2,576	-0,011		
P1-400S	16,05	(020)	2,525	-0,024	21,3	106,2
	17,94	(120)	2,150	-0,022		
	25,38	(310)	2,547	-0,014		
	35,95	(240)	4,018	-0,011		

Bazı yapısal parametrelerin verildiği Çizelge 4.3 incelendiğinde 300 °C’de tavlanan P1-300S kodlu filmde, daha önce belirtildiği gibi pik şiddetleri nispeten artarken, yarı pik genişliklerinin de genel olarak azaldığı görülmektedir. Bu noktada P1-300S kodlu filmin kristalleşme seviyesinin diğer filmlere göre daha yüksek olduğu söylenebilir. Bununla birlikte, 200°C’nin üzerinde ısıtılma gören numunelerde mikro gerilme değerlerinde bir artış olduğu da görülmektedir. Bu durumun kapalı hacim içinde yapılan sülfürleme işleminde yüksek sıcaklıklarda kükürt elementinin artan buhar basıncından kaynaklanabileceği düşünülmektedir. Buna rağmen, Çizelge 4.3’te görüldüğü gibi yüksek sıcaklıkta ısıtılma gören numunelerde kristalcik boyutlarının önemli derecede artış gösterdiği ve özellikle P1-300S kodlu  $Sb_2S_3$  filminin en yüksek kristalcik boyutu ile öne çıktığı görülmektedir. Çizelge 4.3 incelendiğinde makro gerilme değerlerinin negatif çıktığı görülmektedir. Uniform deformasyonu işaret eden bu makro gerilme değerinin negatif olması yapının sıkıştığını göstermektedir. Farklı sıcaklıklarda tavlanan birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri ve yapısal özellikleri genel olarak değerlendirildiğinde, 300°C ve

400°C’de bir saat süre ile uygulanan tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristalleşme seviyesi ve yapısal parametreleri üzerinde olumlu bir etki yarattığı söylenebilir.

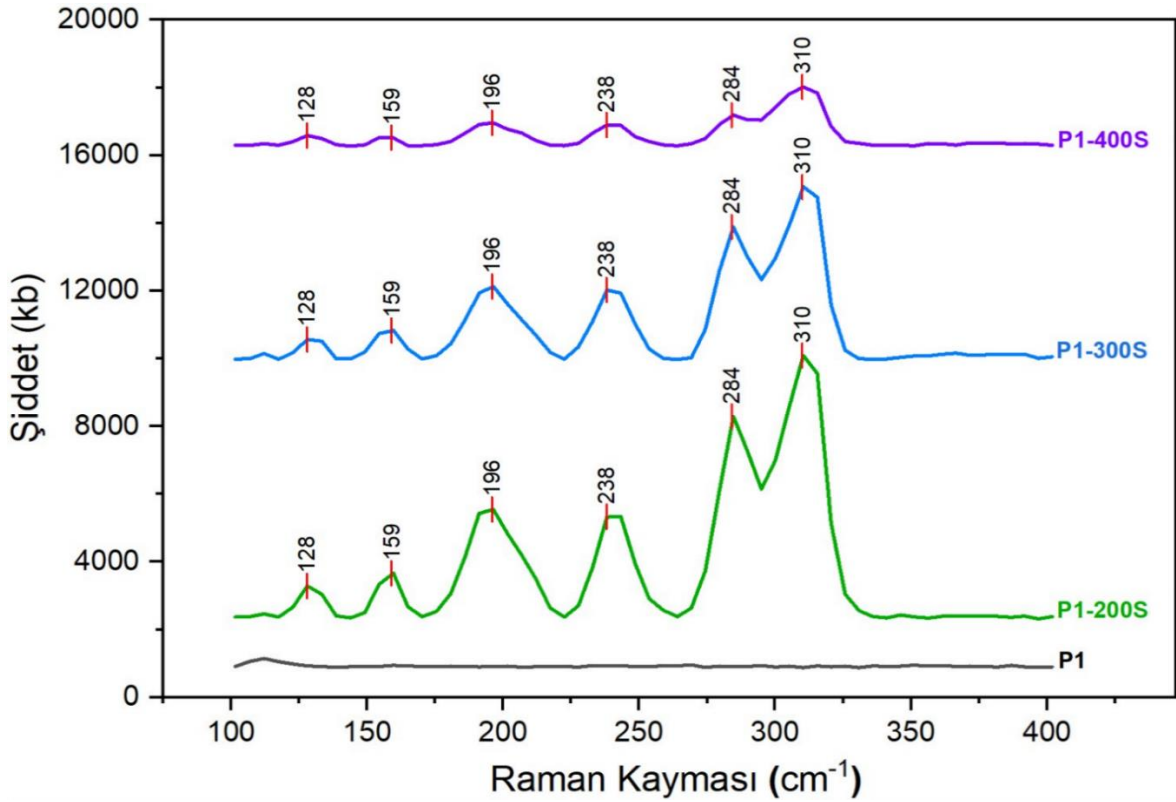


Şekil 4.2. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen  $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$  grafikleri.

#### 4.2.3. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin Raman spektroskopisi analizleri

Literatürde ve bu tez çalışması kapsamında yapılan bazı çalışmalarda XRD analizlerinde oksit fazları görülmüştür. Ayrıca yapılan XRD analizlerinde,  $Sb_2S_3$  filmlerinin kırınım piklerinin yine bu filmlerin üretiminde ortaya çıkabilecek olan  $Sb_2O_3$  gibi ikincil fazlara ait piklere oldukça yakın açılarda çıktığı görülmüştür. Bu noktada, yapısal analizlerin daha sağlıklı ve anlamlı olması açısından X-ışınları kırınımı tekniğini tamamlayıcı nitelikte olan Raman spektroskopisi analizlerine gerek duyulmuştur.

Isıl buharlaştırma tekniği ile üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri incelendiğinde çoğunlukla herhangi bir ikincil faz veya safsızlığın görülmediği rapor edilmiştir. Bu nedenle termal buharlaştırma tekniğini kullanan çalışmalarda Raman analizi çok fazla tercih edilmemiştir. Bu noktada,  $Sb_2S_3$  filmlerinin Raman analizi değerlendirmelerinde ısı buharlaştırma tekniği dışındaki tekniklerle üretilen  $Sb_2S_3$  filmleri de değerlendirilmiştir. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin ( $100-400\text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları Şekil 4.3'te verilmiştir.



Şekil 4.3. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin ( $100-400\text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları.

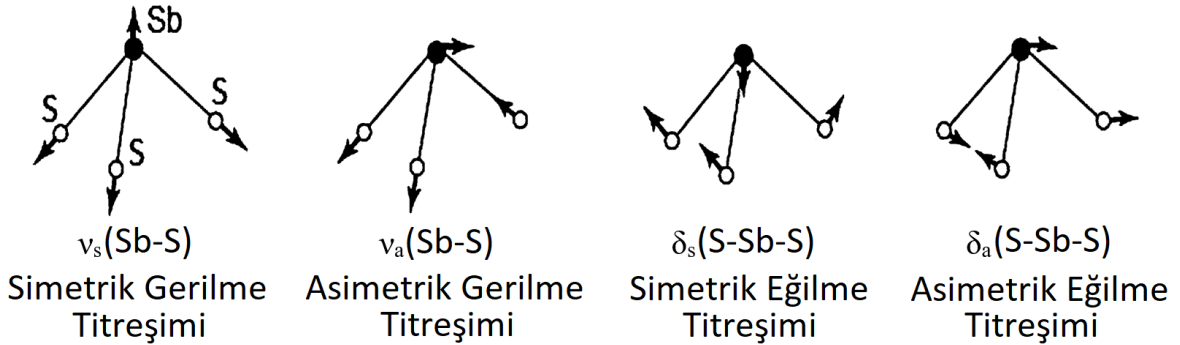
Şekil 4.3'te verilen Raman spektrumları incelendiğinde, daha önce kristallenmediği (amorf yapıda olduğu) belirtilen ve altaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen P1 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının herhangi bir pik vermediği ancak daha sonrasında belirli sıcaklık değerlerinde yapılan ısı tavlama işlemi ile  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısının yeniden düzenlenebildiği ve ortorombik  $Sb_2S_3$  yapısına ait Raman piklerinin olduğu görülmektedir. Raman spektrumlarında gözlenen bu durumun XRD analizi ve yapılan literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğu değerlendirilmektedir (Pawar vd., 2022; Avilez Garcia vd., 2016).

$Sb_2S_3$  filmleri için ortorombik  $Sb_2S_3$  fazının kendini net olarak gösterdiği bilinen karakteristik Raman piklerinden en baskınları  $\sim 280$  ve  $\sim 312$   $cm^{-1}$  aralığında görülmektedir (Pawar vd., 2022; Yang vd., 2021; Chalapathi vd., 2020; Gao vd., 2019; Sotelo vd., 2017; Avilez Garcia vd., 2016; Boughalmi vd., 2014). Bu ikili pikler  $C3v$  simetrisine sahip ortorombik  $Sb_2S_3$  faz titreşimlerine atfedilmiştir (Gao vd., 2019; Sotelo vd., 2017; Boughalmi, vd., 2014). Bu tez çalışmasında elde edilen birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için Şekil 4.3'te verilen Raman spektrumları incelendiğinde yapılan literatür çalışmalarına benzer şekilde en baskın Raman piklerinin  $284$  ve  $310$   $cm^{-1}$ 'de olduğu görülmektedir. Ayrıca  $200$   $^{\circ}C$ 'de tavlanan P1-200S kodlu filmde gözlenen tüm Raman pik şiddetlerinin diğer filmlere kıyasla daha yüksek olması dikkat çekicidir. Bu durumun düşük sıcaklıkta elde edilen bu filmin yapısındaki moleküllerin kutuplanma kabiliyetinin yüksek kalabilmesinden kaynaklandığı düşünülmektedir. Ayrıca, X-ışınları kırınımı analizleri düşük sıcaklıkta ısıtılma işlemi gören P1-200S kodlu numunede [hk1] doğrultusunda kısmi dikey büyüme içeren bazı piklerin ortaya çıktığını göstermektedir. Güçlü S-Sb kovalent bağları ile oluşan  $(Sb_4S_6)_n$  zincirlerini nispeten daha fazla içeren bu numunede artan Raman aktifliğinin Raman pik şiddetleri üzerinde etkili olabileceği değerlendirilmektedir.

Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri ve literatürde görülen bazı Raman pikleri, simetri ve titreşim modları Çizelge 4.4'te verilmiştir (Eensalu vd., 2019; Ibanez vd., 2016; Medles vd., 2014; Kharbush vd., 2009). Çizelge 4.4'te verilen titreşim modlarını daha iyi ifade edebilmek adına izole edilmiş  $SbS_3$  atom grubunun temel titreşim modları (temsili resmi) Şekil 4.4'te verilmiştir.

Çizelge 4.4. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri ve literatürde görülen bazı Raman pikleri için Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları (Eensalu vd., 2019; Medles vd., 2014).

Gözlenen Pikler için Raman Kayması Değerleri ( $cm^{-1}$ )				Simetri	Titreşim Modu
Birinci grup $Sb_2S_3$ filmleri (Bu çalışma)	Kharbush vd., 2009	Ibanez vd., 2016	Eensalu vd., 2019		
128	125	129	126	$A_g$	Örgü Modu
159	156	158	155	$A_g/B_{2g}$	Örgü Modu
196	189	186	188	$B_{1g}$	Asimetrik S-Sb-S Eğilme
238	237	239	237	$B_{1g}/B_{3g}$	Simetrik S-Sb-S Eğilme
284	281	282	281	$A_g/B_{2g}$	Asimetrik S-Sb Gerilme
-	300	299	301	$A_g/B_{2g}$	Asimetrik S-Sb Gerilme
310	310	312	310	$A_g/B_{2g}$	Simetrik S-Sb Gerilme



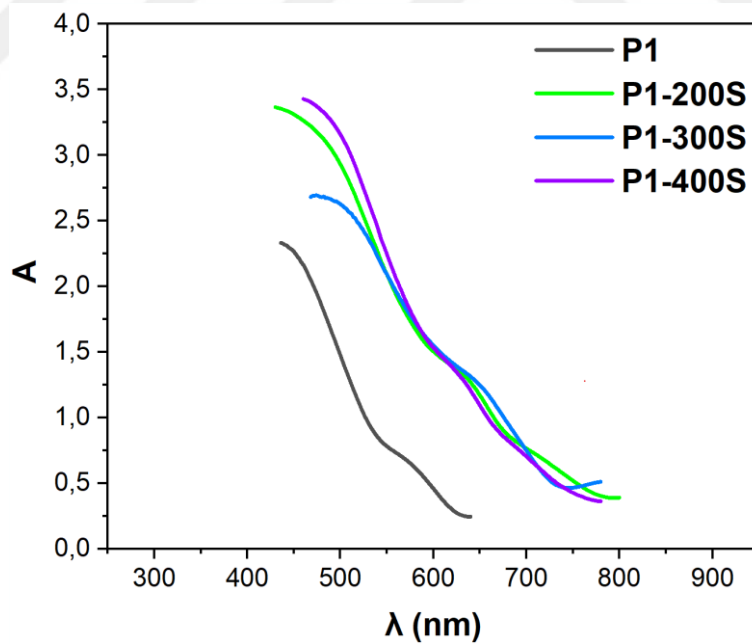
Şekil 4.4. İzole edilmiş  $SbS_3$  atom grubunun temel titreşim modları (Medles vd., 2014; Nakamoto, 2009).

Çizelge 4.4 incelendiğinde,  $Sb_2S_3$  malzemesine ait Raman piklerine ait Raman kayması değerlerinin üretim koşullarına göre değiştiği görülmektedir. Bununla birlikte Çizelge 4.4'te görüldüğü üzere bu çalışmada gözlenen Raman piklerinin literatürle oldukça uyumlu olduğu söylenebilir. Bu çalışmada  $196\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen  $Sb_2S_3$  Raman piki diğer çalışmalara göre farklı bir dalga sayısında ortaya çıkmıştır. Ancak, Chalapati ve

Sorb'un yaptıkları çalışmalarda bu pikin sırasıyla 193 ve 195  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlemlenebildiği de rapor edilmiştir (Sorb vd., 2015; Chalapathi vd., 2020).

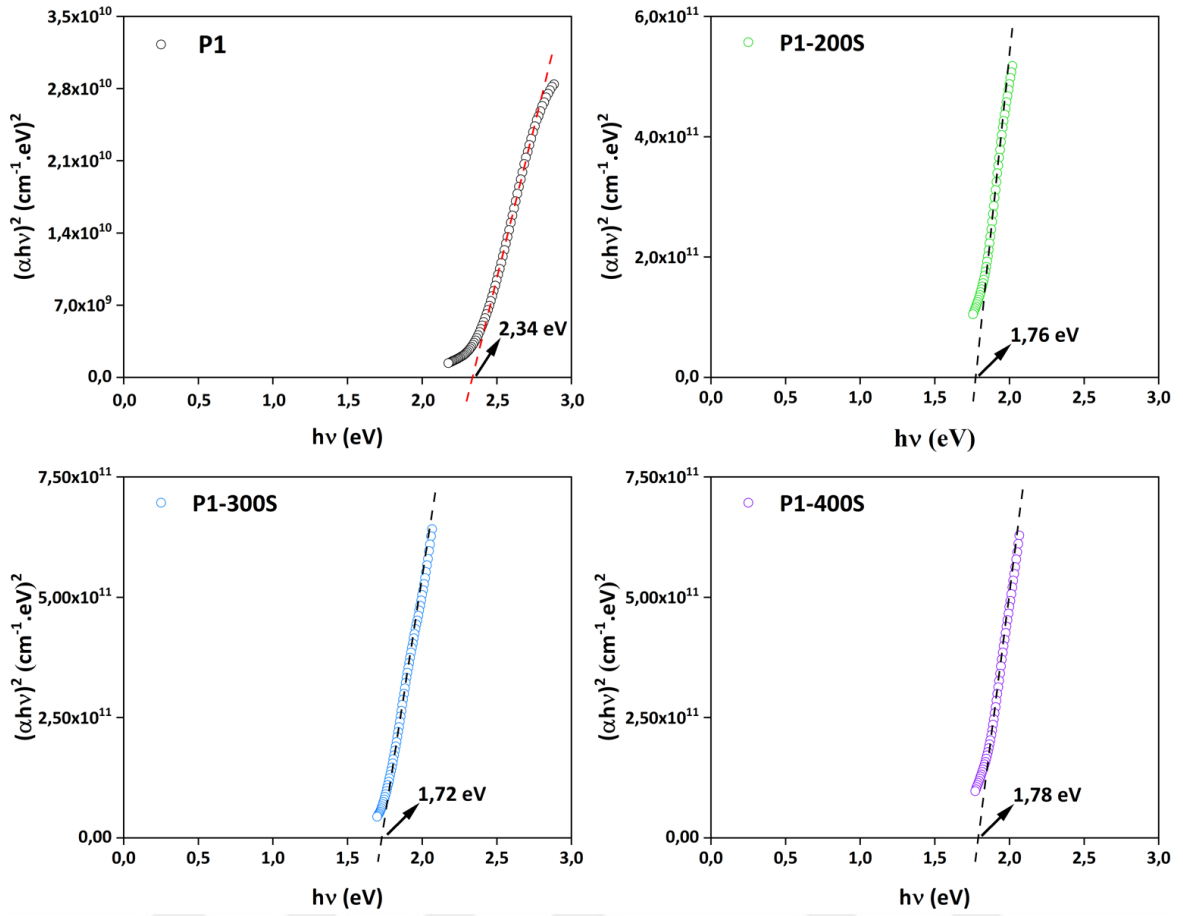
#### 4.2.4. Birinci grup $\text{Sb}_2\text{S}_3$ filmlerinin UV-VIS spektroskopisi analizleri

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında soğurucu tabaka olarak kullanılan  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin optik bant aralığı değerlerinin aygıt verimliği için gerekli olan değerlerden yüksek olması literatürde sıkça vurgulanan bir problemdir. Bu noktada farklı sıcaklıklarda uygulanan ısı tavlama işleminin  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin optik özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla elde edilen birinci grup  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin öncelikle soğurma spektrumları alınarak, soğurma katsayısı değerlerinin dalga boyuna göre değişimleri analiz edilmiştir. Daha sonrasında alınan soğurma spektrumları ve optik metot yardımı ile  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Birinci grup  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin temel soğurma bölgesine ait soğurma spektrumları Şekil 4.5'te verilmiştir. Optik bant aralığı değerlerinin belirlenmesinde kullanılan  $(ah\nu)^2 \sim h\nu$  grafikleri ve  $E_g$  değerleri ise Şekil 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.5. Birinci grup  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmleri için soğurma spektrumları.

Şekil 4.5'te verilen soğurma spektrumları incelendiğinde, ısı tavlama işlemine tabi tutulmamış P1 kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  öncül kaplamasına ait soğurma kenarının, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı görülmektedir.



Şekil 4.6. Birinci grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin  $(\alpha hv)^2 \sim h\nu$  grafikleri ve E<sub>g</sub> değerleri.

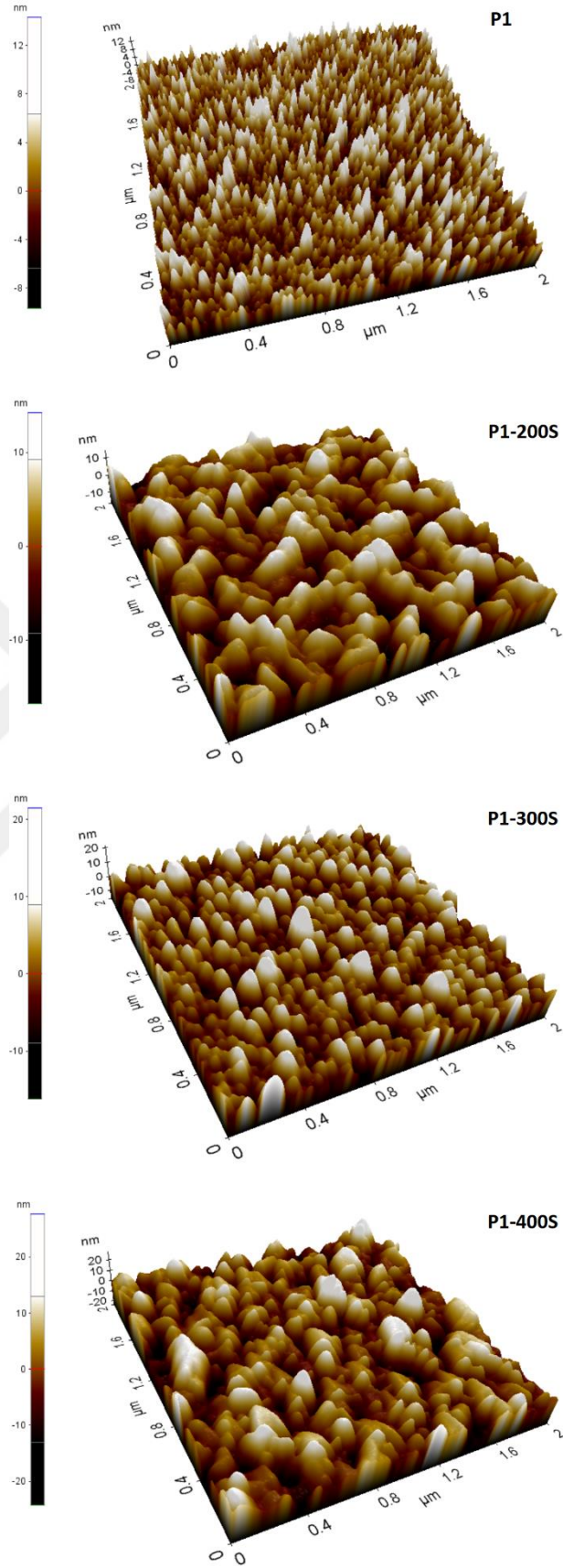
Soğurma spektrumlarından elde edilen Şekil 4.6'daki  $(\alpha hv)^2 \sim h\nu$  grafikleri incelendiğinde, farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin optik bant aralığı değerinin 2,34 eV'tan 1,72 eV'a düştüğü görülmektedir. P1-200S ve P1-400S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin optik bant aralığı değerlerinin birbirine yakın olmasına rağmen P1-300S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmindeki optik bant aralığının 1,72 eV'a kadar düşmesi dikkat çekicidir. Bu noktada Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin optik bant aralığı değerini düşürebilmek adına ısı tavlama işleminin gerekli olduğu ve ~300°C sıcaklıkta yapılacak ısı tavlama işleminin Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin optik bant aralığını düşürmede daha etkili olduğu söylenebilir.

#### 4.2.5. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin yüzeysel özellikleri

PV güneş hücresinin oluşturulması için soğurucu tabakanın pencere tabakasıyla eklem haline getirilmesi gerekir. Bu noktada elde edilen soğurucu tabakanın yüzeysel özellikleri, yapının optiksel, elektriksel özellikleri ve eklem kalitesini önemli derecede etkileyecek ve aygıt performansında önemli rol oynayacaktır. Farklı sıcaklıklarda uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey özellikleri üzerine etkisini görmek ve yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla elde edilen birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üç-boyutlu atomik kuvvet mikroskobu (AKM) görüntüleri alınmıştır. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin AKM görüntüleri Şekil 4.7’de verilmiştir. Ayrıca, güneş hücresi uygulamalarında oldukça önemli bir ölçüt olan pürüzlülük değerleri analiz edilmiş ve Çizelge 4.5’te verilmiştir.

Çizelge 4.5. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için rms ( $R_q$ ) ve ortalama ( $R_a$ ) pürüzlülük değerleri.

Film Kodu	$R_q$ (nm)	$R_a$ (nm)
P1	3,2	2,5
P1-200S	4,7	3,8
P1-300S	4,5	3,6
P1-400S	6,6	5,2



Şekil 4.7. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için AKM görüntüleri.

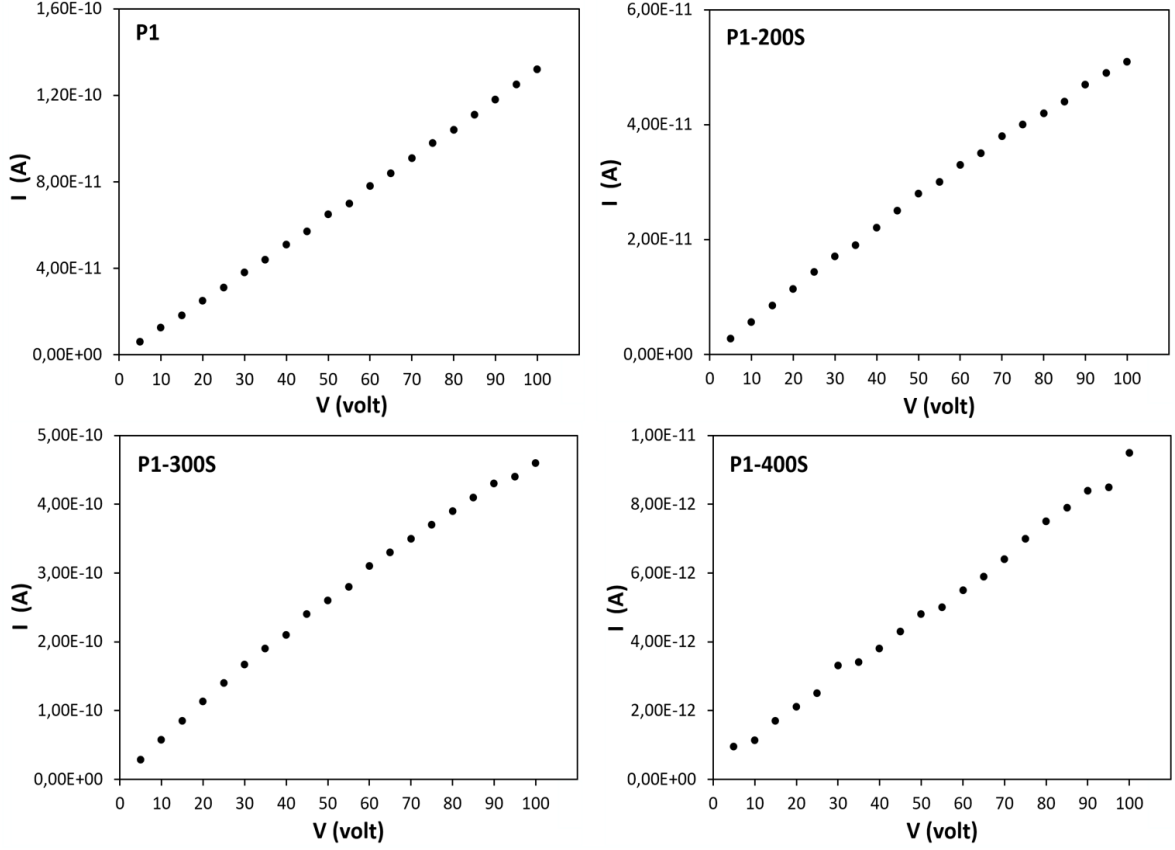
Şekil 4.7’de verilen AKM görüntüleri incelendiğinde, altta sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen P1 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının iğne tipi küçük parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Isıl tavlama işleminin uygulanması ve artan tavlama sıcaklığı ile iğne tipi küçük boyutlu komşu parçacıkların bir araya gelerek daha büyük taneler oluşturması dikkat çekmektedir. Ayrıca Çizelge 4.5’teki pürüzlülük değerleri incelendiğinde, ısı tavlama işleminin uygulanmasına rağmen tüm filmlerin PV güneş hücresi uygulamaları için yeterince düşük pürüzlük değerleri sergilediği görülmektedir.

200°C’de ısı işlem gören P1-200S kodlu  $Sb_2S_3$  filminin AKM görüntüsü P1 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplaması ile kıyaslandığında ısı işlem ile birlikte iğne tipi küçük parçacıkların bir araya gelerek parçacık boyutlarının artmış olduğu görülmektedir. Ancak P1-200S kodlu  $Sb_2S_3$  film yüzeyinin homojen bir dağılım sergilemediği ve geniş boşluklar içerdiği görülmektedir. Isıl işlem sıcaklığı 300°C’ye çıkarıldığında ise (P1-300S kodlu  $Sb_2S_3$  filmi) yüzeyde oluşan parçacıkların çok daha homojen bir dağılım sergilediği ve parçacık boyutlarının azaldığı, dolayısı ile yüzeye daha iyi tutunmuş ve sıkı bir yapının oluştuğu söylenebilir. Ayrıca Çizelge 4.5’teki pürüzlülük değerleri genel olarak incelendiğinde, tavlanan filmler içerisinde en düşük pürüzlülük değerinin P1-300S kodlu filmde olduğu görülmektedir. 400°C’de ısı işlem gören P1-400S kodlu filmin AKM görüntüsü incelendiğinde ise homojen parçacık oluşumunun etkisini kaybettiği ve yine boşluklar içeren bir yüzey yapısının baskın olduğu söylenebilir. Sonuç olarak 300°C’de uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey morfolojilerini iğne tipi yapıdan küresel parçacık oluşumuna çevirdiği ve homojen bir parçacık dağılımı sergileyen filmler elde edilmesine imkân sağladığı değerlendirilmektedir.

#### 4.2.6. Birinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin elektriksel özellikleri

Farklı tekniklerle üretilen  $Sb_2S_3$  filmleri üzerine yapılan çalışmalarda karanlıkta elde edilen elektriksel özdirenç değerlerinin  $\sim 10^7-10^9 \Omega\text{cm}$  mertebelerinde ve oldukça yüksek olduğu belirtilmektedir (Montes vd., 2016; Rodriguez vd., 2010; Rajpure ve Bhosale, 2000; Sankapal vd., 1999; Sotelo vd., 2017; Tigau vd., 2005). Farklı sıcaklıklarda uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin *I-V* karakteristiği alınmış ve iki uç yöntemiyle elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin *I-V*

karakteristiği Şekil 4.8’de ve hesaplanan elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri ise Çizelge 4.6’da verilmektedir. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I$ - $V$  karakteristikleri incelendiğinde akımın uygulanan voltajla lineer olarak değişim sergilediği ve böylece ohmik iletimin etkin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.8. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I$ - $V$  karakteristiği.

Çizelge 4.6. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri.

Film Kodu	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
P1	$1,01 \times 10^8$	$9,90 \times 10^{-9}$
P1-200S	$2,59 \times 10^8$	$3,86 \times 10^{-9}$
P1-300S	$2,89 \times 10^7$	$3,46 \times 10^{-8}$
P1-400S	$1,47 \times 10^9$	$6,80 \times 10^{-10}$

Çizelge 4.6’da verilen elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde, literatürdeki çalışmalara benzer şekilde elektriksel özdirenç değerlerinin  $10^7$ – $10^8$   $\Omega\text{cm}$  mertebelerinde ve oldukça yüksek olduğu görülmektedir (Montes vd., 2016; Rodriguez vd., 2010; Rajpure ve Bhosale, 2000; Sankapal vd., 1999). P1 kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  öncül kaplaması ve  $200^\circ\text{C}$ ’de ısıl işlem gören P1-200S kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinde gözlenen elektriksel özdirenç değerlerinin aynı mertebede ve birbirlerine oldukça yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı  $300^\circ\text{C}$ ’ye artırıldığında elektriksel özdirenç değerinin  $10^7$   $\Omega\text{cm}$  mertebesine düşmesi dikkat çekicidir. Bilindiği üzere yüzeysel ve elektriksel özellikler birbiriyle yakından ilişkidir ve yüzeysel özelliklerin değerlendirildiği bir önceki kısımda P1-300S kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filminin yüzey morfolojisinin serideki diğer filmlerden çok daha homojen olduğu ve bu filmde küresel parçacık oluşumunun gözlemlendiği belirtilmiştir. Dolayısıyla elektriksel özdirenç değerindeki bu düşüşün, P1-300S kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filminin yüzey morfolojisindeki düzgün ve homojen dağılmış küresel parçacık yapısından kaynaklandığı değerlendirilmektedir.  $400^\circ\text{C}$ ’de ısıl işlem gören P1-400S kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filminde özdirenç değerinin P1-300S filmine göre  $\sim 50$  kat artarak  $10^9$   $\Omega\text{cm}$  mertebesine ulaşması da oldukça dikkat çekicidir. Elektriksel özdirenç değerindeki bu artışın yine P1-400S kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filminin yüzey morfolojisindeki değişimlerden kaynaklandığı söylenebilir. P1-400S kodlu  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filminin yüzeyindeki parçacık oluşumunun homojen bir dağılım sergilememesi ve boşluklar içeren kaba bir yüzey yapılanmasının baskınlaşmasının, filmin elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek elektriksel özdirenç artmasına neden olduğu değerlendirilmektedir. Bununla birlikte, Çizelge 4.3’ten de görülebileceği gibi P1-300S kodlu film için hesaplanan tane boyutu değeri diğer filmlere göre oldukça yüksektir. Bu durum yapıda tane sınırlarının sayısının diğer filmlere göre daha az olduğunu işaret etmektedir. P1-300S kodlu film için yüzey yapılanmasına ek olarak, azalan tane sınırı saçılmalarının da azalan elektriksel özdirenç değeri üzerinde etkisinin olabileceği değerlendirilmektedir. Isıl tavlama işleminin  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmleri üzerindeki etkisini araştıran bir çalışmada, dirençli ısıl buharlaştırma tekniği ile üretilen filmler kükürt atmosferinde  $225$ – $400$   $^\circ\text{C}$  arasında değişen farklı sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutularak elde edilmiş,  $275$  ve  $325^\circ\text{C}$  sıcaklıkta tavlanan filmler haricindeki tüm filmlerde karanlıkta alınan elektriksel özdirenç değerlerinin  $\sim 3 \times 10^9$   $\Omega\text{cm}$  olduğu tespit edilmiştir.  $275$  ve  $325^\circ\text{C}$  sıcaklıkta tavlanan filmlerde ise elektriksel özdirenç değerinin azalarak  $10^8$   $\Omega\text{cm}$  mertebesine düştüğü görülmüştür (Sotelo vd., 2017). Literatürde yapılan çalışmalar ve Çizelge 4.6’da verilen elektriksel özdirenç değerlerinden yola çıkarak  $\sim 300^\circ\text{C}$  sıcaklıkta yapılan ısıl tavlama

işlemleriyle  $Sb_2S_3$  filmlerinde görülen yüksek elektriksel öz direnç değerlerinin kısmen düşürülebileceği değerlendirilmektedir.

### 4.3. İkinci Grup $Sb_2S_3$ Filmlerinin Analizleri

#### 4.3.1. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizleri

Farklı atmosferler altında ısı tavlama işlemi ile elde edilen ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerindeki elementlerin atomik oranlarını belirlemek amacıyla EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 4.7’de verilmiştir.

Çizelge 4.7. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için EDX analizi sonuçları.

Film Kodu	Atomik %		S/Sb
	S	Sb	
P2	66,1	33,9	1,94
P2-N	59,5	40,5	1,46
P2-NS	58,7	41,3	1,42
P2-A	59,7	40,3	1,48
P2-AS	58,3	41,7	1,39

Çizelge 4.7 incelendiğinde tüp fırın ortamında kükürt elementi kullanılmadan azot ve argon gazı akışı altında elde edilen P2-N ve P2-A kodlu  $Sb_2S_3$  filmleri için S/Sb oranlarının istenilen stokiometrik değere oldukça yakın olduğu ve S kaybının çok daha az olduğu söylenebilir. Ancak kükürt elementi kullanılarak yine azot ve argon ortamında ısı işlem gören P2-NS ve P2-AS kodlu  $Sb_2S_3$  filmlerinde bu oranın düştüğü görülmektedir. Chalpathi, Yin ve Avilez Garcia liderliğinde yapılan çalışmalarda  $300^\circ C$  sıcaklıkta Ar,  $N_2$  ve  $N_2-S$  atmosferlerinde tavlansarak üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerindeki S/Sb oranları sırasıyla 1,26, 1,63 ve 1,33 olarak belirlenmiştir (Chalpathi vd., 2020; Yin vd., 2019; Avilez Garcia vd., 2016). Literatürde yapılan çalışmalar ve bu tez çalışmasındaki sonuçlardan yola çıkarak, tüp fırın ortamında uygulanan ısı işlemlerde uygulanan S atmosferi takviyesinin,  $Sb_2S_3$  filmlerinde görülen S eksikliğini telafi edemeyebileceği, stokiometriyi olumsuz yönde etkileyebileceği söylenebilir.

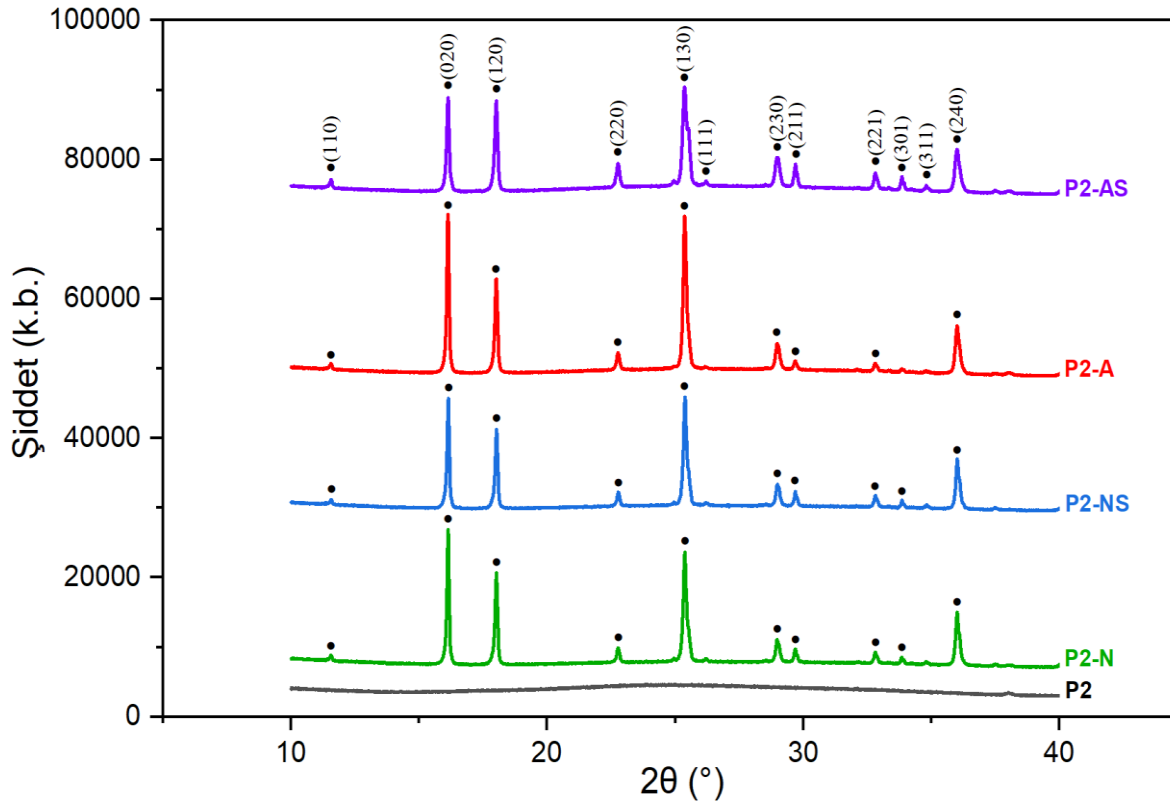
### 4.3.2. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin X-ışını kırınımı analizleri

Isıl tavlama atmosferinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısı üzerindeki etkileri oldukça önemlidir. Literatür çalışmalarında tavlama atmosferinden dolayı  $Sb_2S_3$  filmlerinde safsızlıklar ve oksitlenmeler şeklinde ikincil fazların oluşabildiği ve bu fazların fotovoltaik hücrenin verimliliğini olumsuz yönde etkilediği rapor edilmiştir (Kondrotas vd., 2018; Choi vd., 2014; Kim vd., 2014; Tigau vd., 2005; Arun ve Vedeshwar, 1996). Tavlama atmosferinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri alınarak kristalleşme düzeyleri ile bazı yapısal parametreleri analiz edilmiş ve X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Şekil 4.9'da verilen XRD desenleri incelendiğinde en şiddetli piklerin (020), (120), (130) ve (240) pikleri olduğu görülmektedir. Yapısal analizler bu dört XRD piki üzerinden gerçekleştirilmiştir. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler Çizelge 4.8'de verilmiştir. 325 °C sıcaklıkta farklı atmosferlerde ısıl işlem gören tüm filmlerin literatürle de uyumlu olarak ortorombik yapıda oluştuğu görülmüştür (Ali vd., 2016; Sotelo vd., 2017; Tigau ve Condurache-Bota, 2014).

Çizelge 4.8. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler (*Ortorombik-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PDF:00-006-0474*).

Film Kodu	Gözlenen			Standart			(hkl)	Kristal Sistemi
	$2\theta$ (°)	$d$ (Å)	$I$ (kb)	$2\theta$ (°)	$d_0$ (Å)	$I_0$ (kb)		
P2-N	16,13	5,4905	19931	15,66	5,6540	35	(020)	Ortorombik
	18,02	4,9187	13719	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,37	3,5079	16668	24,90	3,5730	65	(130)	
	36,02	2,4911	6598	35,52	2,5250	45	(240)	
P2-NS	16,14	5,4871	16330	15,66	5,6540	35	(020)	
	18,03	4,9160	11888	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,38	3,5065	16481	24,90	3,5730	65	(130)	
	36,03	2,4906	6174	35,52	2,5250	45	(240)	
P2-A	16,12	5,4939	23374	15,66	5,6540	35	(020)	
	18,02	4,9187	14109	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,36	3,5092	23123	24,90	3,5730	65	(130)	
	36,02	2,4913	6161	35,52	2,5250	45	(240)	
P2-AS	16,13	5,4905	14065	15,66	5,6540	35	(020)	
	18,01	4,9214	13585	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,36	3,5092	15585	24,90	3,5730	65	(130)	
	36,01	2,4916	5590	35,52	2,5250	45	(240)	

Farklı tekniklerle  $Sb_2S_3$  filmlerini üreterek sırasıyla  $N_2$ ,  $N_2-S$  ve Ar atmosferlerinde  $300^\circ C$  sıcaklıkta tavlama işlemine tabi tutan Yin, Avilez Garcia ve Zheng'in yaptıkları çalışmalarda (020), (120) ve (130) piklerinin en şiddetli XRD pikleri olduğu rapor edilmiştir (Yin vd., 2019; Avilez Garcia vd., 2016; Zheng vd., 2019). Şekil 4.9'da verilen XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, tavlanan tüm filmlerin literatürdeki çalışmalara benzer şekilde (020), (120), (130) düzlemleri ve kısmen (240) düzleminde baskın yönelim ile hedeflendiği gibi ortorombik yapıda oluştukları ve desenler üzerinde gözlenen tüm kırınım piklerinin  $Sb_2S_3$  standart kartı (Ortorombik- $Sb_2S_3$  PDF:00-006-0474) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Sotelo vd., 2017; Yuan vd., 2016; Boughalmi vd., 2014). Tavlanan filmlerde oksitlenme veya safsızlık gibi ikincil faza ait bir pik görülmemiştir.



Şekil 4.9. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD desenleri.

Şekil 4.9’da verilen XRD desenleri ve Çizelge 4.8 incelendiğinde en şiddetli piklerin Ar atmosferinde tavlanan P2-A filmde oluşması dikkat çekicidir. Özellikle (020) ve (130) pik şiddetlerinin bu filmde oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Argon atmosferinde tavlanan filmlerdeki kadar olmasa da azot ortamında ısıl işlem gören P2-N filmde de pik şiddetlerinin yüksek olduğu görülmektedir. Azot ve argon gaz akışı altında gerçekleştirilen ısıl işlemlerin sonucunda pik şiddetlerindeki değişimler değerlendirildiğinde, daha yüksek şiddette sahip kırınım piklerinin elde edildiği P2-A filmde argon gazının, azot gazına göre daha yoğun bir gaz olması ve moleküllerinin daha az dağılım sergilemesi nedeniyle kararlı bir akış sergilediği,  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısının iyileştirilmesinde daha etkili olabileceği değerlendirilmektedir. Tavlama atmosferine S eklenerek elde edilen P2-NS ve P2-AS kodlu filmlerin pik şiddetlerinin, S eklenmeden saf inert gaz ortamında tavlanan P2-N ve P2-A kodlu filmlere göre düştüğü görülmektedir. Bu noktada S atmosferi eklenerek tavlanan filmlerin kristalleşme seviyesinin azaldığı söylenebilir.

XRD analizi sonucunda (020), (120), (130) ve (240) ortorombik  $Sb_2S_3$  stibnit fazı için elde edilen veriler ve hesaplanan bazı yapısal parametreler Çizelge 4.9’da verilmiştir.

Ayrıca mikro gerilme ve kristalcik boyutu hesaplamaları için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen  $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$  grafikleri ise Şekil 4.10'da verilmiştir.

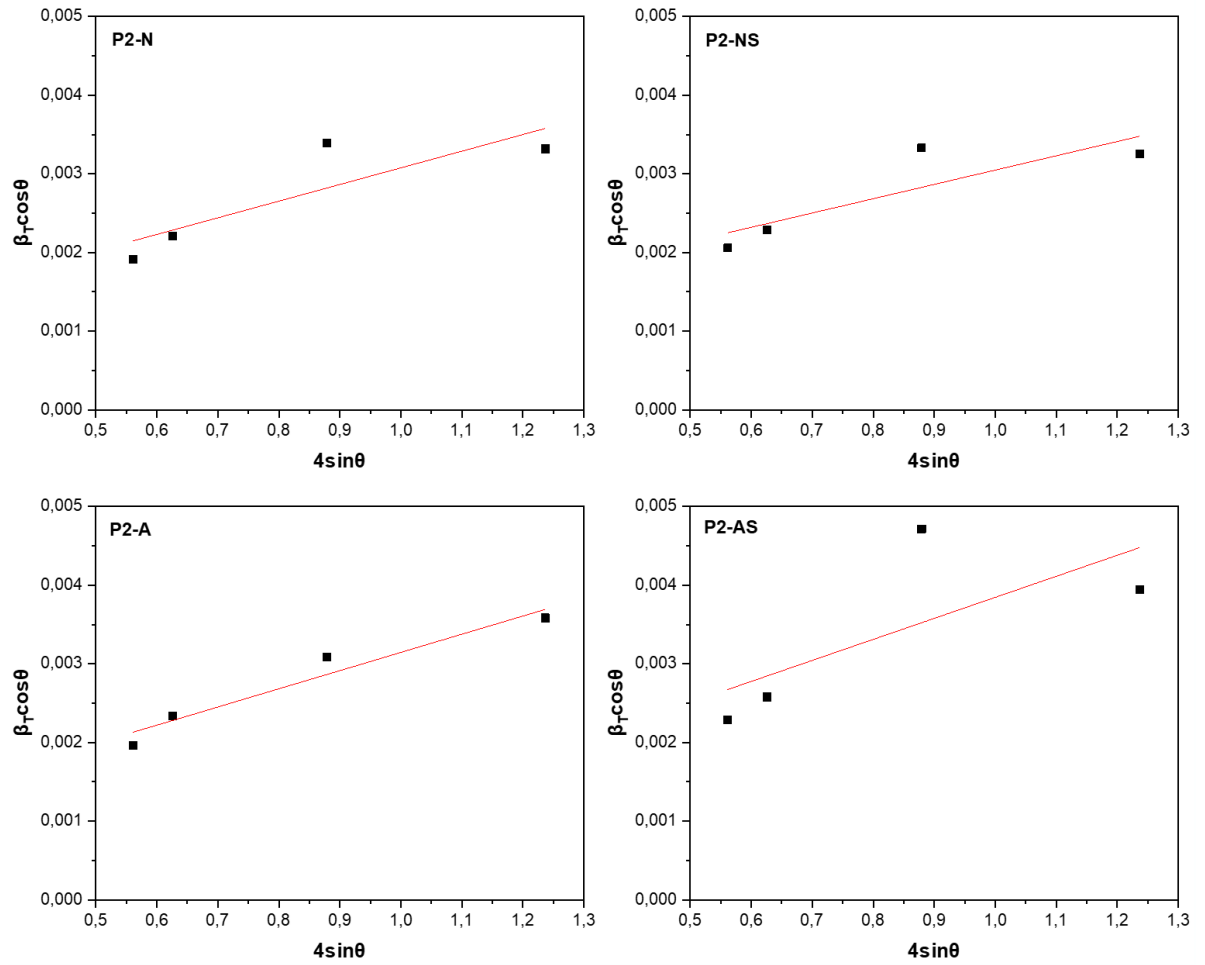
Çizelge 4.9. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için hesaplanan yapısal parametreler.

Film Kodu	$2\theta(^{\circ})$	(hkl)	$\beta$ (rad) ( $\times 10^{-3}$ )	$\langle e \rangle$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\epsilon$ ( $\times 10^{-4}$ )	$D$ (nm)
P2-N	16,13	(020)	1,719	-0,029	21,2	144,3
	18,02	(120)	2,054	-0,026		
	25,37	(130)	2,748	-0,018		
	36,02	(240)	3,397	-0,013		
P2-NS	16,14	(020)	1,814	-0,030	18,2	112,7
	18,03	(120)	2,104	-0,027		
	25,38	(130)	2,790	-0,019		
	36,03	(240)	3,393	-0,014		
P2-A	16,12	(020)	1,822	-0,028	23,1	166,3
	18,02	(120)	2,231	-0,026		
	25,36	(130)	2,710	-0,018		
	36,02	(240)	3,615	-0,013		
P2-AS	16,13	(020)	2,083	-0,029	26,7	55,1
	18,01	(120)	2,473	-0,026		
	25,36	(130)	3,430	-0,018		
	36,01	(240)	4,037	-0,013		

Bazı yapısal parametrelerin verildiği Çizelge 4.9'daki P2-N, P2-A ve P2- NS, P2-AS kodlu filmler incelendiğinde; S eklenerek tavlanan P2-NS ve P2-AS kodlu filmlerin yarı pik genişliklerinin, S atmosferi eklenmeden tavlanan P2-N ve P2-A kodlu filmlere göre arttığı görülmektedir. Bu noktada S atmosferi eklenerek tavlanan filmlerin kristalleşme seviyesinin azaldığı söylenebilir. Filmler kristalcik boyutu açısından değerlendirildiğinde ise S atmosferi takviyesinin kristalcik boyutunu azalttığı ve kükürt elementi kullanılmadan gerçekleştirilen ısı işlemlerde (P2-A ve P2-N) kristalcik boyutlarının yüksek olduğu görülmektedir. Ancak

$N_2$  gazının kükürt için taşıyıcı gaz olarak kullanımının Ar gazına göre daha olumlu olduğu da değerlendirilmektedir. P2-NS filmde kristalcik boyutu değerinin P2-AS filmine göre önemli derecede yüksek olması bu durumu desteklemektedir.

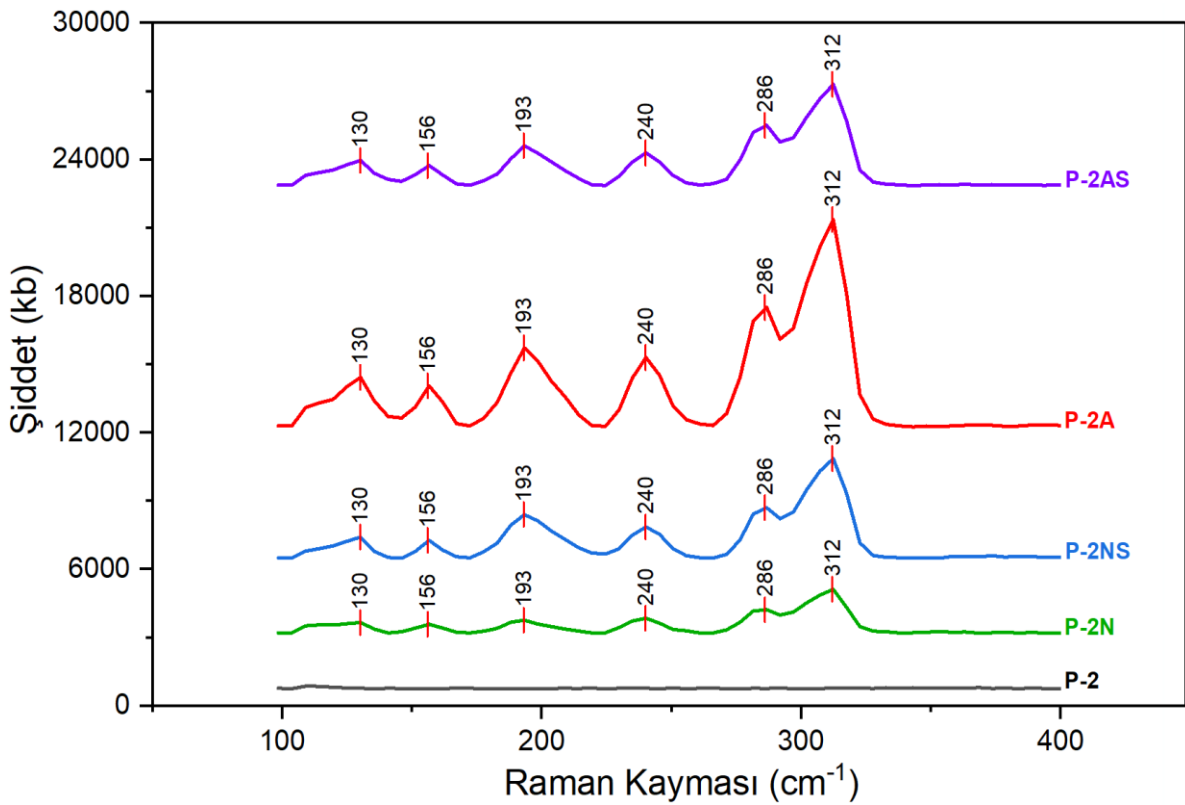
Filmler mikro gerilme değerleri açısından değerlendirildiğinde S takviyesinin mikro gerilme değerleri üzerinde kritik bir etkisinin olmadığı değerlendirilmektedir. Makro gerilme değerlerine bakıldığında ise değerlerin tüm filmlerde birbirlerine yakın olduğu ve negatif çıktığı görülmektedir. Tüm bu verilerden hareketle tavlama atmosferine yapılan S takviyesinin yapısal özellikleri olumsuz yönde etkilediği, argon gazı akışı altında yapılan ısıl işlemlerin filmlerde yapısal açıdan daha olumlu etkiler yarattığı ve  $Sb_2S_3$  tabanlı güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılabilir en uygun filmin P2-A kodlu film olduğu söylenebilir.



Şekil 4.10. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen  $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$  grafikleri.

### 4.3.3. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin Raman spektroskopisi analizleri

Farklı atmosferler altında ısıl tavlama işlemi ile elde edilen ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özelliklerini daha detaylı incelemek adına Raman analizleri gerçekleştirilmiş ve bu filmler için elde edilen ( $100-400\text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları Şekil 4.11'de verilmiştir. Ayrıca ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri ve literatürde görülen bazı Raman piklerine ait Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları Çizelge 4.10'da verilmiştir (Eensalu vd., 2019; Ibanez vd., 2016; Medles vd., 2014; Kharbish vd., 2009).



Şekil 4.11. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin ( $100-400\text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları.

Şekil 4.11 ve Çizelge 4.10 incelendiğinde, ısıl işlem gören tüm filmlerde ortorombik  $Sb_2S_3$  yapısına ait karakteristik Raman piklerinin oluştuğu görülmektedir. Raman spektrumlarında gözlenen bu durumun XRD analizi ve yapılan literatür çalışmalarıyla da uyumlu olduğu söylenebilir (Pawar vd., 2022; Avilez Garcia vd., 2016). Ayrıca en baskın Raman piklerinin literatürdeki çalışmalara benzer şekilde  $286$  ve  $312\text{ cm}^{-1}$ 'de oluştuğu görülmektedir (Pawar vd., 2022; Yang vd., 2021; Chalapathi vd., 2020; Gao vd., 2019; Sotelo vd., 2017; Avilez Garcia vd., 2016; Boughalmi vd., 2014).

Çizelge 4.10. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri ve literatürde görülen bazı Raman pikleri için Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları (Eensalu vd., 2019; Medles vd., 2014).

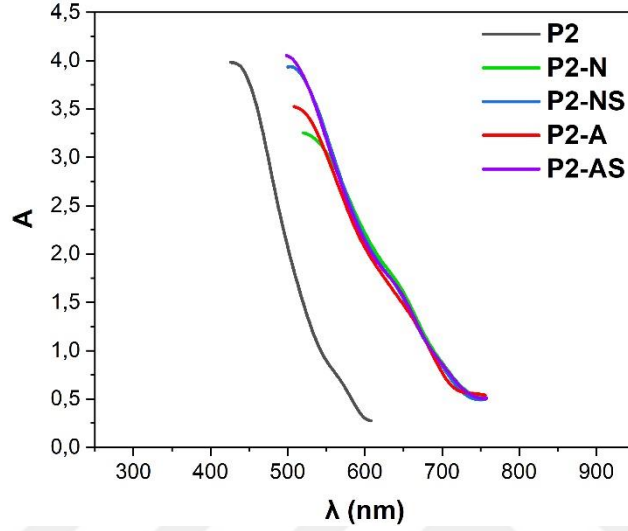
Gözlenen Pikler için Raman Kayması Değerleri ( $cm^{-1}$ )				Simetri	Titreşim Modu
İkinci grup $Sb_2S_3$ filmleri	Kharbish vd., 2009	Ibanez vd., 2016	Eensalu vd., 2019		
128	125	129	126	$A_g$	Örgü Modu
159	156	158	155	$A_g/B_{2g}$	Örgü Modu
196	189	186	188	$B_{1g}$	Asimetrik S-Sb-S Eğilme
238	237	239	237	$B_{1g}/B_{3g}$	Simetrik S-Sb-S Eğilme
284	281	282	281	$A_g/B_{2g}$	Asimetrik S-Sb Gerilme
-	300	299	301	$A_g/B_{2g}$	Asimetrik S-Sb Gerilme
310	310	312	310	$A_g/B_{2g}$	Simetrik S-Sb Gerilme

Tavlama atmosferine S gazının eklenmesi sonucunda Raman pik şiddetlerinde gözlenen değişim dikkat çekicidir. X-ışını kırınım desenleri yardımı ile yapılan değerlendirmelere benzer olarak tüm filmler içerisinde kükürt ilavesi kullanılmadan sadece argon gazı akışı altında elde edilen P2-A kodlu filmde Raman pik şiddetlerinin oldukça yüksek olduğu dikkat çekmektedir. Farklı atmosferlerde yapılan tavlama işlemi sonucunda elde edilen filmler yapısal özellikler bakımından değerlendirildiğinde en uygun atmosferin Ar olduğunu ve bu atmosferde yapılacak tavlama işlemleriyle aygıt verimliliğinin artırılacağı düşünülmektedir.

#### 4.3.4. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin UV-VIS spektroskopisi analizleri

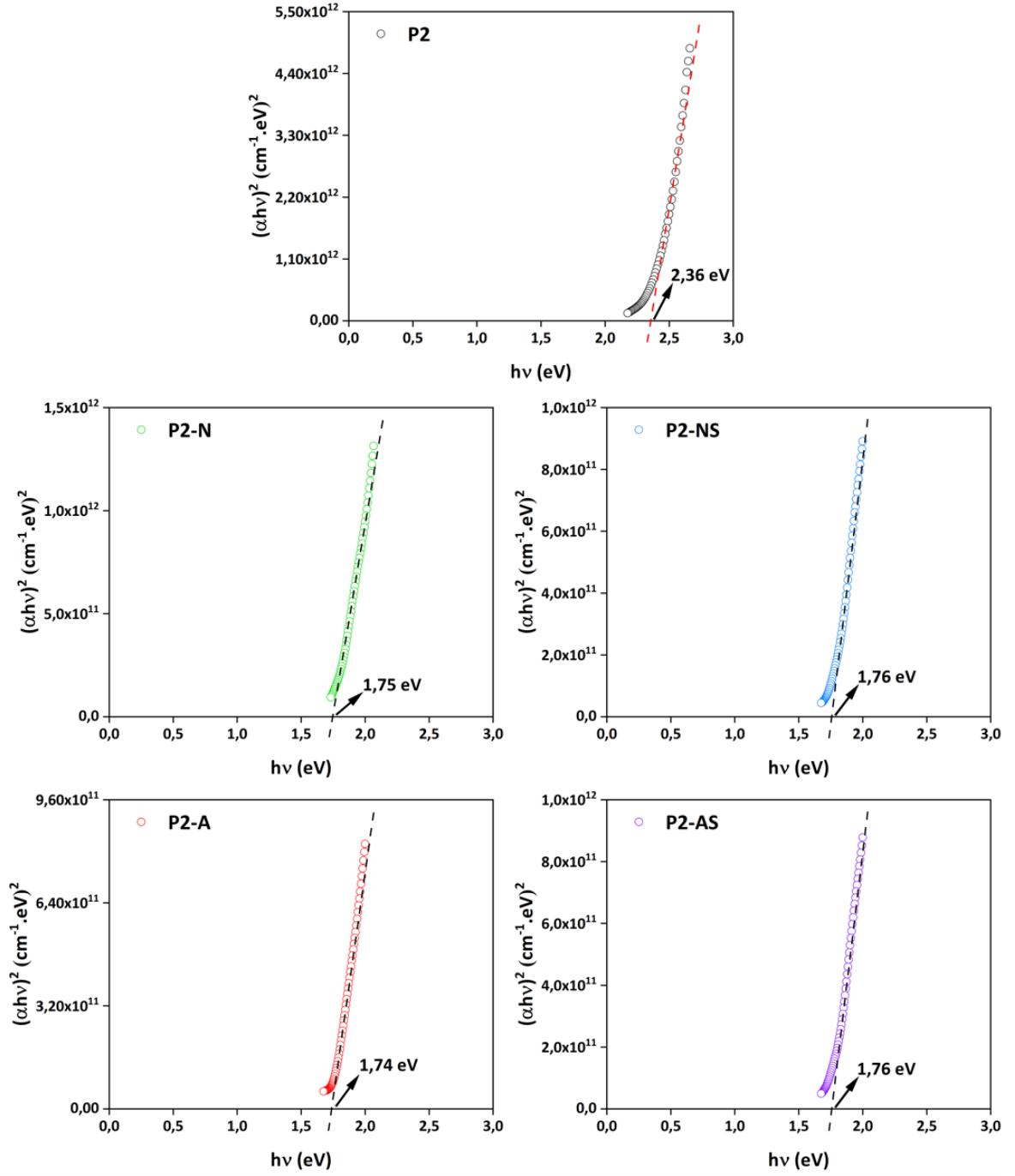
Bu tez çalışmasında farklı atmosferlerde uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin optik özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla öncelikle soğurma spektrumları alınarak soğurma katsayısı değerlerinin dalga boyuna göre değişimleri analiz edilmiştir. Daha sonrasında alınan soğurma spektrumları ve optik metot yardımı ile  $Sb_2S_3$  filmlerinin optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin temel

soğurma bölgesi için soğurma spektrumları Şekil 4.12’de verilmiştir. Optik bant aralığı değerlerinin belirlenmesinde kullanılan  $(ah\nu)^2 \sim h\nu$  grafikleri ve  $E_g$  değerleri ise Şekil 4.13’te verilmiştir.



Şekil 4.12. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için soğurma spektrumları.

Şekil 4.12’de verilen soğurma spektrumları incelendiğinde, birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerindeki soğurma spektrumları sonucuna benzer şekilde P2 kodlu öncül  $Sb_2S_3$  kaplamasına ait soğurma kenarının, farklı atmosferlerde gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı görülmektedir. Bu kaymanın tüm filmlerde ortaya çıkması, bant kenarının kaymasında uygulanan ısı işleminin gerçekleştirildiği atmosferden ziyade ısı işlem sıcaklığının daha etkin bir rol oynadığını göstermektedir.

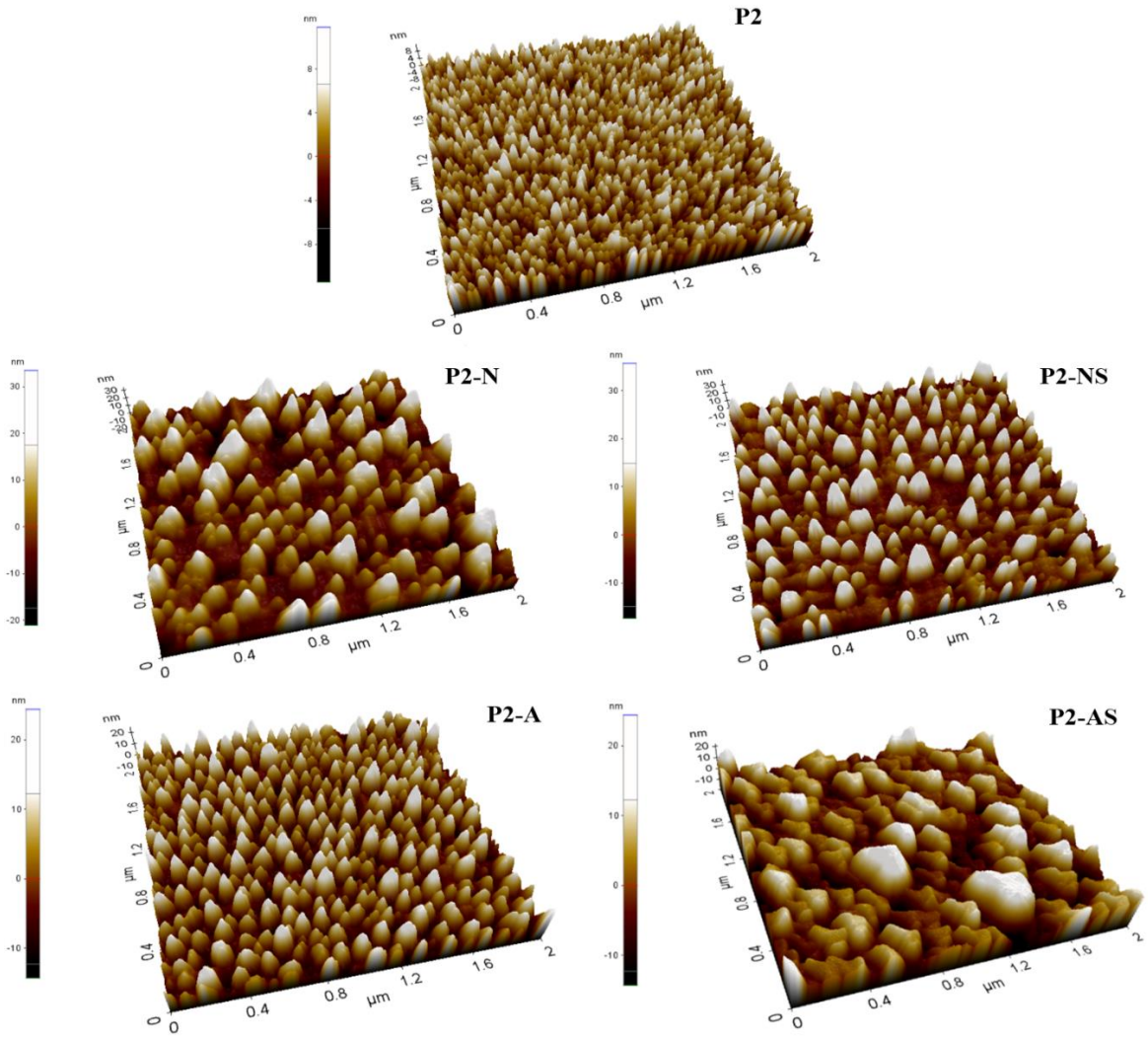


Şekil 4.13. İkinci grup  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin  $(\alpha hv)^2 \sim h\nu$  grafikleri ve  $E_g$  değerleri.

Soğurma spektrumlarından elde edilen Şekil 4.13'teki  $(\alpha hv)^2 \sim h\nu$  grafikleri incelendiğinde, farklı atmosferlerde gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  filmlerinin optik bant aralığı değerinin 2,36 eV'tan 1,74 eV'a düştüğü görülmektedir. Farklı atmosferlerde ısı tavlama işlemi uygulanan filmlerdeki optik bant aralığı değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı atmosfer çeşidinin soğurma kenarı ve optik bant aralığı üzerinde çok önemli bir etki göstermediği düşünülmektedir.

#### 4.3.5. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin yüzeysel özellikleri

Farklı atmosferlerde uygulanan ısı tavlama işleminin yüzey özellikleri üzerine etkisini görmek ve yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla elde edilen ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üç-boyutlu AKM görüntüleri alınmıştır. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin AKM görüntüleri Şekil 4.14'te verilmiştir. Ayrıca, filmlerin  $R_q$  ve  $R_a$  pürüzlülük değerleri Çizelge 4.11'de verilmiştir.



Şekil 4.14. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için AKM görüntüleri.

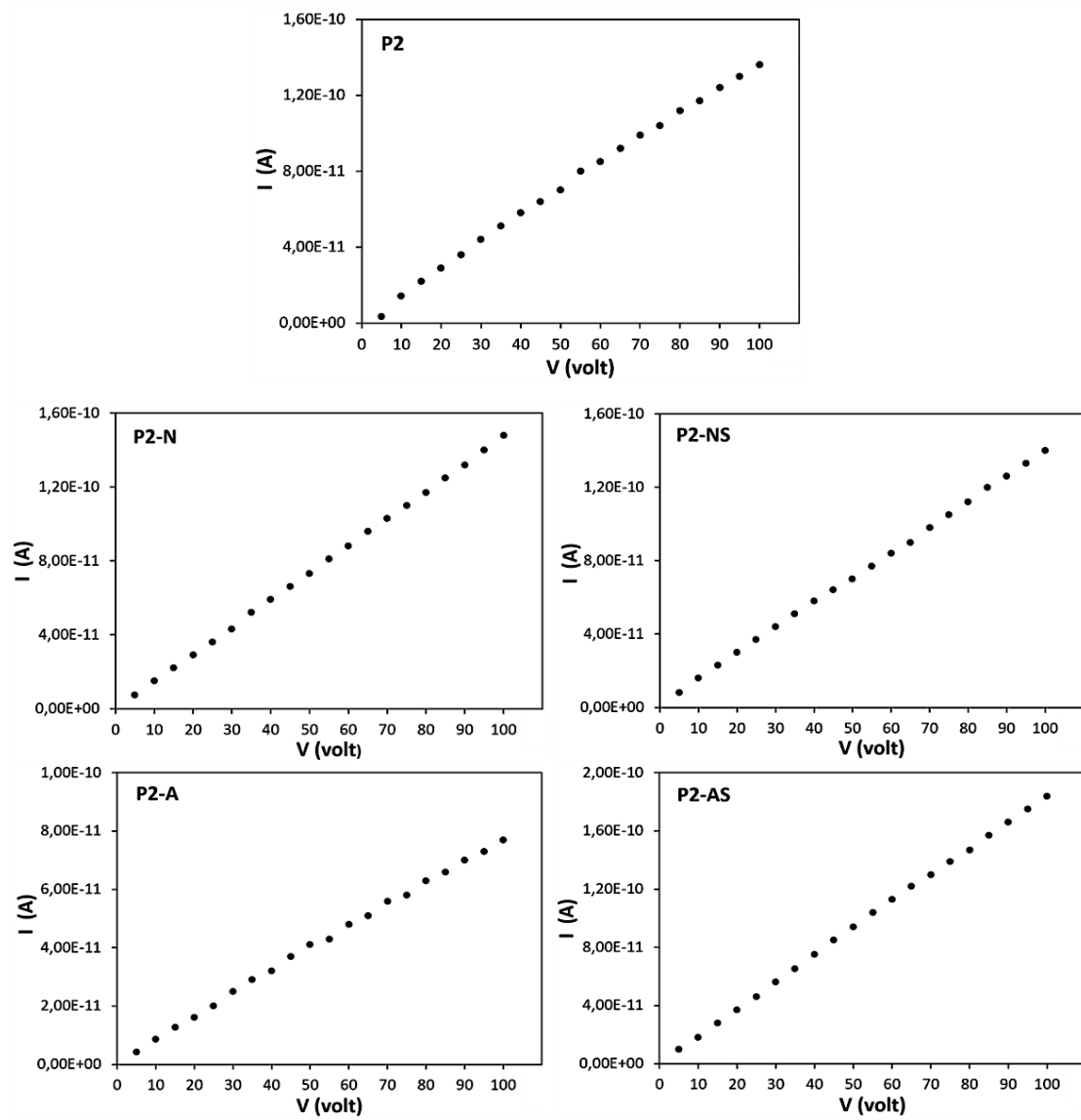
Çizelge 4.11. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için rms ( $R_q$ ) ve ortalama ( $R_a$ ) pürüzlülük değerleri.

<b>Film Kodu</b>	<b><math>R_q</math> (nm)</b>	<b><math>R_a</math> (nm)</b>
<b>P2</b>	3,3	2,7
<b>P2-N</b>	8,8	7,1
<b>P2-NS</b>	7,5	5,7
<b>P2-A</b>	6,2	5,2
<b>P2-AS</b>	6,2	4,9

Şekil 4.14'te verilen AKM görüntüleri incelendiğinde, altaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen P2 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının iğne tipi küçük parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Farklı atmosferler altında ısı tavlama işleminin uygulanması ile iğne tipi yüzey yapılanmasının tamamen değiştiği dikkat çekmektedir. Tüp fırın ortamında kükürt ilavesi kullanılmadan ısı işlem gören filmlerden azot gazı kullanılan P2-N filminde iğne tipi yapılanmada yer alan parçacıkların bir araya gelerek daha büyük parçacıklar oluşturduğu, ancak yüzey yapılanmasında fazla sayıda boşluk yer aldığı görülmektedir. Argon gazı ortamında elde edilen filmde (P2-A) ise küresel şekilde parçacık oluşumlarının yer aldığı, bu parçacıkların yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı ve sıkı bir yüzey yapılanması sergilediği görülmektedir. Kükürt ilavesi ile gerçekleştirilen ısı işlem (P2-AS) sonucunda bu etkinin yok olduğu, kükürt ilavesinin küresel şekilli parçacık yapılanmasını bozduğu, bu parçacıkların kümelenerek daha kaba bir yüzey yapılanmasına sebep olduğu değerlendirilmektedir. Azot gazı ile kullanılan kükürt ilavesi durumunda ise yüzeydeki parçacıkların kümelenerek bir araya gelmesinden ziyade, birbirinden daha da ayrılarak yüzeyde çok fazla sayıda boşluk oluşmasına sebep olduğu görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.11'deki pürüzlülük değerleri incelendiğinde, ısı tavlama işleminin uygulanması ile pürüzlülük değerlerinin arttığı, buna rağmen elde edilen pürüzlülük değerlerinin PV güneş hücresi uygulamaları için uygun olduğu değerlendirilmektedir.

#### 4.3.6. İkinci grup $Sb_2S_3$ filmlerinin elektriksel özellikleri

Farklı atmosferlerde uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I-V$  karakteristiği alınmış ve iki uç yöntemiyle elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I-V$  karakteristiği Şekil 4.15'te ve hesaplanan elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri ise Çizelge 4.12'de verilmektedir. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I-V$  karakteristikleri incelendiğinde akımın uygulanan voltajla lineer olarak değişim sergilediği ve ohmik iletimin etkin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.15. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I-V$  karakteristiği.

Çizelge 4.12. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri.

Film Kodu	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
P2	$9,69 \times 10^7$	$1,03 \times 10^{-8}$
P2-N	$9,04 \times 10^7$	$1,10 \times 10^{-8}$
P2-NS	$9,70 \times 10^7$	$1,03 \times 10^{-8}$
P2-A	$1,74 \times 10^8$	$5,70 \times 10^{-9}$
P2-AS	$7,23 \times 10^7$	$1,38 \times 10^{-8}$

Farklı gruplar tarafından yapılan çalışmalarda  $300^\circ\text{C}$  sıcaklıkta  $N_2$  ve  $N_2-S$  atmosferlerinde tavlanaarak üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerindeki elektriksel özdirenç değerleri  $\sim 10^8 \Omega\text{cm}$  olarak belirlenmiştir (Montes vd., 2016; Rodriguez vd., 2010). Bu filmlerin ısı tavlama öncesinde de aynı mertebede elektriksel özdirenç değerlerine sahip olduğu vurgulanmıştır. Literatürdeki çalışmalar ve Çizelge 4.12’de verilen elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde, farklı atmosferlerde ısı tavlama işlemi uygulanan filmlerdeki elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı, farklı tavlama atmosferinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özellikleri üzerinde çok önemli bir etki göstermediği söylenebilir.

#### 4.4. Üçüncü Grup $Sb_2S_3$ Filmlerinin Analizleri

##### 4.4.1. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi analizleri

Farklı gaz akış hızları altında ısı tavlama işlemi ile elde edilen üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerindeki elementlerin atomik oranlarını belirlemek amacı ile EDX analizleri gerçekleştirilmiş ve analiz sonuçları Çizelge 4.13'te verilmiştir.

Çizelge 4.13. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri için EDX analizi sonuçları.

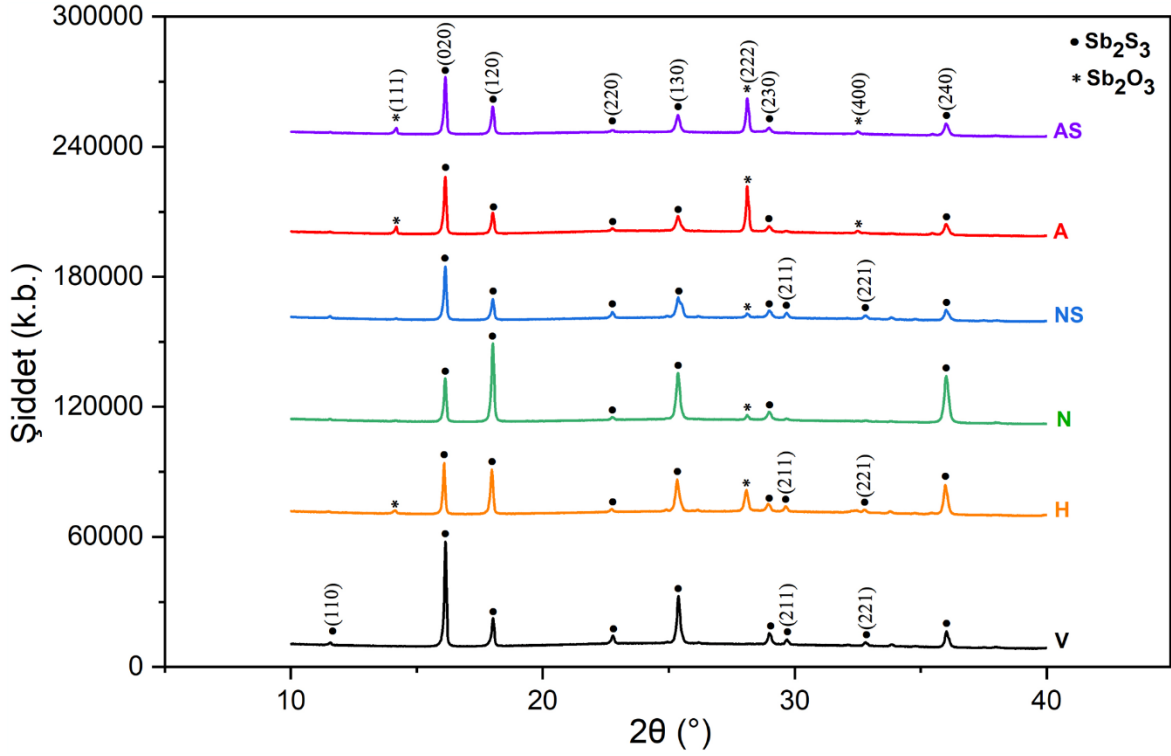
Film Kodu	Atomik %		S/Sb
	S	Sb	
P3	66,7	33,3	2,00
P3-P150A	56,5	43,5	1,29
P3-P200A	56,2	43,8	1,28
P3-P250A	58,2	41,8	1,39

Çizelge 4.13 incelendiğinde tavlanan tüm filmlerde S/Sb oranının arzu edilen değere göre düşük kaldığı gözlenmiştir. Ancak en yüksek S/Sb oranı gaz akış hızının en fazla olduğu P3-250A kodlu  $Sb_2S_3$  filmde elde edilmiştir. Bu noktada ısı işlem esnasındaki yüksek gaz akış hızının yapıdan kükürt kaçımasını engelleyerek stokiometriyi olumlu yönde etkilediği ve kükürt kaybı problemine çözüm olabileceği söylenebilir.

##### 4.4.2. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin X-ışını kırınımı analizleri

Isı tavlama atmosferinin oluşturulmasında kullanılan gazın cinsi kadar, gazın akış hızı da yapısal özellikler üzerinde oldukça etkilidir. Bu noktada gaz akış hızının  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisini öngörebilmek ve akış hızı parametresinin çalışılacağı aralığı belirlenmek adına öncelikle P2 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplaması tüp fırında 50 sccm'lik gaz akış hızı ile tavlama işlemine tabi tutulmuştur. Bu işlemde gaz akış hızının kontrolü için temin edilen bir MFC (kütle akış kontrolcüsü) kullanılarak, ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmleriyle aynı şartlar altında ancak belirtilen gaz akış hızında  $Sb_2S_3$  öncül kaplamaları tavlansmıştır. Hava ve vakum ortamlarının  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkilerini görebilmek adına, filmler aynı şartlar altında hava atmosferinde ve ayrıca mekanik pompa ile vakum alınarak ( $\sim 10^{-2}$  Torr)

tavlama işlemine tabi tutulmuştur. N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-S, Ar, Ar-S, vakum ve hava atmosferinde 50 sccm'lik gaz akış hızı tavlanan Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri tavlama atmosferine göre sırasıyla PN, PNS, PA, PAS, PV ve PH olarak kodlanmıştır. Üretimi yapılan filmlerin yapısal özelliklerini araştırmak amacıyla XRD analizleri gerçekleştirilmiş ve bu filmlerin X-ışını kırınım desenleri sırasıyla Şekil 4.16'da verilmiştir.



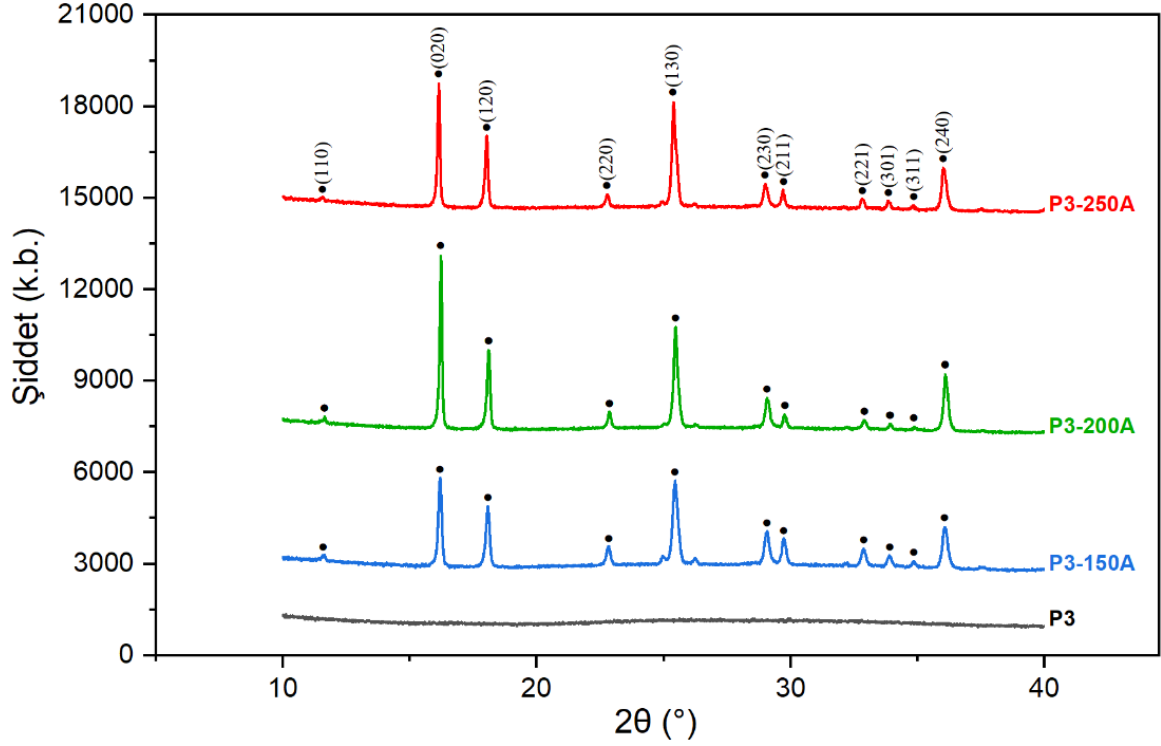
Şekil 4.16. 50 sccm gaz akış hızında farklı atmosferlerde tavlanan Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin XRD desenleri.

Şekil 4.16'da verilen XRD desenleri incelendiğinde vakumda tavlanan V kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmi haricindeki tüm filmlerde Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piki gözlenmiştir (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PDF:00-005-0534). Yapılan literatür çalışmalarında, tavlama atmosferinden dolayı Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinde safsızlıklar ve oksitlenmelerin meydana gelebileceği görülmüştür. Özellikle hava ortamında ısıl tavlama işlemine tabi tutulan Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin oksitlenebildiği rapor edilmiştir. Bu tür safsızlıkların (ikincil fazların) oluşması fotovoltaiik hücrenin verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Kondrotas vd., 2018; Choi vd., 2014; Kim vd., 2014; Tigau vd., 2005; Arun ve Vedeshwar, 1996). Hava ortamında tavlanan filmlerde  $2\theta = 22,5^\circ, 28^\circ, 35^\circ$  ve  $39,6^\circ$  de sırasıyla (220), (222), (331) ve (422) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pikleri görülmüştür (Tigau vd., 2005). Bu tez çalışmasında ise vakum atmosferi hariç tüm filmlerde (222) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piki tespit edilmiştir. N<sub>2</sub> ve N<sub>2</sub>-S atmosferlerinde tavlanan filmlerde sadece (222) Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> piki oluşması dikkat çekicidir. Ayrıca

Ar ve Ar-S atmosferlerinde tavlanan filmlerde bu pike ek olarak (111) ve (400)  $Sb_2O_3$  pikleri de gözlemlenmiştir.

Daha önce de belirtildiği üzere gaz akışı kontrolü olmadan elde edilen ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD desenlerinde, herhangi bir oksit fazı görülmemiştir. Tavlama esnasında MFC cihazı tez kapsamında temin edilmeden önce bir debimetre (L/dk) ile manuel olarak ayarlanan (~2000 sccm) gaz akışında oksitlenme görülmezken, 50 sccm kontrollü gaz akışında oksitlenmenin olması dikkat çekicidir. Bu durumun manuel olarak ayarlanan gaz akış hızının tüp içerisindeki oksijeni süpürmek için yeterince yüksek olmasından kaynaklandığı değerlendirilmiştir. Vakum ortamında tavlanan  $Sb_2S_3$  filminde oksitlenmenin görülmemesi de bu görüşü desteklemektedir.  $Sb_2S_3$  filmlerinin tavlama sürecinde bahsedilen gözlemler doğrultusunda, üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin tavlama işlemi için en az 150 sccm ve üzerindeki akış hızlarının gerektiği ortaya çıkmıştır.

Gaz akış hızının  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla daha yüksek gaz akış hızlarında üretilen üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin X-ışını kırınımı (XRD) desenleri yardımı ile kristalleşme düzeyleri araştırılarak yapısal özellikler analiz edilmiştir. Bu filmlerin X-ışını kırınım desenleri Şekil 4.17’de verilmiştir. Şekil 4.17’de verilen XRD desenleri incelendiğinde en şiddetli piklerin (020), (120), (130) ve (240) pikleri olduğu görülmektedir. Analizler bu dört XRD piki seçilerek gerçekleştirilmiştir. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler ise Çizelge 4.14’te verilmiştir.



Şekil 4.17. Üçüncü grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin XRD desenleri.

Çizelge 4.14. Üçüncü grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin XRD analizleri sonucunda elde edilen bazı yapısal parametreler (*Ortorombik-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> PDF:00-006-0474*).

Film Kodu	Gözlenen			Standart			(hkl)	Kristal Sistemi
	2θ (°)	d (Å)	I (kb)	2θ (°)	d <sub>0</sub> (Å)	I <sub>0</sub> (kb)		
P3-150A	16,20	5,4670	2891	15,66	5,6540	35	(020)	Ortorombik
	18,08	4,9025	1968	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,43	3,4997	2617	24,90	3,5730	65	(130)	
	36,08	2,4874	1210	35,52	2,5250	45	(240)	
P3-200A	16,23	5,4569	5638	15,66	5,6540	35	(020)	
	18,11	4,8944	2558	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,45	3,4970	3227	24,90	3,5730	65	(130)	
	36,11	2,4854	1618	35,52	2,5250	45	(240)	
P3-250A	16,15	5,4838	4018	15,66	5,6540	35	(020)	
	18,03	4,9160	2354	17,54	5,0520	55	(120)	
	25,39	3,5052	3404	24,90	3,5730	65	(130)	
	36,04	2,4901	1237	35,52	2,5250	45	(240)	

Şekil 4.17’de verilen XRD desenleri incelendiğinde birinci ve ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerindeki XRD analizlerine benzer şekilde P3 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasında kristallenme gözlenmezken, 325 °C sıcaklıkta farklı gaz akış hızlarında yapılan ısıl tavlama işlemi sonrasında  $Sb_2S_3$  filmlerinin polikristal yapıda oluştuğu görülmüştür (Ali vd., 2016; Sotelo vd., 2017; Tigau ve Condurache-Bota, 2014).

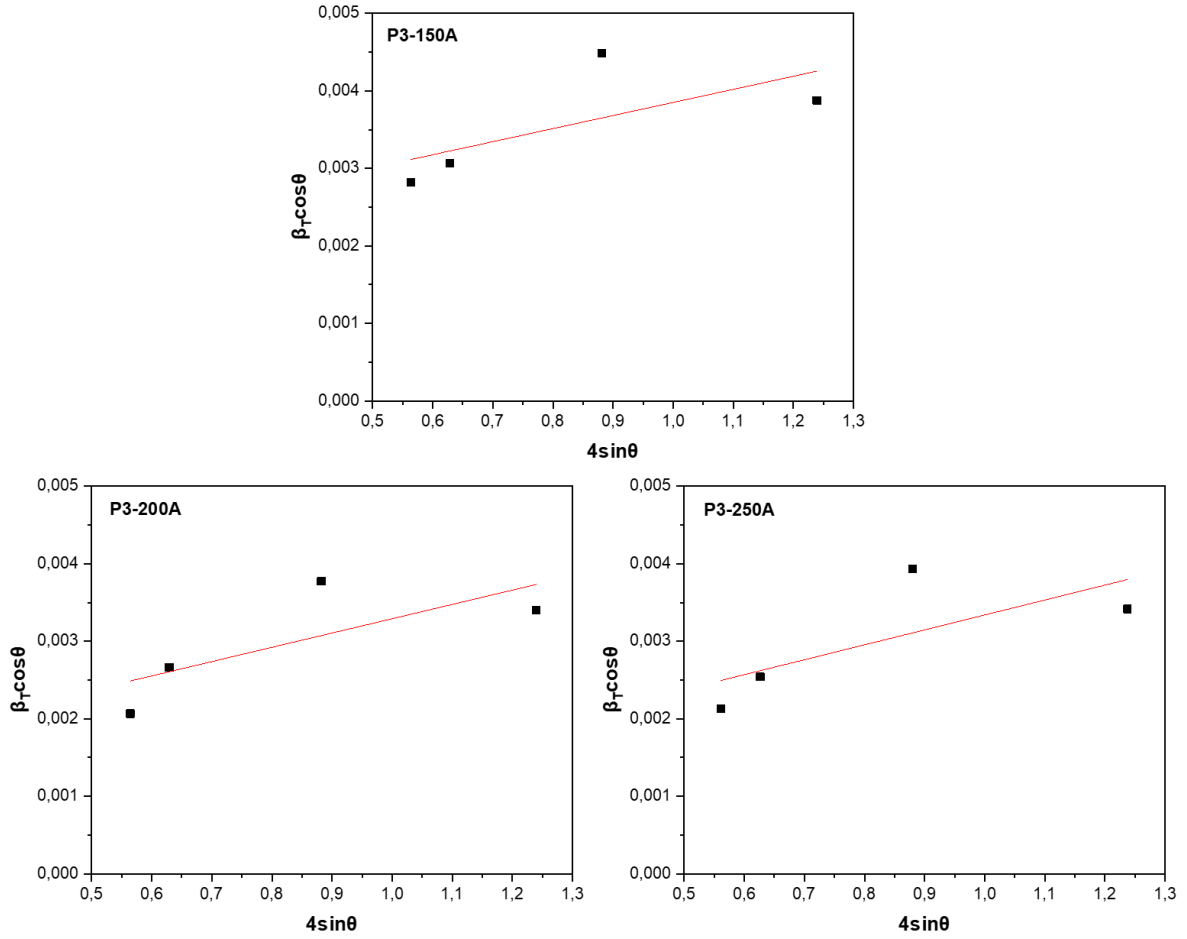
Şekil 4.17’de verilen XRD desenlerinin incelenmesi sonucunda, tavlanan tüm filmlerin literatürdeki çalışmalara benzer şekilde (020), (120), (130) düzlemleri ve kısmen (240) düzleminde baskın yönelim ile hedeflendiği gibi ortorombik yapıda oluştukları ve desenler üzerinde gözlenen tüm kırınım piklerinin  $Sb_2S_3$  standart kartı (Ortorombik- $Sb_2S_3$  PDF:00-006-0474) ile uyumlu olduğu belirlenmiştir (Sotelo vd., 2017; Yuan vd., 2016; Boughalmi vd., 2014). Tavlanan filmlerde oksitlenme veya safsızlık gibi ikincil faza ait bir pik görülmemiştir.

Şekil 4.17’de verilen XRD desenleri genel olarak incelendiğinde, düşük gaz akış hızında tavlanan P3-150A kodlu filmde pik şiddetlerinin gruptaki diğer filmlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Ancak gaz akış hızının artırıldığı P3-200A ve P3-250A kodlu filmlerdeki pik şiddetleri genel olarak artmaktadır. Bu noktada 200-250 sccm gibi yüksek gaz akış hızlarında yapılan tavlama işlemlerinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristalleşme seviyesini arttırdığı söylenebilir. Ayrıca Şekil 4.17 ve Çizelge 4.14 incelendiğinde farklı gaz akış hızlarının bazı pik şiddetlerini etkileyerek artırdığı ve özellikle 200 sccm’lik gaz akış hızının (020) piki üzerinde etkili olduğu görülmektedir. Bu noktada seçilen gaz akış hızının tercihli yönelimler ve baskın büyüme yönelimleri üzerinde de oldukça etkili olabileceği söylenebilir. XRD analizi sonucunda (020), (120), (130) ve (240) ortorombik  $Sb_2S_3$  stibnit fazı için elde edilen veriler ve hesaplanan bazı yapısal parametreler Çizelge 4.15’te verilmiştir. Ayrıca mikro gerilme ve kristalcik boyutu hesaplamaları için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen  $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$  grafikleri ise Şekil 4.18’de verilmiştir.

Çizelge 4.15. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri için hesaplanan yapısal parametreler.

Film Kodu	$2\theta$ (°)	(hkl)	$\beta$ (rad) ( $\times 10^{-3}$ )	$\langle e \rangle$ ( $\times 10^{-2}$ )	$\epsilon$ ( $\times 10^{-4}$ )	$D$ (nm)
P3-150A	16,20	(020)	2,784	-0,033	16,9	64,1
	18,08	(120)	3,004	-0,030		
	25,43	(130)	4,491	-0,021		
	36,08	(240)	3,953	-0,015		
P3-200A	16,23	(020)	2,068	-0,035	18,4	95,6
	18,11	(120)	2,647	-0,031		
	25,45	(130)	3,809	-0,021		
	36,11	(240)	3,532	-0,016		
P3-250A	16,15	(020)	2,131	-0,030	19,3	98,3
	18,03	(120)	2,532	-0,027		
	25,39	(130)	3,986	-0,019		
	36,04	(240)	3,550	-0,014		

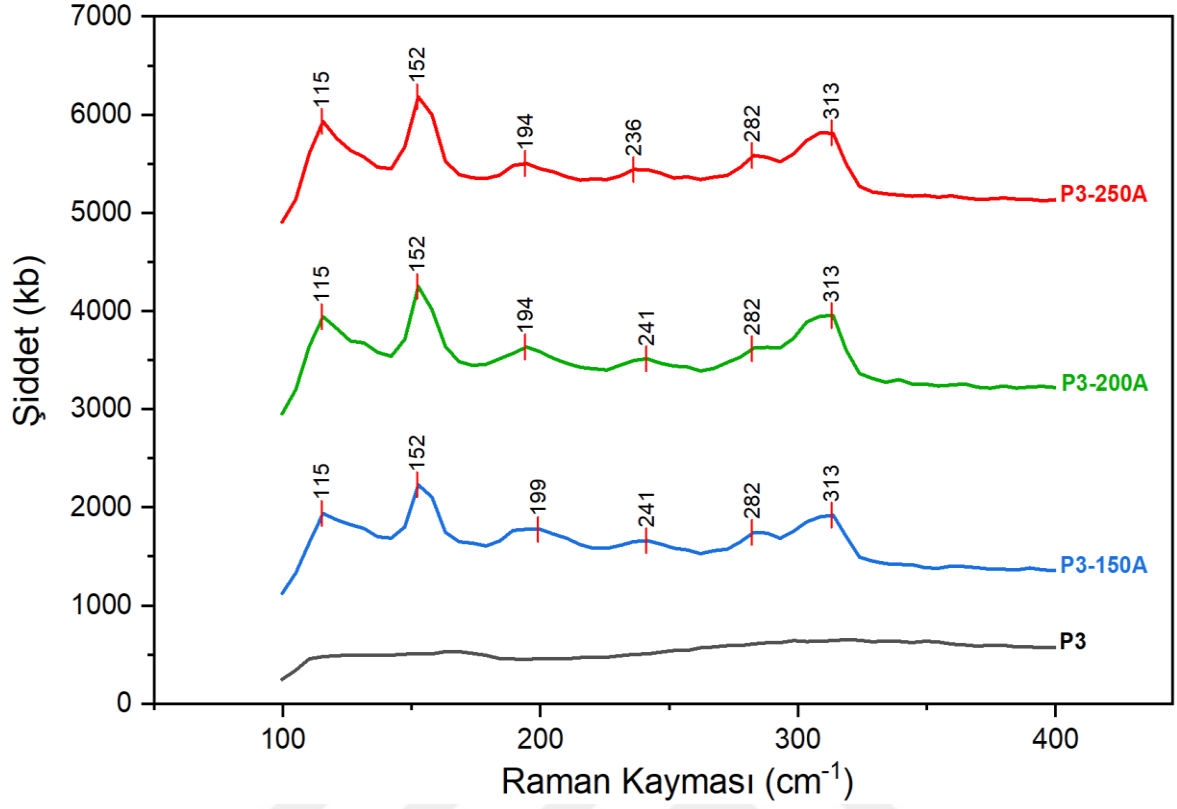
Bazı yapısal parametrelerin verildiği Çizelge 4.15 incelendiğinde, 200 sccm ve üzerindeki akış hızlarında elde edilen P3-200A ve P3-250A kodlu  $Sb_2S_3$  filmlerinde yarı pik genişliklerinin azaldığı ve kristalcik boyutu değerinin diğer filme göre daha büyük olduğu görülmektedir. Bu durum P3-200A ve P3-250A kodlu  $Sb_2S_3$  filmlerinde kristallenme seviyesinin 150 sccm akış hızında elde edilen filme göre daha fazla olduğunu işaret etmektedir. Makro gerilme değerlerine bakıldığında ise değerlerin tüm filmlerde birbirlerine yakın olduğu ve negatif çıktığı görülmektedir. Ayrıca Çizelge 4.15'teki mikro gerilmeler incelendiğinde mikro gerilme değerlerinin birbirlerine yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Bu serideki filmler içerisinde en düşük mikro gerilmenin P3-150A kodlu filmde, en yüksek mikro gerilme değerinin ise P3-250A kodlu filmde olduğu söylenebilir. Sonuç olarak bu grup içerisinde yer alan filmler kristalleşme düzeyi ve yapısal özellikler açısından kıyaslandığında,  $Sb_2S_3$  tabanlı güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılacak en uygun filmin, özellikle yüksek pik şiddeti de değerlendirilerek, P3-200A kodlu film olduğu söylenebilir.



Şekil 4.18. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri için Williamson-Hall metodu kullanılarak çizilen  $\beta_T \cos \theta - 4 \sin \theta$  grafikleri.

#### 4.4.3. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin Raman spektroskopisi analizleri

Farklı gaz akış hızları altında ısıl tavlama işlemi ile elde edilen üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özelliklerini daha detaylı incelemek adına Raman analizleri gerçekleştirilmiş ve bu filmler için çizilen ( $100-400 \text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları Şekil 4.19'da verilmiştir. Ayrıca üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri ve literatürde görülen bazı Raman piklerine ait Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları Çizelge 4.16'da verilmiştir (Eensalu vd., 2019; Ibanez vd., 2016; Medles vd., 2014; Kharbish vd., 2009).



Şekil 4.19. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin ( $100-400\text{ cm}^{-1}$ ) Raman spektrumları.

Şekil 4.19’da verilen Raman spektrumları incelendiğinde  $325\text{ }^\circ\text{C}$  sıcaklıkta farklı gaz akış hızlarında yapılan ısıl tavlama işlemi ile  $Sb_2S_3$  filmlerinin ortorombik  $Sb_2S_3$  yapısına ait karakteristik Raman pikleri sergilediği görülmektedir. Raman spektrumlarında gözlenen bu durumun XRD analizi ve yapılan literatür çalışmalarıyla uyumlu olduğu söylenebilir (Pawar vd., 2022; Avilez Garcia vd., 2016).

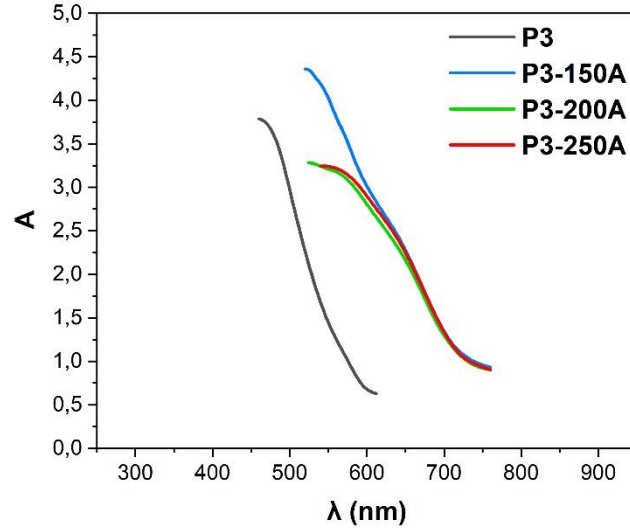
Çizelge 4.16. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri ve literatürde görülen bazı Raman pikleri için Raman kayması değerleri, simetri ve titreşim modları (Eensalu vd., 2019; Medles vd., 2014).

Gözlenen Pikler için Raman Kayması Değerleri ( $cm^{-1}$ )				Simetri	Titreşim Modu
Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmleri	Kharbish vd., 2009	Ibanez vd., 2016	Eensalu vd., 2019		
115	125	129	126	$A_g$	Örgü Modu
152	156	158	155	$A_g/B_{2g}$	Örgü Modu
194-199	189	186	188	$B_{1g}$	Asimetrik S-Sb-S Eğilme
236-241	237	239	237	$B_{1g}/B_{3g}$	Simetrik S-Sb-S Eğilme
282	281	282	281	$A_g/B_{2g}$	Asimetrik S-Sb Gerilme
-	300	299	301	$A_g/B_{2g}$	Asimetrik S-Sb Gerilme
313	310	312	310	$A_g/B_{2g}$	Simetrik S-Sb Gerilme

Şekil 4.19 ve Çizelge 4.16 incelendiğinde 200 sccm ve 250 sccm akış hızında elde edilen filmlerde  $152\text{ cm}^{-1}$  ve  $313\text{ cm}^{-1}$  dalga sayılarında gözlenen ve sırası ile örgü modu ve simetrik S-Sb gerilme titreşimlerini işaret eden  $Sb_2S_3$  Raman piklerinin şiddetlerinin arttığı değerlendirilmektedir. Bu tez çalışması ve bazı literatür çalışmalarının kıyaslandığı Çizelge 4.16 incelendiğinde  $Sb_2S_3$  Raman piklerinin üretim koşullarına göre değişebildiği görülmektedir. Bu tez çalışmasında  $115\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında gözlenen  $Sb_2S_3$  Raman piki, Horoz vd. (2017) tarafından yapılan deneysel araştırmada da gözlemlenmiştir. Ayrıca yapılan teorik bir çalışmada ise  $112\text{ cm}^{-1}$  dalga sayısında belirlenen Raman pikinin  $Sb_2S_3$  fazına ait olduğu rapor edilmiştir (Liu vd., 2014). Yapılan XRD ve Raman analizleri sonucunda yüksek gaz akış hızlarında yapılan tavlama işlemlerinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özelliklerini olumlu yönde etkilediği ve yüksek gaz akış hızında yapılacak tavlama işlemleriyle aygıt verimliliğinin artırılacağı değerlendirilmektedir.

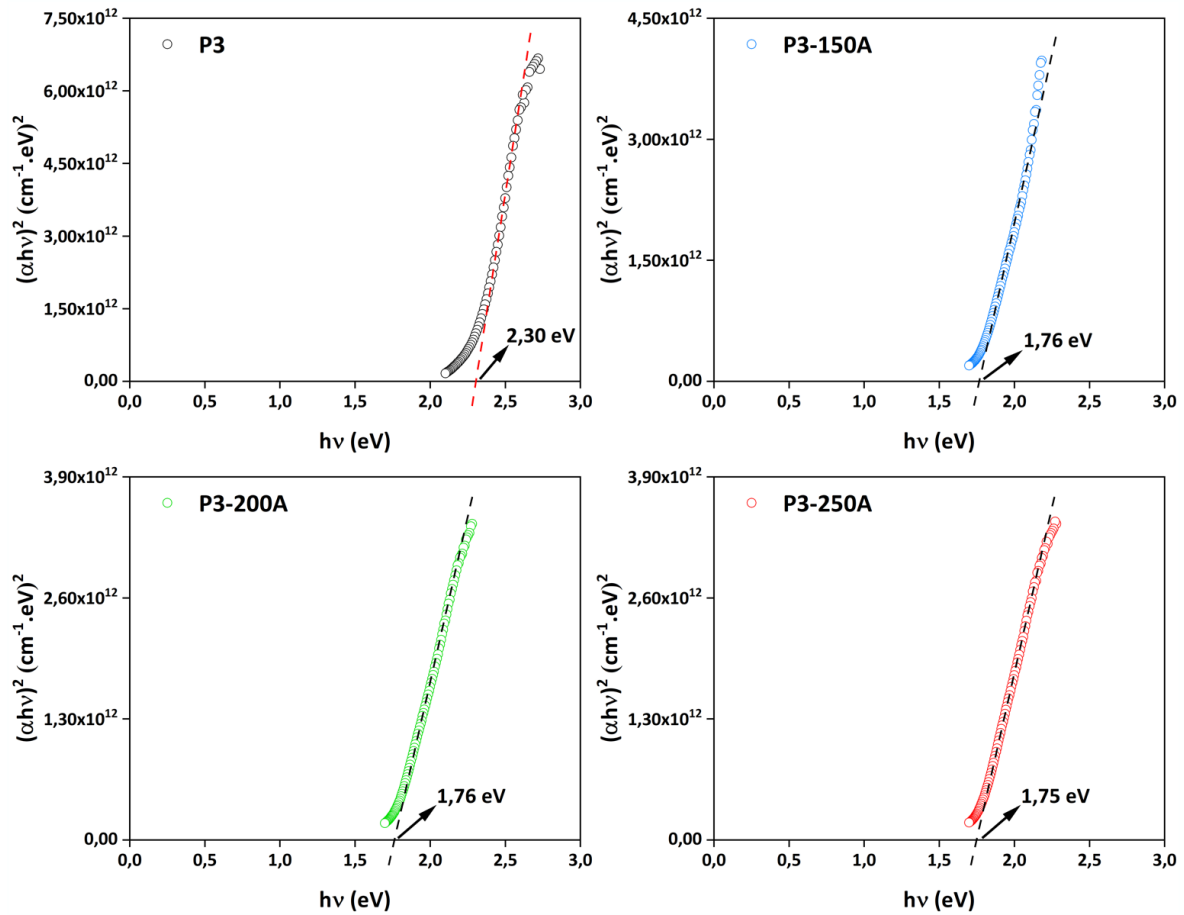
#### 4.4.4. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin UV-VIS spektroskopisi analizleri

Bu tez çalışmasında farklı gaz akış hızlarında uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin optik özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla elde edilen üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin öncelikle soğurma spektrumları alınarak, soğurma katsayısı değerlerinin dalga boyuna göre değişimleri analiz edilmiştir. Daha sonrasında alınan soğurma spektrumları ve optik metot yardımı ile  $Sb_2S_3$  filmlerinin optik bant aralığı değerleri belirlenmiştir. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin temel soğurma bölgesi için soğurma spektrumları Şekil 4.20’de verilmiştir. Optik bant aralığı değerlerinin belirlenmesinde kullanılan  $(ah\nu)^2 \sim h\nu$  grafikleri ve  $E_g$  değerleri ise Şekil 4.21’de verilmiştir.



Şekil 4.20. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri için soğurma spektrumları.

Şekil 4.20’de verilen soğurma spektrumları incelendiğinde, P3 kodlu öncül  $Sb_2S_3$  kaplamasına ait soğurma kenarının, farklı gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı görülmektedir.

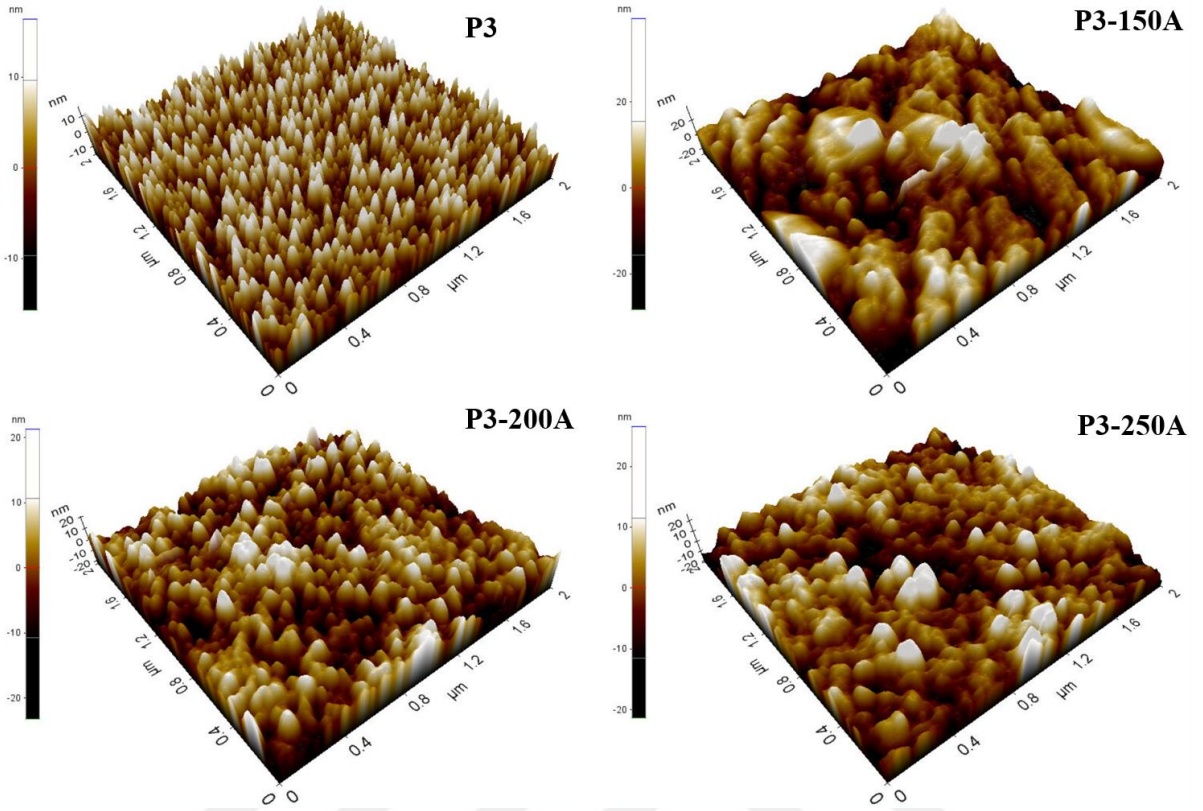


Şekil 4.21. Üçüncü grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafikleri ve E<sub>g</sub> değerleri.

Soğurma spektrumlarından elde edilen Şekil 4.21'deki  $(\alpha h\nu)^2 \sim h\nu$  grafikleri incelendiğinde, gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin optik bant aralığı değerinin 2,30 eV'tan 1,75 eV'a düştüğü görülmektedir. Farklı gaz akış hızlarında ısı tavlama işlemi uygulanan filmlerdeki optik bant aralığı değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı gaz akış hızının soğurma kenarını üzerinde çok önemli bir etki göstermediği söylenebilir.

#### 4.4.5. Üçüncü grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin yüzeyel özellikleri

Farklı gaz akış hızlarında uygulanan ısı tavlama işleminin yüzey özellikleri üzerine etkisini görmek ve yüzey morfolojilerini incelemek amacıyla elde edilen üçüncü grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üç-boyutlu AKM görüntüleri alınmıştır. Üçüncü grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin AKM görüntüleri Şekil 4.22'de verilmiştir. Ayrıca, filmlerin R<sub>q</sub> ve R<sub>a</sub> pürüzlülük değerleri Çizelge 4.17'de verilmiştir.



Şekil 4.22. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri için AKM görüntüleri.

Çizelge 4.17. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri için rms ( $R_q$ ) ve ortalama ( $R_a$ ) pürüzlülük değerleri.

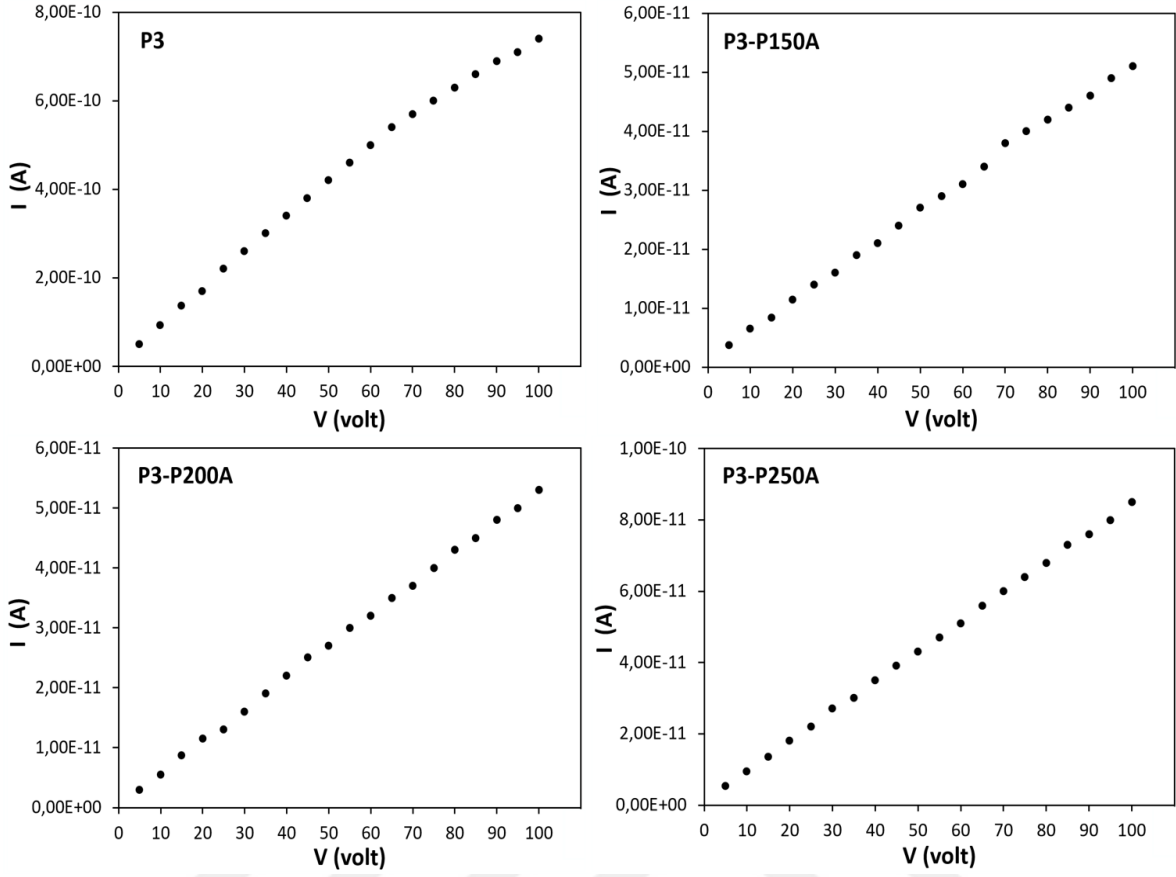
Film Kodu	$R_q$ (nm)	$R_a$ (nm)
P3	4,9	4,0
P3-150A	7,9	6,1
P3-200A	5,4	4,3
P3-250A	5,8	4,5

Şekil 4.22’de verilen AKM görüntüleri incelendiğinde, altaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen P3 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının iğne tipi küçük parçacıklardan oluştuğu görülmektedir. Farklı gaz akış hızları altında ısı tavlama işleminin uygulanması ile iğne tipi yüzey yapılanmasının tamamen değiştiği dikkat çekmektedir. 150 sccm’lik gaz akış hızı altında ısı işlem gören P3-150A kodlu  $Sb_2S_3$  filminin yüzey morfolojisi incelendiğinde, iğne tipi yapılanmada yer alan parçacıkların bir

araya gelerek oldukça büyük parçacıklar oluşturduğu, ancak yüzey yapılanmasının oldukça kaba olduğu ve yığılma şeklinde oluşumlar nedeni ile fazla sayıda boşluk içerdiği görülmektedir. Gaz akış hızının 200 sccm'ye çıkartıldığı P3-200A kodlu  $Sb_2S_3$  filminde ise P3-150A kodlu filmde gözlenen kaba parçacık oluşumunun yerini çok daha homojen bir parçacık oluşumuna bıraktığı söylenebilir. P3-200A kodlu  $Sb_2S_3$  film yüzeyinde oluşan parçacıkların çok daha homojen bir dağılım sergilediği, yığılma şeklindeki oluşumların yok olduğu ve parçacık boyutlarının azaldığı, dolayısı ile yüzeye daha iyi tutunmuş ve sıkı bir yapının olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca Çizelge 4.17'deki pürüzlülük değerleri incelendiğinde, farklı gaz akış hızlarında tavlanan filmler içerisinde en düşük pürüzlülük değerinin P3-200A kodlu filmde olduğu görülmüştür. 250 sccm'lik gaz akış hızında ısıtılma işlemi gören P3-250A kodlu filmin AKM görüntüsü incelendiğinde ise homojen parçacık oluşumunun kısmen etkisini kaybettiği ancak yine de yığılma içermeyen bir yüzey yapılanmasının baskın olduğu söylenebilir. Farklı gaz akış hızlarında tavlanan üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üç boyutlu yüzey görüntülerinden elde edilen sonuçlardan yola çıkarak 200 sccm ve daha yüksek gaz akış hızlarında yapılacak olan ısıtılma işlemlerinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey morfolojilerini olumlu yönde etkileyebileceği, filmlerin yüzey morfolojilerini iğne tipi yapıdan küresel parçacık oluşumuna çevirdiği ve yığılma olmadan homojen bir parçacık dağılımı sergileyen filmler elde edilmesine imkân sağladığı değerlendirilmektedir.

#### 4.4.6. Üçüncü grup $Sb_2S_3$ filmlerinin elektriksel özellikleri

Farklı gaz akış hızlarında uygulanan ısıtılma işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özellikleri üzerine etkisini görmek amacıyla üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I-V$  karakteristiği alınmış ve iki uç yöntemiyle elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri hesaplanmıştır. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I-V$  karakteristiği Şekil 4.23'te ve hesaplanan elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri ise Çizelge 4.18'de verilmektedir. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin  $I-V$  karakteristikleri incelendiğinde akımın uygulanan voltajla lineer olarak değişim sergilediği ve ohmik iletimin etkin olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.23. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin I-V karakteristiği.

Çizelge 4.18. Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri için elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerleri.

Film Kodu	$\rho$ ( $\Omega\text{cm}$ )	$\sigma$ ( $\Omega\text{cm}$ ) <sup>-1</sup>
<b>P3</b>	$2,90 \times 10^7$	$3,45 \times 10^{-8}$
<b>P3-150A</b>	$4,29 \times 10^8$	$2,33 \times 10^{-9}$
<b>P3-200A</b>	$4,11 \times 10^8$	$2,43 \times 10^{-9}$
<b>P3-250A</b>	$2,59 \times 10^8$	$3,87 \times 10^{-9}$

Çizelge 4.18’de verilen elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde, P3 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının elektriksel özdirenç değeri  $10^7 \Omega\text{cm}$  mertebesinde iken, 150 ve 200 scem gaz akış hızında elde edilen filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinde ~15 kat, 250 scem gaz akış hızında elde edilen filmlerinde ise ~10 katlık bir artış gözlenmiştir.

Çizelge 4.13'te verilen EDX analizi incelendiğinde, P3-250A kodlu filmin düşük gaz akış hızlarında elde edilen P3-150A ve P3-200A kodlu filmlere göre kükürt miktarında artma olduğu görülmektedir. P3-250A kodlu filmde yapıda artan kükürt miktarı ile  $V_s$  kusurlarının azaldığı ve bu durumun hol taşıyıcı yoğunluğunu artırarak P3-250A kodlu filmin elektriksel özdirenç değerlerinin diğer filmlere göre daha düşük çıkmasına sebep olduğu değerlendirilmektedir. Farklı gaz akış hızlarında elde edilen üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri elektriksel özdirenç değerleri açısından değerlendirildiğinde ısıtılma işlemi gören filmlerde, P3 kodlu  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasına göre yüksek kalan elektriksel özdirenç değerlerinin daha yüksek gaz akış hızları kullanılarak telafi edilebileceği düşünülmektedir.



## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

### 5.1. Giriş

Enerji uygulamalarında ve özellikle fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında kullanım potansiyeli yüksek olan  $Sb_2S_3$  filmleri son yıllarda üzerine yapılan çalışma sayısı sürekli artan malzemelerdir. Bununla birlikte  $Sb_2S_3$  filmlerinin özelliklerinin sistematik olarak ortaya konulduğu çalışma sayısı oldukça azdır. Fiziksel ve kimyasal yöntemlerle elde edilebilen  $Sb_2S_3$  filmleri için uygulanan en popüler yöntemlerden birisi olan dirençli ısıtma buharlaştırma yönteminde filmler iki aşamalı bir süreç sonucunda (ikinci aşamada tüp fırın ortamında yapılan üretim sonrası ısıtma işlemleri ile) elde edilmektedir. Bu tez çalışmasında ilk olarak maliyetli tüp fırın sistemlerine alternatif olabileceği düşünülen bir yöntemle  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi önerilmiştir. Bu yöntemde tez kapsamında tasarlanan bir borosilikat hücre içerisinde kamara tip bir fırında, herhangi bir taşıyıcı gaz kullanmadan ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Tez çalışmasının devamında ise tüp fırın ortamında yapılan ısıtma işlemlerinde sistematik bir yaklaşım benimsenerek hem farklı gaz atmosferlerinin hem de farklı gaz akış hızlarının  $Sb_2S_3$  filmlerinin özellikleri üzerindeki rolünü ortaya koymak amacıyla çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Literatürde bugüne kadar elde edilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin değerlendirilmesi sonucunda ortaya çıkan en önemli iki problem bu filmlerin optik bant aralığı değerlerinin aygıt verimliliği için gerekli olan değerlerden yüksek olması ve ısıtma esnasında ortaya çıkan kükürt kaybıdır. Bu tez çalışmasında bahsedilen yöntemlerle  $Sb_2S_3$  filmleri üretilerek, özellikle literatürde vurgulanan bu iki probleme çözüm bulunması hedeflenmiştir.

Literatürde farklı sıcaklık ve atmosferler altında ısıtma işlemi uygulanmış  $Sb_2S_3$  filmlerine ait çeşitli çalışmalarda fiziksel özellikler incelenmiştir. Ancak tek tip ısıtma atmosferinin etkilerini değerlendiren bu çalışmalarda farklı atmosferlerin  $Sb_2S_3$  filmlerinin fiziksel özelliklerine olan etkisi bütünsel olarak değerlendirilmemiştir. Ayrıca şimdiye kadar yapılan çalışmalarda farklı gaz akış hızlarında yapılan ısıtma işleminin  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisinin henüz değerlendirilmemiş olması ve uygulanabilecek yöntemin  $Sb_2S_3$  filmlerinin özelliklerini düzenleme imkânı sağlama potansiyeli bu konuya dair motivasyonu arttırmıştır.

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri ile ilgili olarak literatürde görülen eksiklerin giderilmesi ve vurgulanan problemlerin çözülmesi adına bu tez çalışmasında öncelikle dirençli ısı buharlaştırma yöntemi ile Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> öncül kaplamaları elde edilmiş, daha sonrasında farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı işlemler ile Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Ayrıca elde edilen Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin yapısal, optik, yüzeysel ve elektriksel özellikleri detaylı bir şekilde araştırılmıştır. Bu araştırmalarda, enerji dağılımlı X-ışınları spektroskopisi (EDX), X-ışınları kırınımı (XRD), Raman Spektroskopisi, UV-VIS Spektroskopisi, Atomik Kuvvet Mikroskopisi (AKM) ve iki-uç tekniği gibi yöntemler kullanılmıştır. Bu bölümde Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin analizi sonucunda elde sonuçlar her bir numune grubu için ayrı ayrı değerlendirilmiş ve sonrasında elde edilen tecrübeler neticesinde gelecekteki araştırmalara yol gösterici olabilecek öneriler sunulmuştur.

## 5.2. Birinci Grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Filmleri

Daha önce de vurgulandığı gibi bu tez çalışmasında Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri sıklıkla kullanılan geleneksel yöntemle alternatif olabileceği düşünülen bir yöntemle üretilmiştir. Bu yöntemde tasarlanan bir borosilikat hücre içerisinde kamara tip bir fırında taşıyıcı gaz kullanmadan ısı işlemler gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklığının etkisini araştırmak için dirençli ısı buharlaştırma tekniği ile elde edilen öncül kaplamalar kamara tip fırına yerleştirilen borosilikat bir hücre içerisinde 200, 300, 400 ve 500°C sıcaklıkta, S atmosferinde, 60 dakika boyunca ısı işleme tabi tutularak birinci grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri elde edilmiştir. Bu filmler tavlama sıcaklığının artışına göre sırasıyla P1-200S, P1-300S, P1-400S ve P1-500S olarak kodlanmıştır. 500°C sıcaklıkta ısı işlem gören P1-500S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin bozulduğu görülmüş ve bu film analizlerde değerlendirme dışı tutulmuştur.

Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmleri üzerine yapılan literatür çalışmalarında, kükürt elementinin tavlama esnasında yapıdan uzaklaştığı ve tavlama sonrasında filmlerde kükürt eksikliğinin meydana geldiği görülmüştür. Kükürt elementinin yapıdan uzaklaşması ile ortaya çıkan kusurlar Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin p-tipi özelliğini zayıflatarak aygıt verimliliğini olumsuz yönde etkilemektedir (Gao vd., 2019; Ben Nasr vd., 2016; Yang vd., 2014; Koç vd., 2012). Bu tez çalışmasında önerilen alternatif yöntemle elde edilen birinci grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin elementel analiz sonuçları değerlendirildiğinde, 300°C ve üzerindeki sıcaklıklarda S

atmosferinde yapılan ısı tavlama işlemi ile  $Sb_2S_3$  filmlerinde görülen S eksikliğinin telafi edilebildiği tespit edilmiştir.

Literatürde sıklıkla vurgulanan bir diğer nokta da altaş sıcaklığı uygulanmadan üretilen  $Sb_2S_3$  öncül kaplamalarının amorf yapıda olmasıdır (Ali vd., 2016; Sotelo vd., 2017; Tigau ve Condurache-Bota, 2014; Aousgi vd., 2015). Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD ve Raman analizlerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda, altaş sıcaklığı uygulanmadan ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasında kristallenme gözlenmezken,  $200^\circ C$  ve üzerinde ısı işlem uygulanan filmlerin tümünde kristal yapının yeniden düzenlenebildiği ve herhangi bir ikincil faz veya oksitlenme olmaksızın ortorombik yapıda  $Sb_2S_3$  filmlerinin oluştuğu görülmüştür. Borosilikat hücre içerisinde farklı sıcaklıklarda tavlanan birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD analizleri ve yapısal hesaplamalar değerlendirildiğinde,  $300^\circ C$  sıcaklıkta 60 dakika boyunca uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristalleşme seviyesi ve yapısal parametreleri üzerinde diğer filmlere göre daha olumlu bir etki yarattığı sonucuna varılmıştır.

Fotovoltaik güneş hücresi uygulamalarında soğurucu tabaka olarak kullanılan  $Sb_2S_3$  filmlerinin optik bant aralığı değerlerinin aygıt verimliği için gerekli olan değerlerden yüksek olması literatürde sıkça vurgulanan bir problemdir. Isıl işlem görmeyen  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının optik bant aralığı (2,34 eV) değerinin arzu edilen değerden oldukça uzak olduğu bilinmektedir. Ancak  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasına ait soğurma kenarının farklı sıcaklıklarda gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı ve optik bant aralığı değerinin 1,72 eV'a kadar düşürülebildiği belirlenmiştir. Ayrıca en düşük optik bant aralığı değeri  $300^\circ C$  sıcaklıkta yapılan ısı işlemle elde edilen P1-300S kodlu  $Sb_2S_3$  filminde görülmüştür.

Elde edilen filmlerin yüzey morfolojileri incelendiğinde, ısı buharlaştırma yöntemi ile direkt olarak üretilen  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının iğne tipi küçük parçacıklardan oluştuğu görülmüştür. Uygulanan ısı işlem ve artan tavlama sıcaklığı ile iğne tipi küçük boyutlu komşu parçacıkların bir araya gelmesi ile daha büyük parçacıkların oluştuğu belirlenmiştir. Özellikle  $300^\circ C$ 'de ısı işlem gören P1-300S kodlu  $Sb_2S_3$  filminin yüzeyindeki parçacıkların homojen bir dağılım sergilediği ve bu film yüzeyinde sıkı bir yapının oluştuğu söylenebilir. Ancak  $300^\circ C$  sıcaklıkta ısı işlem gören film dışındaki P1-200S ve P1-400S kodlu film

yüzeylerinin homojen bir dağılım sergilemediği, kümelenmelerin oluştuğu ve geniş boşluklar içerdiği görülmüştür. Ayrıca farklı sıcaklıklarda ısıl işlem gören filmler yüzey pürüzlüğü açısından değerlendirildiğinde, ısıl tavlama işleminin uygulanmasına rağmen tüm filmlerin PV güneş hücresi uygulamaları için yeterince düşük pürüzlük değerleri sergilediği ve tavlanan filmler içerisinde en düşük pürüzlülük değerinin P1-300S kodlu filmde olduğu görülmüştür. Sonuç olarak önerilen yöntemle borosilikat hücre içerisinde herhangi bir taşıyıcı gaz kullanımına gerek kalmadan 300°C’de gerçekleştirilen ısıl tavlama işleminin Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin yüzey yapılanmasını modifiye edebildiği, iğne tipi yapılanmanın yerini küresel parçacıklardan oluşan bir yüzey yapılanmasına bıraktığı ve homojen bir parçacık dağılımı sergileyen filmler elde edilmesine imkân sağladığı değerlendirilmiştir.

Birinci grup Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde, P1 kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> öncül kaplaması ve 200°C’de ısıl işlem gören P1-200S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinde gözlenen elektriksel özdirenç değerlerinin (10<sup>8</sup> Ωcm) aynı mertebede ve birbirlerine oldukça yakın değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Isıl işlem sıcaklığı 300°C’ye artırıldığında P1-300S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin elektriksel özdirenç değerinin 10<sup>7</sup> Ωcm mertebesine düştüğü görülmüştür. Bilindiği üzere yüzeysel ve elektriksel özellikler birbiriyle yakından ilişkidir ve yüzeysel özelliklerin değerlendirildiği bir önceki kısımda P1-300S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin yüzey morfolojisinin serideki diğer filmlerden çok daha homojen olduğu ve bu filmde küresel parçacık oluşumunun gözlemlendiği belirtilmiştir. Dolayısıyla elektriksel özdirenç değerindeki bu düşüşün, P1-300S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin yüzey morfolojisindeki düzgün ve homojen dağılmış küresel parçacık yapısından kaynaklandığı değerlendirilmektedir. Isıl işlem sıcaklığı 400°C’ye artırıldığında ise P1-400S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin özdirenç değerinin P1-300S filmine göre ~50 kat artarak 10<sup>9</sup> Ωcm mertebesine ulaştığı görülmüştür. Özdirenç değerindeki bu artışın yine P1-400S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin yüzey morfolojisindeki değişimlerden kaynaklandığı söylenebilir. P1-400S kodlu Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filminin yüzeyindeki parçacık oluşumunun homojen bir dağılım sergilememesi ve boşluklar içeren kaba bir yüzey yapılanmasının baskınlaşması, filmin elektriksel özelliklerini olumsuz yönde etkileyerek elektriksel özdirenç artmasına neden olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca P1-300S kodlu film için hesaplanan kristalcik boyutu değerinin serideki diğer filmlere göre oldukça yüksek olduğu tespit edilmiştir. Bu durum yapıdaki tane sınırlarının sayısının diğer filmlere göre nispeten daha az olduğunu işaret etmektedir. P1-300S kodlu film için yüzey yapılanmasına ek olarak, azalan tane sınırı saçılmalarının da azalan elektriksel özdirenç değeri üzerinde

etkisi olabileceği değerlendirilmektedir. Birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinden yola çıkarak  $\sim 300^\circ C$  sıcaklıkta yapılan ısı tavlama işlemleriyle  $Sb_2S_3$  filmlerinde görülen yüksek elektriksel özdirenç değerlerinin kısmen düşürülebileceği değerlendirilmektedir.

### 5.3. İkinci Grup $Sb_2S_3$ Filmleri

Bilindiği üzere birinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretilmesi için yapılan bir önceki çalışmada tüp fırın yerine kamara fırın sistemi kullanılarak farklı sıcaklıklarda uygulanan ısı tavlama işleminin  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisi araştırılmıştır. Bu çalışmalar sonucunda  $300-350^\circ C$  aralığındaki ısı işlemlerin yapısal özellikler üzerindeki olumlu bir etkisi olduğu görülmüştür. Buna ek olarak literatürde tüp fırın kullanılarak uygulanan ısı işlemlerde yüzey morfolojisinin homojenliğinin bozulmadığını belirten çalışmalar da değerlendirilerek ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretilmesinde kullanılacak olan ısı tavlama sıcaklığı  $325^\circ C$  olarak belirlenmiştir (Sotelo vd., 2017). Bu noktada ısı tavlama atmosferinin  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkisini araştırmak üzere öncül kaplamalar, tüp fırın kullanılarak  $N_2$ , Ar,  $N_2-S$  ve Ar-S atmosferlerinde  $325^\circ C$  sıcaklıkta, 60 dakika süre boyunca ısı tavlama işlemine tabi tutularak ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri elde edilmiştir.

$Sb_2S_3$  filmleri üzerine yapılan literatür çalışmalarında kükürt kaybını telafi edebilmek için sıklıkla S atmosferi tercih edilse de Ar,  $N_2$  veya S atmosferiyle birleştirilmiş  $N_2-S$  gibi farklı gaz karışımlarının kullanıldığı çalışmalar da mevcuttur. Chalapathi, Yin ve Avilez Garcia liderliğinde yapılan çalışmalarda  $300^\circ C$  sıcaklıkta Ar,  $N_2$  ve  $N_2-S$  atmosferlerinde tavlansak üretilen  $Sb_2S_3$  filmlerindeki S/Sb oranları sırasıyla 1,26, 1,63 ve 1,33 olarak rapor edilmiştir (Chalapathi vd., 2020; Yin vd., 2019; Avilez Garcia vd., 2016). Ayrıca ısı işlem sıcaklığına bağlı olarak elementel analizlerin gerçekleştirildiği bir çalışmada Sotelo vd. (2017) tüp fırında kükürt takviyesi ile elde edilen filmler için arzu edilen stokiyometrinin  $350^\circ C$  ve üzerindeki sıcaklıklarda yakalanabildiği belirtilmiştir. Bu tez çalışmasında farklı atmosferlerde ısı tavlama işlemi ile elde edilen ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin EDX analizi sonuçları değerlendirildiğinde ise,  $325^\circ C$ 'de kükürt elementi kullanılmadan  $N_2$  ve Ar gazı akışı altında elde edilen P2-N ve P2-A kodlu  $Sb_2S_3$  filmleri için S/Sb oranlarının istenilen stokiyometrik değere oldukça yakın olduğu (sırası ile 1,46 ve 1,48) ve S kaybının çok az olduğu söylenebilir. Ancak kükürt elementi kullanılarak yine azot ve

argon ortamında ısıtıl işlem gören P2-NS ve P2-AS kodlu  $Sb_2S_3$  filmlerinde bu oranın düştüğü görülmüştür. Sonuç olarak, özellikle Ar atmosferinde yapılan ısıtıl işlemle elde edilen P2-A kodlu  $Sb_2S_3$  filmindeki S/Sb (1,48) atomik oranının istenilen stokiyometrik orana oldukça yakın değerde olması dikkat çekicidir. Bu tez çalışmasındaki EDX sonuçları değerlendirildiğinde, tüp fırın ortamında uygulanan ısıtıl işlemlerde uygulanan S atmosferi takviyesinin,  $Sb_2S_3$  filmlerinde görülen S eksikliğini telafi edemeyebileceği, stokiyometriyi olumsuz yönde etkileyebileceği görülmüştür.

İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD ve Raman analizleri değerlendirildiğinde, herhangi bir ikincil faz veya oksitlenme olmaksızın ortorombik yapıda  $Sb_2S_3$  filmlerinin oluştuğu görülmüştür. Tavlama atmosferine S eklenerek elde edilen P2-NS ve P2-AS kodlu filmlerinde pik şiddetlerinin, S eklenmeden saf inert gaz ortamında tavlanan P2-N ve P2-A kodlu filmlere göre düşmesi dikkat çekicidir. Ayrıca yapısal hesaplamalar açısından bakıldığında, tüp fırın ortamındaki S takviyesinin yapısal özellikleri de olumsuz yönde etkilediği görülmüştür. Azot ve argon gaz akışı altında gerçekleştirilen ısıtıl işlemlerin sonucunda elde edilen P2-N ve P2-A kodlu filmlerin yapısal özellikleri değerlendirildiğinde, argon atmosferinde tavlanan P2-A kodlu filmin yapısal özellikler bakımından daha öne çıktığı söylenebilir. Özellikle daha yüksek şiddette kırınım piklerinin elde edildiği P2-A filminde argon gazının, azot gazına göre daha yoğun bir gaz olması ve moleküllerinin daha az dağılım sergilemesi nedeniyle,  $Sb_2S_3$  filmlerinin kristal yapısının iyileştirilmesinde daha etkili olabileceği değerlendirilmektedir. X-ışını kırınım desenleri yardımı ile yapılan değerlendirmelere benzer şekilde tüm filmler içerisinde, sadece argon gazı akışı altında elde edilen P2-A kodlu filmde Raman pik şiddetlerinin oldukça yüksek olduğu belirlenmiştir. İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin XRD ve Raman analizlerinin birlikte değerlendirilmesi sonucunda, argon atmosferinde gerçekleştirilen ısıtıl tavlama işleminin yapısal özellikleri olumlu yönde etkilediği değerlendirilmektedir.

İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri optik özellikler açısından değerlendirildiğinde,  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasına ait soğurma kenarının, farklı atmosferlerde gerçekleştirilen ısıtıl tavlama işlemi etkisiyle daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı ve optik bant aralığı değerinin 1,74 eV'a kadar düştüğü görülmüştür. Ancak farklı atmosferlerde ısıtıl tavlama işlemi uygulanan filmlerdeki optik bant aralığı değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı atmosfer seçiminin soğurma kenarı ve optik bant aralığı üzerinde çok önemli bir etki göstermediği

düşünülmektedir. Soğurma spektrumlarında gözlenen bu kaymanın, ısıl işlemin gerçekleştirildiği atmosferden ziyade ısıl işlem sıcaklığından kaynaklandığı ve ısıl işlem sıcaklığının daha etkin bir rol oynadığını değerlendirilmektedir.

İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey morfolojileri incelendiğinde, farklı atmosferler gerçekleştirilen ısıl işlem ile  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasında görülen iğne tipi yüzey yapılanmasının tamamen değiştiği tespit edilmiştir. Azot ve argon gaz akışı altında gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda elde edilen P2-N ve P2-A kodlu film yüzeylerinde küresel şekilde parçacıkların oluştuğu görülmüştür. Ancak P2-N kodlu filmin yüzey yapılanmasında fazla sayıda boşluk olduğu ve parçacıkların yeterince homojen dağılmadığı tespit edilmiştir. Argon gazı ortamında elde edilen P2-A kodlu filmde ise küresel şekilde parçacık oluşumlarının yüzeyde homojen bir şekilde dağıldığı ve sıkı bir yüzey yapılanması sergilediği söylenebilir. Kükürt ilavesi ile gerçekleştirilen ısıl işlemler sonucunda elde edilen P2-NS ve P2-AS kodlu film yüzeylerinde bu etkinin kaybolması dikkat çekicidir. Tavlama atmosferine eklenen kükürt ilavesinin küresel şekilli parçacık yapılanmasını bozduğu ve bu filmlerdeki parçacıkların kümelenerek daha kaba bir yüzey yapılanmasına sebep olduğu değerlendirilmektedir. Ayrıca uygulanan ısıl işleme rağmen filmlerde görülen pürüzlülük değerlerinin oldukça düşük olması dikkat çekicidir.

İkinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde, farklı atmosferlerde ısıl tavlama işlemi uygulanan filmlerdeki elektriksel özdirenç ve iletkenlik değerlerinin birbirine çok yakın olmasından dolayı, farklı tavlama atmosferinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özellikleri üzerinde çok önemli bir etki göstermediği değerlendirilmektedir.

#### **5.4. Üçüncü Grup $Sb_2S_3$ Filmleri**

Bu tez çalışmasında kullanılacak minimum gaz akış hızının belirlenmesi adına  $Sb_2S_3$  öncül kaplamaları MFC (kütle akış kontrolcüsü) kullanılarak, 50 sccm'lik gaz akış hızı altında argon, azot, argon-kükürt ve azot-kükürt atmosferlerinde tavllanmış ve XRD analizleri gerçekleştirilmiştir. Ayrıca hava ve vakum ortamlarının  $Sb_2S_3$  filmleri üzerindeki etkilerini görebilmek adına aynı gaz akışı ve ısıl işlem sıcaklığı ile üretimler de yapılmıştır. Gerçekleştirilen XRD analizleri sonuçlarında, vakum ortamında tavlanan  $Sb_2S_3$  filmi

haricinde 50 sccm gaz akış hızında ısıtılma işlemi gören diğer filmlerin  $Sb_2O_3$  fazına ait XRD pikleri sergilediği gözlemlenmiştir.  $Sb_2S_3$  filmlerinin tavlama sürecinde bahsedilen denemeler doğrultusunda, üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin tavlama işlemi için en az 150 sccm ve üzerindeki gaz akış hızlarının kullanılması yönünde planlama yapılmıştır. Ayrıca ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretilmesi için yapılan bir önceki çalışma değerlendirilerek ısıtılma işlemlerde argon atmosferi tercih edilmiştir. Farklı gaz akış hızlarının  $Sb_2S_3$  filmlerinin üzerindeki etkisini araştırmak için öncül kaplamalar, tüp fırın kullanılarak Ar atmosferi altında 150, 200 ve 250 sccm gaz akış hızlarında, 325°C sıcaklıkta, 60 dakika boyunca ısıtılma işlemine tabi tutularak üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmleri elde edilmiştir. Bu filmler gaz akış hızının artışına göre sırasıyla P3-150A, P3-200A ve P3-250A olarak kodlanmıştır.

Farklı gaz akış hızlarında ısıtılma işlemi ile elde edilen üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin EDX analizi sonuçları değerlendirildiğinde, tavlama işlemi tamamlandıktan sonra S/Sb oranının arzu edilen değere göre düşük kaldığı tespit edilmiştir. Gaz akış hızı 250 sccm'nin altında olduğunda kükürt eksikliğinin daha da ciddi bir problem haline geldiği, en yüksek S/Sb oranının ise gaz akış hızının en fazla olduğu P3-250A kodlu  $Sb_2S_3$  filmde gözlemlendiği belirlenmiştir. Yapılan çalışmalar neticesinde tavlama esnasında gaz akış hızının yüksek tutulmasının stokiometriyi olumlu yönde etkileyeceği düşünülmektedir.

Farklı gaz akış hızlarının  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özellikleri üzerindeki etkisini araştırmak üzere alınan XRD desenleri incelendiğinde, 50 sccm'lik gaz akış hızı altında tavlama işlemi tamamlandıktan sonra (deneme çalışmaları) filmlerde oksit fazları görülmesine rağmen, 150 sccm ve üzerindeki gaz akış hızlarında tavlama işlemi tamamlandıktan sonra herhangi bir ikincil faz veya oksitlenme ile karşılaşılma ve ortorombik yapıda  $Sb_2S_3$  filmlerinin oluştuğu tespit edilmiştir.

200 ve 250 sccm gibi yüksek gaz akış hızlarında tavlama işlemi ile elde edilen P3-200A ve P3-250A kodlu  $Sb_2S_3$  filmlerinde gözlenen pik şiddetleri ve yapısal parametreler değerlendirildiğinde, bu filmlerin düşük hızda üretilen filmlere göre daha yüksek kristallenme seviyesine sahip olduğu söylenebilir. Ayrıca farklı gaz akış hızlarında yapılan ısıtılma işlemlerinin bazı pik şiddetlerini etkileyerek artırdığı tespit edilmiştir. Özellikle 200 sccm'lik gaz akış hızının (020) piki üzerinde etkili olduğu görülmüştür. Gaz akış hızının 250 sccm'ye çıkarılması durumunda bu pikin şiddetini kaybetmeye başladığı da tespit edilmiştir. Bu noktada seçilen gaz akış hızının tercihli yönelimler ve baskın büyüme

yönelimleri üzerinde de oldukça etkili olabileceği söylenebilir. Gaz akış hızının etkisi Raman analizlerinde elde edilen pik şiddetleri açısından değerlendirildiğinde benzer şekilde yüksek gaz akış hızlarının Raman pik şiddetlerinde artışa neden olduğu belirlenmiştir. Yapısal analizlerin değerlendirilmesi sonucunda, yüksek gaz akış hızlarında yapılan tavlama işlemlerinin  $Sb_2S_3$  filmlerinin yapısal özelliklerini olumlu yönde etkilediği ve yüksek gaz akış hızında yapılacak tavlama işlemleriyle aygıt verimliliğinin artırılacağı değerlendirilmektedir.

Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinde öncül kaplamaya ait soğurma kenarının, farklı gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı tavlama işlemi etkisiyle daha uzun dalga boylarına doğru kaydığı ve optik bant aralığı değerinin 1,75 eV'a kadar düştüğü görülmüştür. Ancak farklı gaz akış hızlarında ısı tavlama işlemi uygulanan filmlerdeki optik bant aralığı değerlerinin birbirine çok yakın olduğu tespit edilmiştir. Bu noktada ısı işlem esnasında uygulanan gaz akış hızının, soğurma kenarı ve optik bant aralığı üzerinde çok önemli bir etki göstermediği, burada asıl etkinin ısı işlem sıcaklığı olduğu değerlendirilmektedir.

Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey morfolojileri incelendiğinde, farklı gaz akış hızları altında gerçekleştirilen ısı işlem ile  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasında görülen iğne tipi yüzey yapılanmasının tamamen değiştiği tespit edilmiştir. 150 sccm'lik gaz akış hızı altında ısı işlem gören  $Sb_2S_3$  filminin yüzey morfolojisinin oldukça kaba olduğu ve yığılma şeklinde oluşumlar nedeni ile fazla sayıda boşluk içerdiği, ancak gaz akış hızının 200 sccm'ye artırıldığı  $Sb_2S_3$  filminde bu kaba yüzey yapılanmasının yerini çok daha homojen bir parçacık oluşumuna bıraktığı, yığılma şeklindeki oluşumların yok olduğu ve parçacık boyutlarının azaldığı, dolayısı ile yüzeye daha iyi tutunmuş ve sıkı bir yapının oluştuğu görülmüştür. Ayrıca pürüzlülük değerleri incelendiğinde, farklı gaz akış hızlarında tavlanan filmler içerisinde en düşük pürüzlülük değerinin 200 sccm'lik gaz akış hızı altında ısı işlem gören filmde olduğu tespit edilmiştir. 250 sccm'lik gaz akış hızında ısı işlem gören filmin AKM görüntüsü incelendiğinde ise homojen parçacık oluşumun kısmen etkisini kaybettiği ancak yine de yığılma içermeyen bir yüzey yapılanmasının baskın olduğu söylenebilir. Farklı gaz akış hızlarında tavlanan üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin üç boyutlu yüzey görüntülerinden elde edilen sonuçlardan yola çıkarak 200 sccm ve daha yüksek gaz akış hızlarında yapılacak olan ısı işlemlerin  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey morfolojilerini olumlu yönde etkileyebileceği, filmlerin yüzey morfolojilerini iğne tipi yapıdan küresel parçacık

oluşumuna çevirdiği ve yığılma olmadan homojen bir parçacık dağılımı sergileyen filmler elde edilmesine imkân sağladığı değerlendirilmektedir.

Üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özdirenç değerleri incelendiğinde,  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasının elektriksel özdirenç değeri  $10^7 \Omega cm$  mertebesinde iken, 150 ve 200 sccm gaz akış hızında elde edilen filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinde ~15 kat, 250 sccm gaz akış hızında elde edilen filmlerde ise ~10 katlık bir artış tespit edilmiştir. Farklı gaz akış hızlarında tavlanan üçüncü grup  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özdirenç değerlerinden yola çıkarak, yüksek gaz akış hızında elde edilen filmdeki elektriksel özdirenç değerinin azalma eğilimine girmesi nedeni ile  $Sb_2S_3$  öncül kaplamasına göre yüksek kalan elektriksel özdirenç değerlerinin artan gaz akış hızı ile telafi edilebileceği değerlendirilmektedir.

Bu tez çalışmasının öne çıkan yönleri ve elde edilen önemli sonuçlar aşağıda özetlenmiştir:

i) Bu tez çalışmasında ilk olarak maliyetli tüp fırın sistemlerine alternatif olabileceği düşünülen bir yöntemle  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi önerilmiştir. Bu yöntemde tez kapsamında tasarlanan bir borosilikat hücre içerisinde kamara tip bir fırında, herhangi bir taşıyıcı gaz kullanmadan ısıtma işlemleri gerçekleştirilmiştir. Buna ek olarak tez çalışması kapsamında  $Sb_2S_3$  filmleri üzerine yapılan literatür çalışmalarında henüz üzerinde durulmayan bir parametre olan gaz akış hızı ile literatürde farklı araştırmacılar tarafından çalışılan ancak sistematik bir araştırması olmayan ısıtma atmosferinin etkisi araştırılmıştır.

ii) Bu çalışmada literatürde de sıklıkla vurgulanan ve ısıtma atmosferinde ortaya çıkan kükürt kaybı problemine yönelik olarak, gerek gaz akışı içermeyen yöntemin gerekse tüp fırında ısıtma işlemi atmosferi ve gaz akış hızının malzeme kompozisyonuna etkileri ortaya konulmuştur. Film stokiometrisini araştırmak üzere gerçekleştirilen EDX analizlerinde, belirli parametreler optimize edildiğinde filmlerdeki kükürt kaybının telafi edilebildiği ve istenilen stokiometride  $Sb_2S_3$  filmlerinin oluşturulabildiği görülmüştür.

iii) Bu tez çalışması kapsamında gerçekleştirilen yapısal analizler sonucunda ısıtma buharlaştırma yöntemiyle öncül kaplama olarak elde edilen  $Sb_2S_3$  filmlerinin amorf yapıda

oluştugu, daha sonra en az 200°C ve üzerinde uygulanan ısı işlemlerle filmlerin polikristal yapı sergilediği görülmüştür. Tez kapsamında optimizasyonu çalışılan ısı işlem sıcaklığı, atmosferi ve gaz akış hızı parametrelerinin filmlerin büyüme yönü ve pik şiddetleri üzerinde önemli bir etkisi olduğu belirlenmiştir. Bunlara ek olarak çalışılan parametrelerle üretilen tüm filmlerin ikincil bir faz veya oksitlenme olmadan ortorombik yapıda üretilebildiği görülmüştür.

iv)  $Sb_2S_3$  filmleri ile ilgili olarak vurgulanan bir diğer problem de bu filmlerde görülen optik bant aralığı değerinin güneş hücresi uygulamaları için gerekli olan değerlerden yüksek olmasıdır. Bu çalışmada öncül kaplama sonrası farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısı işlemlerle optik bant aralığı değerlerinin 1,72 eV'a kadar düşürülebildiği görülmüştür.

v) Literatürde  $Sb_2S_3$  filmleri üzerine yapılan çalışmalarda elektriksel özellikler kısmen incelenmiş, elektriksel özelliklerin sistematik olarak bir incelemesi yapılmamıştır. Bu çalışmada farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında gerçekleştirilen ısı işlemlerin  $Sb_2S_3$  filmlerinin elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi araştırılmış ve akım-voltaj karakteristikleri ile değerlendirilmiştir. Yapılan değerlendirmeler sonucunda  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüksek elektriksel özdirenç problemine ısı işlem yolu ile tatmin edici bir çözüm bulunamamıştır. Ancak, borosilikat hücre içinde gerçekleştirilen işlemlerle bu filmlerin elektriksel özdirenç değerlerinin ~10 kat azaltılabileceği ve buna ek olarak yüksek gaz akışında çalışılması durumunda elektriksel özdirenç değerlerinde değişiklik yaratılabileceği sonucuna ulaşılmıştır.

## 5.5. Öneriler

Kamara tip fırına yerleştirilen borosilikat hücre içerisinde, S atmosferinde farklı sıcaklıklarda tavlansarak elde edilen birinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri içerisinde, 300°C sıcaklıkta yapılan ısı işlemle elde edilen P1-300S kodlu filmin fiziksel özellikler bakımından öne çıktığı söylenebilir. Pik şiddeti, kristallenme seviyesi ve kristalcik boyutu gibi yapısal parametrelerin diğer filmlere kıyasla bu filmde oldukça yüksek olduğu değerlendirilmiştir. Özellikle yüzey özellikleri bakımından değerlendirildiğinde, 300°C'de uygulanan ısı tavlama işlemi etkisiyle  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey morfolojilerinde gözlenen değişim dikkat

çekicidir. Bu sıcaklık değerinde  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüzey morfolojisinin iğne tipi yapıdan küresel parçacık oluşumuna doğru evrildiği ve homojen bir parçacık dağılımı sergilemesine neden olduğu tespit edilmiştir. Daha yüksek sıcaklıkta yapılan ısı tavlama işleminde yüzey morfolojisinin bozulduğu belirlenmiştir.  $400^\circ C$  sıcaklıkta tavlanaarak elde edilen P1-400S kodlu  $Sb_2S_3$  filminin yüzey morfolojisindeki bozulmalar ve  $500^\circ C$ 'de yapılan ısı tavlama işleminin film yapısını bozması nedeniyle,  $400^\circ C$  ve üzerindeki sıcaklıklarda yapılacak ısı işlemlerin  $Sb_2S_3$  filmlerinin üretimi için uygun olmadığı değerlendirilmektedir.

Tüp fırın içerisinde farklı atmosferlerde tavlanan ikinci grup  $Sb_2S_3$  filmleri fiziksel özellikler bakımından değerlendirildiğinde, tavlama atmosferine eklenen kükürt takviyesinin ( $N_2-S$  ve  $Ar-S$ ) tüm fiziksel özellikleri olumsuz yönde etkilediği tespit edilmiştir. Özellikle yapısal ve yüzeysel özellikler bakımından değerlendirildiğinde, en uygun ısı tavlama atmosferinin  $Ar$  ortamı olduğu söylenebilir. Bu tez çalışmasında vakum ortamında yapılan çalışmalara ağırlık verilmemiştir. Ancak yapılan ön çalışmalarda vakum ortamının özellikle morfoloji üzerinde önemli bir etkisi olduğu ortaya konulmuştur. Bu nedenle gelecekteki çalışmalarda bahsedilen fiziksel özelliklerin iyileştirilmesi adına vakum ortamında gerçekleştirilecek tavlama işlemleri alternatif çözümler sunabilir.

Tüp fırın içerisinde farklı gaz akış hızlarında elde edilen filmler değerlendirildiğinde ise gaz akış hızının  $200\text{ sccm}$ 'nin altında kaldığı durumlarda filmlerin stokiometrisinin bozulduğu ve kükürt kaybı yaşandığı görülmüştür. Bu tez çalışması sonrasında daha yüksek gaz akış hızlarında yapılacak ısı işlemler kükürt kaybı problemine bir çözüm olarak önerilebilir. Ancak farklı gaz akış hızlarında yapılan ısı tavlama işleminin optik bant aralığı ve optik özellikler üzerinde önemli bir etkisinin olmadığı değerlendirilmektedir.

Yapılan elektriksel analizler sonucunda  $Sb_2S_3$  filmlerinin yüksek elektriksel özdirenç değerinin ısı işlem yolu ile istenen oranda azaltılamayacağı görülmüştür. Elektriksel özdirenç değerlerinin düşürülmesi adına gelecek çalışmalarda yapıdaki kükürt miktarı artırılarak kükürt bakımından zengin  $Sb_2S_3$  filmleri üretilebilir. Bunun dışında sadece ısı işlem sıcaklığı ile elektriksel özdirenç değerlerinin düşürülmesinin zor olması nedeni ile  $Sb_2S_3$  filmlerine yapılacak katkılama işlemleri ile elektriksel özdirenç değerlerinin düşürülebileceği değerlendirilmektedir.

Bu tez çalışmasındaki öncelikli motivasyonumuz, Cd gibi sağlığa zararlı olan, Ga ve In gibi doğada nadir bulunan ve maliyeti yüksek olan elementleri içeren ve ticarileşme limitlerine ulaşmış CIGS<sub>(e)</sub> ve CdTe gibi soğurucu yarıiletken malzemelere alternatif olabilecek bir malzemenin geliştirilmesidir. Bu problemin çözümü için geliştirilen Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> (CZTS) gibi yenilikçi malzemelerden oluşturulan aygıtlarda kaçınılmaz olan ikincil fazlar nedeni ile istenilen verimlilik değerlerine halen ulaşılammış olması, araştırmacıları daha az sayıda element içeren bileşiklere yöneltmiştir.

Bu tez çalışmasında, iki elementten oluşması sebebiyle faz ayrışmalarının oluşma olasılığı düşük olan ve bu nedenle fotovoltaik güneş hücreleri başta olmak üzere birçok teknolojik uygulamada kullanım potansiyeline sahip olan Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi ve optimizasyonu gerçekleştirilmiştir. Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi için öncelikle PVD Handy/2T Dirençli Isıl Buharlaştırma Sistemi ile öncül Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> kaplamaları elde edilmiştir. Daha sonra farklı sıcaklık, atmosfer ve gaz akış hızlarında yapılan ısıl işlemlerle Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin üretimi gerçekleştirilmiştir.

Yapılan çalışmalar sonucunda özellikle enerji uygulamalarında umut vadeden bir malzeme olarak öne çıkan Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> filmlerinin optimizasyonu açısından detaylı analizler gerçekleştirilmiş ve gelecekteki potansiyel araştırmalar için yol gösterici olabileceği düşünülen çıktılar ortaya konulmuştur.

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abd-El-Rahman, K. F., & Darwish, A. A. A. (2011). *Fabrication and electrical characterization of p-Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/n-Si heterojunctions for solar cells application*. *Current Applied Physics*, 11(6), 1265-1268. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.12.006>
- Abraham, P., Shaji, S., Avellaneda, D. A., Aguilar-Martínez, J. A., & Krishnan, B. (2023). *Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: from first principles to in situ crystalline thin film growth by ultrasonic spray pyrolysis*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 156, 107269. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2022.107269>
- Akyüz, İ. (2005). *CdO Filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine Al katkılama ve tavlama işlemlerinin etkileri* [Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. [https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=XohQ0H2mJnBfxLPsY8dG4zRZf0OWXUqERHrfHnCx2MDwgmtahOU\\_wClmgITUbe9](https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=XohQ0H2mJnBfxLPsY8dG4zRZf0OWXUqERHrfHnCx2MDwgmtahOU_wClmgITUbe9)
- Ali, N., Hussain, A., Ahmed, R., Wan Shamsuri, W. N., Shaari, A., Ahmad, N., & Abbas, S. M. (2016). *Antimony sulphide, an absorber layer for solar cell application*. *Applied Physics A*, 122, 1-7. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9542-0>
- Andersson, B. A., Azar, C., Holmberg, J., & Karlsson, S. (1998). *Material constraints for thin-film solar cells*. *Energy*, 23(5), 407-411. [https://doi.org/10.1016/S0360-5442\(97\)00102-3](https://doi.org/10.1016/S0360-5442(97)00102-3)
- Aousgi, F., & Kanzari, M. (2010). *Study of the optical properties of the amorphous Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films*. *Journal of Optoelectronics and Advanced materials*, 12(2), 227-232. <https://joam.inoe.ro/articles/study-of-the-optical-properties-of-the-amorphous-sb2s3-thin-films/fulltext>
- Aousgi, F., & Kanzari, M. (2013). *Structural and optical properties of amorphous Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films deposited by vacuum thermal evaporation method*. *Current Applied Physics*, 13(1), 262-266. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2012.07.020>
- Aousgi, F., Dimassi, W., Bessais, B., & Kanzari, M. (2015). *Effect of substrate temperature on the structural, morphological, and optical properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films*. *Applied Surface Science*, 350, 19-24. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.126>
- Arun, P., & Vedeshwar, A. (1996). *Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films and their potential for photothermal optical recording*. *Journal of applied physics*, 79(8), 4029-4036. <https://doi.org/10.1063/1.361832>
- Atwater, H. A., & Polman, A. (2010). *Plasmonics for improved photovoltaic devices*. *Nature materials*, 9(3), 205-213. <https://doi.org/10.1038/nmat2629>
- Avilez Garcia, R., Avendaño, C. M., Pal, M., Delgado, F. P., & Mathews, N. (2016). *Antimony sulfide (Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) thin films by pulse electrodeposition: Effect of thermal treatment on structural, optical and electrical properties*. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 44, 91-100. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2015.12.018>
- Aydın, R. (2017). *Isıl buharlaştırma yöntemi ile elde edilen CZTS filmlerinin incelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. <https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=RrI-Krk3A-RkF4YfHofukz4c4vtR6fSCErwdfp-jtQbJAEx3X6JNB2mqPYJrdiNm>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Aydoğan, Ş. (2014). *Katthal Fiziği*. Nobel Yayın Dağıtım.
- Aytaç, A., & Malayoğlu, U. (2018). *Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden PVD ve JVD/DVD ince film kaplamaların karşılaştırılması ve DVD kaplama teknolojisinin endüstriyel uygulamaları üzerine kavramsal, akademik ve teorik bir analiz*. Savunma Bilimleri Dergisi, 17(1), 131-164. <https://doi.org/10.17134/khosbd.427054>
- Ben Ameer, S., Duponchel, B., Leroy, G., Maghraoui-Meherzi, H., Amlouk, M., Guermazi, H., & Guermazi, S. (2020). *Impact of substrate nature and film thickness on physical properties of antimony trisulphide ( $Sb_2S_3$ ) thin films for multifunctional device applications*. Superlattices and Microstructures, 142, 106473. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106473>
- Ben Nasr, T., Maghraoui-Meherzi, H., Abdallah, H. B., & Bennaceur, R. (2011). *Electronic structure and optical properties of  $Sb_2S_3$  crystal*. Physica B: Condensed Matter, 406(2), 287-292. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2010.10.070>
- Bindu, P., & Thomas, S. (2014). *Estimation of lattice strain in ZnO nanoparticles: X-ray peak profile analysis*. Journal of Theoretical and Applied Physics, 8, 123-134. <https://doi.org/10.1007/s40094-014-0141-9>
- Blakemore, J. S. (1985). *Solid State Physics*. Cambridge University Press.
- Boughalmi, R., Boukhachem, A., Kahlaoui, M., Maghraoui, H., & Amlouk, M. (2014). *Physical investigations on  $Sb_2S_3$  sprayed thin film for optoelectronic applications*. Materials Science in Semiconductor Processing, 26, 593-602. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2014.05.059>
- Cai, Z., Dai, C.-M., & Chen, S. (2020). *Intrinsic defect limit to the electrical conductivity and a two-step p-type doping strategy for overcoming the efficiency bottleneck of  $Sb_2S_3$ -based solar cells*. Solar RRL, 4(4), 1900503. <https://doi.org/10.1002/solr.201900503>
- Chalapathi, U., Poornaprakash, B., & Park, S. H. (2020). *Influence of post-deposition annealing temperature on the growth of chemically deposited  $Sb_2S_3$  thin films*. Superlattices and Microstructures, 141, 106500. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2020.106500>
- Chen, J., Li, G., Xu, Z., Xu, C., Naveed, F., Liu, B., Zhang, Y., Zhou, R., Chen, C., & Wang, M. (2023). *Recent Advances and Prospects of Solution-Processed Efficient  $Sb_2S_3$  Solar Cells*. Advanced Functional Materials, 2313676. <https://doi.org/10.1002/adfm.202313676>
- Chen, X., Che, B., Zhao, Y., Wang, S., Li, H., Gong, J., Chen, G., Chen, T., Xiao, X., & Li, J. (2023). *Solvent-Assisted Hydrothermal Deposition Approach for Highly-Efficient  $Sb_2(S,Se)_3$  Thin-Film Solar Cells*. Advanced energy materials, 2300391. <https://doi.org/10.1002/aenm.202300391>
- Chen, X., Li, Z., Zhu, H., Wang, Y., Liang, B., Chen, J., Xu, Y., & Mai, Y. (2017). *CdS/ $Sb_2S_3$  heterojunction thin film solar cells with a thermally evaporated absorber*. Journal of Materials Chemistry C, 5(36), 9421-9428. <https://doi.org/10.1039/C7TC02460F>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Chen, Z., & Chen, G. (2020). *The effect of absorber thickness on the planar Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film solar cell: Trade-off between light absorption and charge separation*. Solar energy, 201, 323-329. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2020.02.074>
- Choi, Y. C., Lee, D. U., Noh, J. H., Kim, E. K., & Seok, S. I. (2014). *Highly improved Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy*. Advanced Functional Materials, 24(23), 3587-3592. <https://doi.org/10.1002/adfm.201304238>
- Chopra, L., & Kaur, I. (1983). *Thin film device applications*. (1st ed.). Plenum Press.
- Cullity, B. D. (1978). *Elements of X-ray diffraction* (2nd ed.). Addison Wesley Publishing.
- Darga, A., Mencaraglia, D., Longeaud, C., Savenije, T. J., O'Regan, B., Bourdais, S., Muto, T., Delatouche, B., & Dennler, G. (2013). *On charge carrier recombination in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> and its implication for the performance of solar cells*. The Journal of Physical Chemistry C, 117(40), 20525-20530. <https://doi.org/10.1021/jp4072394>
- Durlu, T. N. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş*. Bilim Yayınları.
- Eensalu, J. S., Katerski, A., Kärber, E., Acik, I. O., Mere, A., & Krunks, M. (2019). *Uniform Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> optical coatings by chemical spray method*. Beilstein journal of nanotechnology, 10(1), 198-210. <https://doi.org/10.3762/bjnano.10.18>
- Eensalu, J. S., Tonsuaadu, K., Acik, I. O., & Krunks, M. (2022). *Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by ultrasonic spray pyrolysis of antimony ethyl xanthate*. Materials Science in Semiconductor Processing, 137, 106209. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2021.106209>
- El Zawawi, I. K., Abdel-Moez, A., Terra, F. S., & Mounir, M. (1998). *Substrate temperature effect on the optical and electrical properties of antimony trisulfide thin films*. Thin Solid Films, 324(1-2), 300-304. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(98\)00350-2](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(98)00350-2)
- El-Shazly, A. A., Seyam, M. A. M., El-Samanoudy, M. M., Ammar, A. H., & Assim, E. M. (2002). *The effect of deposition rate and heat treatment on conduction and charge carrier transport mechanisms in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films*. Applied Surface Science, 189(1-2), 129-137. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00015-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00015-6)
- Emsley, J. (2011). *Nature's building blocks: an AZ guide to the elements*. Oxford University Press.
- Escorcia-García, J., Becerra, D., Nair, M. T. S., & Nair, P. K. (2014). *Heterojunction CdS/Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells using antimony sulfide thin films prepared by thermal evaporation*. Thin Solid Films, 569, 28-34. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.08.024>
- Essick, J. M., & Mather, R. T. (1993). *Characterization of a bulk semiconductor's band gap via a near-absorption edge optical transmission experiment*. American Journal of Physics.
- Gao, C., Huang, J., Li, H., Sun, K., Lai, Y., Jia, M., Jiang, L., & Liu, F. (2019). *Fabrication of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by sputtering and post-annealing for solar cells*. Ceramics International, 45(3), 3044-3051. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.155>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Gardiner, D. J., & Graves, P. R. (1989). *Practical Raman Spectroscopy*. Springer. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-642-74040-4>
- Gatzen, H. H., Saile, V., & Leuthold, J. (2015). *Deposition Technologies*. In *Micro and Nano Fabrication: Tools and Processes*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-44395-8>
- George, J., & Radhakrishnan, M. K. (1980). *Electrical behaviour of metal contacts to Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*. International Journal of Electronics Theoretical and Experimental, 49(5), 397-405. <https://doi.org/10.1080/00207218008901193>
- Gholizadeh, A. (2017). *A comparative study of physical properties in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles prepared by coprecipitation and citrate methods*. Journal of the american ceramic society, 100(8), 3577-3588. <https://doi.org/10.1111/jace.14896>
- Green, M. A. (2006). *Consolidation of thin-film photovoltaic technology: the coming decade of opportunity*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 14(5), 383-392. <https://doi.org/10.1002/pip.702>
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., & Warta, W. (2010). *Solar cell efficiency tables (version 37)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 19(1), 84-92. <https://doi.org/10.1002/pip.1088>
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2016). *Solar cell efficiency tables (version 48)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 24(7), 905-913. <https://doi.org/10.1002/pip.2788>
- Hadia, N. M. A., Mohamed, W. S., & Abd El-sadek, M. S. (2019). *Simultaneous synthesis of various Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructures by vapor transport technique*. Materials Chemistry and Physics, 235, 121750. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121750>
- Han, D., Du, M. H., Dai, C. M., Sun, D., & Chen, S. (2017). *Influence of defects and dopants on the photovoltaic performance of Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: first-principles insights*. Journal of Materials Chemistry A, 5(13), 6200-6210. <https://doi.org/10.1039/C6TA10377D>
- Han, J., Wang, S., Yang, J., Guo, S., Cao, Q., Tang, H., Pu, X., Gao, B., & Li, X. (2019). *Solution-processed Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> planar thin film solar cells with a conversion efficiency of 6.9% at an open circuit voltage of 0.7 V achieved via surface passivation by a SbCl<sub>3</sub> interface layer*. ACS applied materials & interfaces, 12(4), 4970-4979. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b15148>
- Heryanto, H., Abdullah, B., & Tahir, D. (2018). *Analysis of structural properties of X-ray diffraction for composite copper-activated carbon by modified Williamson-Hall and size-strain plotting methods* Journal of Physics Conference Series: 3rd Padjadjaran International Physics Symposium, Bandung Indonesia. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1080/1/012007>
- Hofmann, W. (1933). *Die struktur der minerale der antimonitgruppe*. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 86(1-6), 225-245. <https://doi.org/10.1524/zkri.1933.86.1.225>
- Horoz, S., Hüsni, K., & Şahin, Ö. (2017). *Investigation of structural, optical and photovoltaic properties of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films*. Cumhuriyet Science Journal, 38(3), 588-593. <https://doi.org/10.17776/cs.j.340520>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Huang, M., Xu, P., Han, D., Tang, J., & Chen, S. (2019). *Complicated and unconventional defect properties of the quasi-one-dimensional photovoltaic semiconductor  $Sb_2Se_3$* . *ACS applied materials & interfaces*, 11(17), 15564-15572. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01220>
- Ibanez, J., Sans, J. A., Popescu, C., López-Vidrier, J., Elvira-Betanzos, J., Cuenca-Gotor, V. P., Gomis, O., Manjón, F., Rodríguez-Hernández, P., & Muñoz, A. (2016). *Structural, vibrational, and electronic study of  $Sb_2S_3$  at high pressure*. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19), 10547-10558. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b01276>
- Ilyas, S., Abdullah, B., & Tahir, D. (2019). *X-ray diffraction analysis of nanocomposite  $Fe_3O_4$ /activated carbon by Williamson–Hall and size-strain plot methods*. *Nano-Structures & Nano-Objects*, 20, 100396. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100396>
- Jin, X., Fang, Y., Salim, T., Feng, M., Hadke, S., Leow, S. W., Sum, T. C., & Wong, L. H. (2020). *In situ growth of  $[hk1]$ -oriented  $Sb_2S_3$  for solution-processed planar heterojunction solar cell with 6.4% efficiency*. *Advanced Functional Materials*, 30(35), 2002887. <https://doi.org/10.1002/adfm.202002887>
- Jo, Y. H., Mohanty, B. C., Yeon, D. H., Lee, S. M., & Cho, Y. S. (2015). *Single elementary target-sputtered  $Cu_2ZnSnSe_4$  thin film solar cells*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 132, 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.043>
- Joseph, B., Gopchandran, K. G., Thomas, P. V., Koshy, P., & Vaidyan, V. K. (1999). *A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties*. *Materials Chemistry and Physics*, 58(1), 71-77. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(98\)00257-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(98)00257-0)
- Kaelble, E. F. (1967). *Handbook of X-rays: for diffraction, emission, absorption, and microscopy*. McGraw-Hill.
- Kharbish, S., Libowitzky, E., & Beran, A. (2009). *Raman spectra of isolated and interconnected pyramidal  $XS_3$  groups ( $X=Sb, Bi$ ) in stibnite, bismuthinite, kermesite, stephanite and bournonite*. *European Journal of Mineralogy*, 21(2), 325-333. <https://doi.org/10.1127/0935-1221/2009/0021-1914>
- Kim, D.-H., Lee, S. J., Park, M. S., Kang, J. K., Heo, J. H., Im, S. H., & Sung, S.-J. (2014). *Highly reproducible planar  $Sb_2S_3$ -sensitized solar cells based on atomic layer deposition*. *Nanoscale*, 6(23), 14549-14554. <https://doi.org/10.1039/C4NR04148H>
- Kittel, C. (1996). *Katıhal Fiziğine Giriş* (B. Karaoğlu, Çeviri.). Güven Yayınları.
- Koç, H., Mamedov, A. M., Deligoz, E., & Ozisik, H. (2012). *First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of  $Sb_2S_3$  and  $Sb_2Se_3$  compounds*. *Solid State Sciences*, 14(8), 1211-1220. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2012.06.003>
- Kondrotas, R., Chen, C., & Tang, J. (2018).  *$Sb_2S_3$  solar cells*. *Joule*, 2(5), 857-878. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.003>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Krishnan, B., Shaji, S., & Ernesto Ornelas, R. (2015). *Progress in development of copper antimony sulfide thin films as an alternative material for solar energy harvesting*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 26, 4770-4781. <https://doi.org/10.1007/s10854-015-3092-2>
- Kroon, J. M., Bakker, N. J., Smit, H. J. P., Liska, P., Thampi, K. R., Wang, P., Zakeeruddin, S. M., Grätzel, M., Hinsch, A., Hore, S., Würfel, U., Sastrawan, R., Durrant, J. R., Palomares, E., Pettersson, H., Gruszecki, T., Walter, J., Skupien, K., & Tulloch, G. E. (2007). *Nanocrystalline dye-sensitized solar cells having maximum performance*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 15(1), 1-18. <https://doi.org/10.1002/pip.707>
- Lan, C., Luo, J., Lan, H., Fan, B., Peng, H., Zhao, J., Sun, H., Zheng, Z., Liang, G., & Fan, P. (2018). *Enhanced charge extraction of Li-doped TiO<sub>2</sub> for efficient thermal-evaporated Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film solar cells*. Materials, 11(3), 355. <https://doi.org/10.3390/ma11030355>
- Lian, W., Jiang, C., Yin, Y., Tang, R., Li, G., Zhang, L., Che, B., & Chen, T. (2021). *Revealing composition and structure dependent deep-level defect in antimony trisulfide photovoltaics*. Nature communications, 12(1), 3260. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23592-0>
- Liu, Y., Chua, K. T. E., Sum, T. C., & Gan, C. K. (2014). *First-principles study of the lattice dynamics of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>*. Physical Chemistry Chemical Physics, 16(1), 345-350. <https://doi.org/10.1039/C3CP53879F>
- Lokhande, C. D. (1991). *Chemical deposition of metal chalcogenide thin films*. Materials Chemistry and Physics, 27(1), 1-43. [https://doi.org/10.1016/0254-0584\(91\)90158-Q](https://doi.org/10.1016/0254-0584(91)90158-Q)
- Long, D. A. (1977). *Raman spectroscopy*. McGraw-Hill.
- Luo, J., Xiong, W., Liang, G., Liu, Y., Yang, H., Zheng, Z., Zhang, X., Fan, P., & Chen, S. (2020). *Fabrication of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films by magnetron sputtering and post-sulfurization/selenization for substrate structured solar cells*. Journal of Alloys and Compounds, 826, 154235. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154235>
- Mattox, D. M. (2003). *The Foundations of Vacuum coating technology*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-10329-6>
- Medles, M., Benramdane, N., Bouzidi, A., Sahraoui, K., Miloua, R., Desfeux, R., & Mathieu, C. (2014). *Raman and optical studies of spray pyrolysed Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films*. Journal of Optoelectronics and Advanced materials, 16(5), 726-731.
- Montes, M. I. M., Montiel-González, Z., Paraguay-Delgado, F., Mathews, N. R., & Mathew, X. (2016). *Structural, morphological and spectroscopic ellipsometry studies on sputter deposited Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 27, 9710-9719. <https://doi.org/10.1007/s10854-016-5033-0>
- Moon, D. G., Rehan, S., Yeon, D. H., Lee, S. M., Park, S. J., Ahn, S., & Cho, Y. S. (2019). *A review on binary metal sulfide heterojunction solar cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 200, 109963. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.109963>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Myagmarsereejid, P., Ingram, M., Batmunkh, M., & Zhong, Y. L. (2021). *Doping strategies in  $Sb_2S_3$  thin films for solar cells*. *Small*, 17(39), 2100241. <https://doi.org/10.1002/sml.202100241>
- Nag, B. R. (1980). *Electron transport in compound semiconductors*. Springer.
- Nakamoto, K. (2009). *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry* (4th ed.). John Wiley & Sons.
- NREL National Renewable Energy Laboratory, (2023) *Best Research-Cell Efficiency Chart*. Erişim: <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>, Erişim tarihi: 27.08.2023.
- Pan, G., Wang, D., Gao, S., Gao, P., Sun, Q., Liu, X., Zhou, Z., Sun, Y., & Zhang, Y. (2019). *Substrate structured  $Sb_2S_3$  thin film solar cells fabricated by rapid thermal evaporation method*. *Solar energy*, 182, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2019.02.014>
- Pankove, J. I. (1971). *Optical process in semiconductors*. Prentice-Hall.
- Paraguay, D. F., Estrada, W. L., Acosta, D. R. N., Andrade, E., & Miki-Yoshida, M. (1999). *Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis*. *Thin Solid Films*, 350(1-2), 192-202. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00050-4](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00050-4)
- Pawar, P. S., Nandi, R., Neerugatti, K. E., Cho, J. Y., & Heo, J. (2022). *Hydrothermal growth of  $Sb_2S_3$  thin films on molybdenum for solar cell applications: Effect of post-deposition annealing*. *Journal of Alloys and Compounds*, 898, 162891. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162891>
- Prall, H. J. (2005). *Tandem Solar Cells* [Master dissertation, Johannes Kepler University Linz Institute for Organic Solar Cells, Austria]. [https://www.jku.at/fileadmin/gruppen/166/Publikationen/Thesis/Prall\\_Diplom.pdf](https://www.jku.at/fileadmin/gruppen/166/Publikationen/Thesis/Prall_Diplom.pdf)
- Qiao, S., Liu, J., Li, Z. Q., Wang, S. F., & Fu, G. S. (2017).  *$Sb_2S_3$  thickness-dependent lateral photovoltaic effect and time response observed in glass/FTO/CdS/ $Sb_2S_3$ /Au structure*. *Optics express*, 25(16), 19583-19594. <https://doi.org/10.1364/OE.25.019583>
- Rajpure, K. Y., & Bhosale, C. H. (2000). *Effect of composition on the structural, optical and electrical properties of sprayed  $Sb_2S_3$  thin films prepared from non-aqueous medium*. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 61(4), 561-568. [https://doi.org/10.1016/S0022-3697\(99\)00240-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(99)00240-1)
- Rodriguez, M. C., Martinez, H., Pena, Y., Flores, O., Esparza-Ponce, H. E., Sanchez-Juarez, A., Campos-Alvarez, J., & Reyes, P. (2010). *A comparative study of the physical properties of  $Sb_2S_3$  thin films treated with  $N_2$  AC plasma and thermal annealing in  $N_2$* . *Applied Surface Science*, 256(8), 2428-2433. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.10.081>
- Rühle, S. (2016). *Tabulated values of the Shockley–Queisser limit for single junction solar cells*. *Solar energy*, 130, 139-147. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2016.02.015>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Sankapal, B. R., Mane, R. S., & Lokhande, C. D. (1999). *Preparation and characterization of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films using a successive ionic layer adsorption and reaction (SILAR) method.* Journal of materials science letters, 18(18), 1453-1456. <https://doi.org/10.1023/A:1006613510968>
- Savado, O., & Mandal, K. C. (1992). *Studies on new chemically deposited photoconducting antimony trisulphide thin films.* Solar Energy Materials and Solar Cells, 26(1-2), 117-136. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(92\)90131-8](https://doi.org/10.1016/0927-0248(92)90131-8)
- Savado, O., & Mandal, K. C. (1993). *Low-cost technique for preparing n- Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/p-Si heterojunction solar cells.* Applied physics letters, 63(2), 228-230. <https://doi.org/10.1063/1.110349>
- Savado, O., & Mandal, K. C. (1994). *Low Cost Schottky Barrier Solar Cells Fabricated on CdSe and Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Films Chemically Deposited with Silicotungstic Acid.* Journal of The Electrochemical Society, 141(10), 2871. <https://doi.org/10.1149/1.2059248>
- Savory, N. C., & Scanlon, O. D. (2019). *The complex defect chemistry of antimony selenide.* Journal of Materials Chemistry A, 7(17), 10739-10744. <https://doi.org/10.1039/C9TA02022E>
- Schroder, D. K. (2006). *Semiconductor material and device characterization* (3rd ed.). John Wiley & Sons IEEE Press.
- Shah, U. A., Chen, S., Khalaf, G. M. G., Jin, Z., & Song, H. (2021). *Wide bandgap Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells.* Advanced Functional Materials, 31(27), 2100265. <https://doi.org/10.1002/adfm.202100265>
- Sharma, R., Yadav, A., Arora, S., & Kishore, N. (2021). *To study the structural properties of cobalt doped tin oxide nanostructured by using Williamson-Hall and size-strain plot methodology.* Materials today: PROCEEDINGS, 44, 4651-4656. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.927>
- Shockley, W., & Queisser, H. (1961). *Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells.* In *Renewable Energy* (1st ed.). Routledge.
- Sorb, Y. A., Rajaji, V., Malavi, P. S., Subbarao, U., Halappa, P., Peter, S. C., Karmakar, S., & Narayana, C. (2015). *Pressure-induced electronic topological transition in Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>.* Journal of Physics: Condensed Matter, 28(1), 015602. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/1/015602>
- Sotelo, M. R. G., Sanchez, T., Mathews, N., & Mathew, X. (2017). *Vacuum coated Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: thermal treatment and the evolution of its physical properties.* Materials Research Bulletin, 90, 285-294. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.013>
- Söyleyici, M. (2011). *Ir Katkılı ZnO Filmlerinin Üretilmesi ve Bazı Fiziksel Özelliklerinin İncelenmesi* [Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü]. YÖK Ulusal Tez Merkezi. [https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=zD1B0cW7zVr3VcnZjitVXkEVhQdkqRXxe0t\\_hV9tZbji86zznN7Mbv1o6xXXtfo3](https://tez.yok.gov.tr/UlusalTezMerkezi/TezGoster?key=zD1B0cW7zVr3VcnZjitVXkEVhQdkqRXxe0t_hV9tZbji86zznN7Mbv1o6xXXtfo3)
- Su, C. Y., Yen Chiu, C., & Ting, J.-M. (2015). *Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> absorption layers with controlled phase purity.* Scientific reports-Nature, 5(1), 9291. <https://doi.org/10.1038/srep09291>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Suryawanshi, M. P., Agawane, G. L., Bhosale, S. M., Shin, S. W., Patil, P. S., Kim, J. H., & Moholkar, A. V. (2013). *CZTS based thin film solar cells: a status review*. *Materials Technology*, 28(1-2), 98-109. <https://doi.org/10.1179/1753555712Y.0000000038>
- Tajima, S., Itoh, T., Hazama, H., Ohishi, K., & Asahi, R. (2015). *Improvement of the open-circuit voltage of  $Cu_2ZnSnS_4$  solar cells using a two-layer structure*. *Applied Physics Express*, 8(8), 082302. <https://doi.org/10.7567/APEX.8.082302>
- Tarımcı, Ç., & Sarı, H. (2006). *Vakum tekniği*. Seçkin Kitabevi.
- Tigau, N. (2008). *Influence of temperature on the microcrystalline structure of thermally evaporated  $Sb_2S_3$  thin films*. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 43(9), 964-969. <https://doi.org/10.1002/crat.200811139>
- Tigau, N., & Condurache-Bota, S. (2014). *Effect of thermal annealing in vacuum on the structural and optical properties of  $Sb_2S_3$  thin films*. 2014 International Semiconductor Conference (CAS), IEEE. <https://doi.org/10.1109/SMICND.2014.6966395>
- Tigau, N., Gheorghies, C., Rusu, G. I., & Condurache-Bota, S. (2005). *The influence of the post-deposition treatment on some physical properties of  $Sb_2S_3$  thin films*. *Journal of non-crystalline solids*, 351(12-13), 987-992. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2004.12.014>
- Tylenda, C. A., Sullivan, D. W. Jr., & Fowler, B. A. (2015). *Handbook on the Toxicology of Metals Chapter 27 Antimony*. Academic Press, 2, 565-579. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59453-2.00027-5>
- Vasekar, P. S., & Dhakal, T. P. (2013). *Thin film solar cells using earth-abundant materials*. INTECH Open Access Publisher. <https://doi.org/10.5772/51734>
- Vigil, O., Vaillant, L., Cruz, F., Santana, G., Acevedo, A. M., & Puente, G. C. (2000). *Spray pyrolysis deposition of cadmium-zinc oxide thin films*. *Thin Solid Films*, 361-362, 53-55. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)01061-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)01061-5)
- Vijayalakshmi, R. V., Selvarani, S., Praveen, K., P, Rajakumar, P., & Ravichandran, K. (2018). *Investigations on structural and optical properties of chalcone dendrimer in  $Ag@TiO_2$  core-shell nanoparticles*. *Applied Physics A*, 124, 1-11. <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2177-1>
- Wang, R., Wang, Y., Pan, Y., Qin, D., Weng, G., Hu, X., Tao, J., Luo, X., Chen, S., & Zhu, Z. (2021). *Improving the performance of  $Sb_2S_3$  thin-film solar cells by optimization of VTD source-substrate proximity*. *Solar energy*, 220, 942-948. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.03.052>
- Wang, W., Winkler, M. T., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K., Zhu, Y., & Mitzi, D. B. (2014). *Device characteristics of CZTSSe thin-film solar cells with 12.6% efficiency*. *Advanced energy materials*, 4(7), 1301465. <https://doi.org/10.1002/aenm.201301465>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Wang, Z., Chen, G. J., Tang, R., Su, Z. H., Duan, C. Y., Chen, S. M., Sun, Y. L., Chen, S., & Liang, G. X. (2024). *Self-assembled growth of quasi-vertically oriented Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films for substrate structured solar cells*. *Ceramics International*, 50(3), 4729-4736. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.11.217>
- Woo, K., Kim, Y., Yang, W., Kim, K., Kim, I., Oh, Y., Kim, J. Y., & Moon, J. (2013). *Band-gap-graded Cu<sub>2</sub>ZnSn(S<sub>1-x</sub>Se<sub>x</sub>)<sub>4</sub> solar cells fabricated by an ethanol-based, particulate precursor ink route*. *Scientific reports-Nature*, 3(1), 3069. <https://doi.org/10.1038/srep03069>
- Wu, D., Wu, Y., Wang, Y., Lv, K., & Shi, C. (2021). *A facile two-step preparation of compact and crystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin film for efficient solar cells*. *Current Applied Physics*, 29, 5-8. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2021.05.013>
- Xiao, Y., Wang, H., & Kuang, H. (2020). *Numerical simulation and performance optimization of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cell with a hole transport layer*. *Optical Materials*, 108, 110414. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110414>
- Yang, B., Wang, L., Han, J., Zhou, Y., Song, H., Chen, S., Zhong, J., Lv, L., Niu, D., & Tang, J. (2014). *CuSbS<sub>2</sub> as a promising earth-abundant photovoltaic absorber material: a combined theoretical and experimental study*. *Chemistry of Materials*, 26(10), 3135-3143. <https://doi.org/10.1021/cm500516v>
- Yang, H., Boulet, P., & Record, M. C. (2020). *Thermoelectric properties of Sb-S system compounds from DFT calculations*. *Materials*, 13(21), 4707. <https://doi.org/10.3390/ma13214707>
- Yang, Y., Shi, C., Lv, K., Wang, Q., Guo, F., & Chen, W. (2021). *The low-temperature preparation for crystalline Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films and photovoltaic performance of the corresponding solar cells*. *Solar energy*, 217, 25-28. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.01.061>
- Yin, L., Cheng, G., Feng, Y., Li, Z., Yang, C., & Xiao, X. (2015). *Limitation factors for the performance of kesterite Cu<sub>2</sub>ZnSnS<sub>4</sub> thin film solar cells studied by defect characterization*. *Rsc Advances*, 5(50), 40369-40374. <https://doi.org/10.1039/C5RA00069F>
- Yin, Y., Wu, C., Tang, R., Jiang, C., Jiang, G., Liu, W., Chen, T., & Zhu, C. (2019). *Composition engineering of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film enabling high performance solar cells*. *Science bulletin*, 64(2), 136-141. <https://doi.org/10.1016/j.scib.2018.12.013>
- Yogamalar, R., Srinivasan, R., Vinu, A., Ariga, K., & Bose, A. C. (2009). *X-ray peak broadening analysis in ZnO nanoparticles*. *Solid State Communications*, 149(43-44), 1919-1923. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2009.07.043>
- Yuan, S., Deng, H., Dong, D., Yang, X., Qiao, K., Hu, C., Song, H., Song, H., He, Z., & Tang, J. (2016). *Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 887-893. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2016.07.050>
- Yuan, S., Deng, H., Yang, X., Hu, C., Khan, J., Ye, W., Tang, J., & Song, H. (2017). *Postsurface selenization for high performance Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> planar thin film solar cells*. *Acs Photonics*, 4(11), 2862-2870. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00858>

## KAYNAKLAR DİZİNİ

- Zak, A. K., Majid, W. H. A., Abrishami, M. E., & Yousefi, R. (2011). *X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods*. *Solid State Sciences*, 13(1), 251-256. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024>
- Zaki, S. A., Abd-Elrahman, M. I., & Abu-Sehly, A. A. (2021). *Optical and electrical properties of amorphous Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films: Effect of the film thickness*. *Journal of non-crystalline solids*, 552, 120318. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2020.120318>
- Zhang, H., Hu, C., Ding, Y., & Lin, Y. (2015). *Synthesis of 1D Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> nanostructures and its application in visible-light-driven photodegradation for MO*. *Journal of Alloys and Compounds*, 625, 90-94. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.11.052>
- Zhang, L., Zhuang, D., Zhao, M., Gong, Q., Guo, L., Ouyang, L., Sun, R., Wei, Y., Lyu, X., & Peng, X. (2017). *Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> thin films prepared by vulcanizing evaporated metallic precursors*. *Materials Letters*, 208, 58-61. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.040>
- Zhao, R., Yang, X., Shi, H., & Du, M.-H. (2021). *Intrinsic and complex defect engineering of quasi-one-dimensional ribbons Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> for photovoltaics performance*. *Physical Review Materials*, 5(5), 054605. <https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.5.054605>
- Zheng, Q., Wang, C., Ma, G., Jin, M., Cheng, S., Lai, Y., & Yu, J. (2019). *Annealing temperature impact on Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> solar cells prepared by spin-coating method*. *Materials Letters*, 243, 104-107. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.02.033>
- Zhu, L., Chen, J., Liu, R., Dong, C., Yang, S., Chen, T., Chen, C., Qiao, Q., & Wang, M. (2021). *Solution-Processed Compact Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Thin Films by a Facile One-Step Deposition Method for Efficient Solar Cells*. *Solar RRL*, 5(11), 2100666. <https://doi.org/10.1002/solr.202100666>
- Zhu, L., Liu, R., Wan, Z., Cao, W., Dong, C., Wang, Y., Chen, C., Chen, J., Naveed, F., Kuang, J., Lei, L., Cheng, L., & Wang, M. (2023). *Parallel Planar Heterojunction Strategy Enables Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Solar Cells with Efficiency Exceeding 8%*. *Angewandte Chemie*, 135(50), e202312951. <https://doi.org/10.1002/ange.202312951>