

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNYUM VE CAM TABANLAR ÜZERİNE
CIGS(CU-IN-GA-SE) GÜNEŞ HÜCRESİ ABSORBANS
TABAKASININ (P TABAKASI) SOLVOTERMAL VE ELEKTRO
KAPLAMA YÖNTEMLERİYLE SENTEZLENMESİ

PINAR YILMAZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

GEBZE
2019

T.C.
GEBZE TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

ALUMİNYUM VE CAM TABANLAR ÜZERİNE
CIGS(CU-IN-GA-SE) GÜNEŞ HÜCRESİ ABSORBANS
TABAKASININ (P TABAKASI) SOLVOTERMAL VE
ELEKTRO KAPLAMA YÖNTEMLERİYLE
SENTEZLENMESİ

PINAR YILMAZ
DOKTORA TEZİ
MALZEME BİLİMİ VE MÜHENDİSLİĞİ

DANIŞMAN
PROF. DR. ALİ ATA
II.DANIŞMAN
DR. ÖĞR. ÜYESİ ALİ MURAT SOYDAN

GEBZE

2019

T.R.

GEBZE TECHNICAL UNIVERSITY

GRADUATE SCHOOL OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

**SYNTHESIS OF ABSORBANCE LAYER OF CIGS(CU-
IN-GA-SE)SOLAR CELL (P LAYER) ON ALUMINUM
AND GLASS BASES WITH SOLVOTHERMAL AND
ELECTRO COATING METHODS**

PINAR YILMAZ

**A THESIS SUBMITTED FOR THE DEGREE OF DOCTOR OF
PHILOSOPHY**

DEPARTMENT OF MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING

SUPERVISOR

PROF. DR. ALİ ATA

II. SUPERVISOR

DR. ALİ MURAT SOYDAN

GEBZE

2019



GTU Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun 19/06/2019 tarih ve 2019/27 sayılı kararıyla oluşturulan jüri tarafından 05/07/2019 tarihinde tez savunma sınavı yapılan PINAR YILMAZ'ın tez çalışması Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında DOKTORA tezi olarak kabul edilmiştir.

JÜRİ

ÜYE

(TEZ DANIŞMANI)

:Prof. Dr. Ali ATA

ÜYE :

Prof. Dr. Osman ÖZTÜRK

ÜYE :

Doç. Dr. Bahadır TUNABOYLU

ÜYE :

Dr. Işıl ULUSOY

ÜYE :

Prof. Dr. İsmail KOYUNCU

ONAY

Gebze Teknik Üniversitesi..... Enstitüsü Yönetim Kurulu'nun
...../...../..... tarih ve/..... sayılı kararı.

ÖZET

Fotovoltaik birçok yenilenebilir enerji kaynağı arasında oldukça umut verici olmaktadır. Güneş hücreleri ekonomik açıdan karlıdır. Son on yıldır Arge merkezleri maliyeti düşürmek için yeni proses ve teknolojiler geliştirmeye odaklanmıştır. Esnek Cu(InGa)Se_2 (CIGS) güneş hücreleri, düşük maliyet, yüksek verim dönüşümü ve birçok uygulama imkanı cazip gelmektedir.

Tez çalışmasında güneş pilinin en kompleks ve önemli parçasının alüminyum gibi esnek altlık üzerine CIGS/CIS nano tozları veya tabakasını, basit ve vakumsuz yöntemler olan solvotermal ve elektro depolama yöntemleri kullanılmıştır. Özellikle solvotermal metod CIGS/CIS nano tozunu sentezlemek için tercih edilmiştir. Bu metod, düşük maliyetli, kolay, tek adımda ve üretim boyutu büyütülebilmektedir. Elektro depolama yöntemi ise, CIGS/CIS tabakası oluşturmak için kullanılmaktadır.

Çalışmamda CIGS/CIS sentezlemekte kullandığım asıl metod solvotermal metoddur. 8 farklı kompleksleştirici solvent kullanılarak tek adımda saf CIGS/CIS nano tozu sentezlemek için kullanılmıştır. Kompleksleştirici solventler, EDTA(etilen daimin tetraklorik asit), CA(sitrik asit), DO(Dodesil sodyum Sülfat), EDA(etilen daimin), TEA(trietanol amin), PEA(Polieteramin), OLE(Oleik asit), OLA(Oleyamin). En iyi sonuçlar TEA ve OLA'dan elde edilmiştir. TEA ve OLA arasında en iyi sonuç TEA'dır. Çünkü TEA düşük maliyetli bir solventtir ve reaksiyon sırasında çok düşük miktarda kullanılmaktadır. Sonuç olarak, bu tezde düşük maliyetle, basit, tek adımlı solvotermal metod ile ticarileşebilecek bir ürün sentezlenmiştir.

Anahtar Kelimeler: Güneş, CIGS, CuInSe_2 , Solvotermal, Nano toz.

SUMMARY

Photovoltaic is a very promising field amount various renewable energies. Solar cells are economically profitable. Last decade R&D centers are focusing on finding processes and technologies to reduce the costs. Flexible Cu(InGa)Se₂ (CIGS) solar cells are therefore very attractive because of their high conversion efficiencies, their low cost potential and many application possibilities.

The focus of this thesis was synthesizing the p-absorbers layer of solar cell which is the most complex and important part on a flexible substrate like aluminum with CIGS/CIS nano powder or layer with simple non-vacuum methods which are solvothermal and electro deposition. Especially solvothermal method is preferred for synthesizing CIGS/CIS nano powder. This method is low-cost, easy, one step and can be scaled up. Electro deposition method can be used to synthesizing CIGS/CIS layer.

In this study, the main method for CIGS/CIS synthesizing is solvothermal method. 8 different complexing solvent was used to synthesize pure CIGS/CIS nano powder at one step reaction. The complexing solvents were, EDTA(ethylenediamine tetracarboxylic acid), CA(citric acid), DO(Dodecyl sodium Sulfate), EDA(ethylenediamine), TEA(triethanol amine), PEA(Polyetheramine), OLE(Oleic acid), OLA(Oleyamine). The best results were obtained from TEA and OLA. Between these two complexing solvents, TEA was better than OLA. Because TEA is low-cost solvent and very small amount was used at reaction. As a result, at this thesis, merchantable product was synthesized with low-cost, simple and one step solvothermal method.

Key Words: Solar, CIGS, CuInSe₂, Solvothermal, nano powder.

TEŞEKKÜRLER

Tez çalışmamda bana bilgi ve malzeme desteğini esirgemeyen tez danışmanım Prof. Dr. Ali Ata'ya teşekkür ederim. Doç. Dr. Aylin Aytaç'a bilgi ve akademik desteğinin yanı sıra dostluğundan dolayı çok teşekkür ederim. Prof. Dr. Metin Usta hocamızdan laboratuvarındaki imkanlardan yararlanmamı sağladığı için, Doç. Dr. Rezan Demir Çakan hocamızdan da pil laboratuvarının kapılarını, çalışmalarımı sürdürmek için sonuna kadar açtığı ve malzemelerini kullandırttığı için, Prof. Dr. Osman Öztürk hocamızdan ne zaman istesek XPS laboratuvarında kaplamalarımızı yaptığı için ve Dr. Ali Murat Soydan'a çalışmalarımda gerekli kimyasalları sağlamakta yardımcı olduğu için teşekkür ederim.

Ayrıca üniversitemizde, iş ahlakı çok yüksek olan uzmanlarımızdan SEM uzmanı Ahmet Nazım'a, XRD uzmanı Adem Şen'e, TEM uzmanı Ömer Fauk Deniz'e ve XPS uzmanı Melek Öcalan'a, yaptığımız çalışmaların sonuçlarını çok kısa bir sürede öğrenme imkanı verdikleri için çok teşekkür ederim.

Son olarak da, sevgili aileme çok teşekkür ederim. Özellikle Eşim Murat Yılmaz'a sabırla, 3 çocukla birlikte akademik kariyer yapmamı maddi ve manevi olarak desteklediği için çok teşekkür ederim. Ayrıca tüm eğitim hayatım boyunca benden hiçbir zaman desteğini esirgemeyen, tez çalışmam süresince çocuklarıma bakıp ilgilenen, bana sürekli yardımcı olan annem Zöhre Akbal ve babam Zeynal Akbal'a sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	v
SUMMARY	vi
TEŞEKKÜR	vii
İÇİNDEKİLER	viii
SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ	x
ŞEKİLLER DİZİNİ	xi
TABLolar DİZİNİ	xviii
1. GİRİŞ	1
2. GÜNEŞ PİLLERİ	3
2.1. Isıl Güneş Teknolojileri	3
2.2. Fotovoltaik Güneş Teknolojileri	4
2.2.1. Güneş Pili Çalışma Prensibi	5
2.2.2. Güneş Pillerinde Elektrik Akımı Oluşumu	6
2.2.3. Güneş Pili Çeşitleri	9
2.2.3.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri	10
2.2.3.1.1. Tek Kristal Silisyum Güneş Pilleri	10
2.2.3.1.2. Çok Kristal Silisyum Güneş Pilleri	11
2.2.3.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri	12
2.2.3.2.1. İnce Film Güneş Pilleri	12
2.2.3.2.2. Amorf Silisyum Güneş Pilleri (a-Si)	13
2.2.3.2.3. Kadmiyum Tellürid Güneş Pilleri (CdTe)	12
2.2.3.2.4. Bakır İndiyum Diseleneid Güneş Pilleri (CuInSe ₂)	13
2.2.3.2.5. Bakır İndiyum Galyum Diseleneid Güneş Pilleri (CIGS)	12
2.2.3.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri	12
2.2.3.3.1. Çok Eklemlı Güneş Pilleri	18
2.2.3.3.2. Kuantum Noktalı Güneş Pilleri	18
2.2.3.3.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri	19

2.2.3.3.4. PCS(polimer solar cell)	20
2.2.3.3.5. Yoğunlaştırıcı Fotovoltaik Sistemler	21
3. CuInGaSe ₂ GÜNEŞ PİLLERİ	23
3.1. CIGS Pili İçin Altlık Özellikleri	24
3.2. CIGS Pilinin P-Absorbans Tabakasının Üretim Yöntemleri	28
3.2.1. Elektro Depolama Yöntemi İle İnce Film Cıgs Sentezi	29
3.3. Solvothermal Yöntemle Cıgs Nanotoz Sentezi	34
4. DENEYSEL ÇALIŞMA	39
4.1. Güneş Hücresi için Altlık Hazırlanması	40
4.2. Elektrodopolama Yöntemi ile CIS İnce Film Tabakası Oluşturma	46
4.3. Solvothermal Yöntem Kullanarak CIGS Nano Toz Sentezi	47
4.3.1. EDTA(Etilen Diamin Tetraasetik Asit) Kullanılarak CIGS Toz Hazırlaması	50
4.3.2. Sitrik Asit Kullanılarak CIGS Toz Hazırlaması	52
4.3.3. Dodesil Sodyum Sülfat Kullanılarak CIGS Hazırlanması	54
4.3.4. Etilendiamin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması	57
4.3.5. Oleik Asit Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması	64
4.3.6. Polieteramin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması	69
4.3.7. Trietanolamin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması	76
4.3.8. Oleyamin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması	83
5. SONUÇLAR	99
6. ÖNERİLER	105
KAYNAKLAR	106
ÖZGEÇMİŞ	115
EKLER	116

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Simgeler ve</u> <u>Kısaltmalar</u>	Açıklamalar
Cu	: Bakır
dk	: Dakika
Ga	: Galyum
H	: Saat
In	: İndiyum
Se	: Selenyum
S	: Sülfür
CA	: Sitrik asit
CIS	: CuInSe ₂
CIGS	: CuInGaSe ₂
CGS	: CuGaSe
DO	: Do desil sodyum sülfat
EDA	: Etilen Diamin
EDTA	: Etilen daimin tetra asetik asit
OLA	: Oleyamin
OLE	: Oleik asit
PEA	: Polietaramin
TEA	: Trietanolamin

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Şekil No:</u>	<u>Sayfa</u>
1.1: Enerji kaynakları şeması.	2
2.1: Güneş hücresi-Modül-Panel-Dizi şeması.	4
2.2: Güneşten gelen fotonların güneş pili tarafından elektrik enerjisine dönüşüm şeması.	6
2.3: Güneşten gelen ışığın güneş pili(yarıiletken) tarafından soğurulma ve yansıma şeması.	6
2.4: p ve n tipi yarı iletkenlerde elektron-boşluk hareketi şeması.	8
2.5: Bir güneş pilini oluşturan katmanların şeması.	8
2.6: Mono kristalin güneş pili ve modülü	10
2.7: Çok Kristal Silisyum güneş pili.	11
2.8: İnce Film Güneş pili.	12
2.9: Monokristal, polikristal ve amorf yapıdaki malzemelerin atom düzenlerinin şematik gösterimi.	13
2.10: CdTe Güneş pili.	14
2.11: CuInSe ₂ Güneş pili.	15
2.12: a) Global Copper Indium Gallium Selenide (CIGS-CIS)Solar Cells Module Market 2018-Solar Frontier, Solopower, b)CuInGaSe ₂ Güneş pili.	16
2.13: a) Çok Eklemlı Güneş modülü, b) Çok eklemlı güneş şeması.	17
2.14: Kuantum noktalı güneş pili.	18
2.15: Boya Duyarlı Güneş Pili.	19
2.16: Şeffaf Polimer Güneş Pili.	20
2.17: Yoğunlaştırıcılı fotovoltaik modülü.	21
3.1: CIGS tabakalarının şematik, fotoğraf ve SEM görüntüleri.	23
3.2: Güneş pilinin katmanlarının şematik gösterimi.	24
3.3: Elektro Kaplama Düzenegi.	32
3.4: Solvotermal Yöntem Şeması.	36

4.1:	CIGS, CIS güneş pili katmanları.	39
4.2:	İşlem görmemiş alüminyum numunesinin AFM Görüntüsü.	41
4.3:	Alumina (Al_2O_3) kaplanmış alüminyum numunesinin AFM görüntüsü.	41
4.4:	Al_2O_3 kaplanmış Alüminyum numunesinin $600^\circ C$ 'de 1 saat tavllanmış XRD görüntüsü.	41
4.5:	Mo kaplanmış Alumina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.	42
4.6:	Mo Kaplanmış Alumina Bariyer Tabakalı Alüminyum Numunesinin AFM Görüntüsü.	42
4.7:	300 nm Mo kaplanmış Alumina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.	43
4.8:	1 mikron Mo kaplanmış Alumina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.	44
4.9:	2 mikron Mo kaplı Alumina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.	44
4.10:	Mo kaplı, Al_2O_3 , Al_2O_3 kaplı Al, Kaplamasız Alüminyum numunelerinin XRD görüntüsü.	45
4.11:	a)Mo kaplı Al_2O_3 ve b) Al_2O_3 kaplı Al numunelerinin yanal SEM görüntüsü.	45
4.12:	Elektro Kaplama Yöntemi ile Sentezlenen Numunenin XRD verileri.	46
4.13:	CIGS numunelerinin otoklava alınmadan önceki (a) ve sonraki (b) görüntüleri.	49
4.14:	EDTA ile a) $180^\circ C$ 20 saat ve b) $180^\circ C$ 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	50
4.15:	EDTA ile a) $200^\circ C$ 20 saat ve b) $200^\circ C$ 40 saatte numunelerin SEM görüntüleri.	51
4.16:	EDTA ile $180- 200^\circ C$ 'de 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	51
4.17:	CA ile sentezlenen numunenin otoklavdan çıkarıldıktan sonraki pul görünümlü yapıların görüntüsü.	52

4.18:	CA Kompleksleştiricisi ile 180- 200°C'de 20 ve 40 Saatteki XRD verileri.	53
4.19:	CA ile a) 180°C 20 saat ve b) 180°C 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	53
4.20:	CA ile a) 200°C 20 saat ve b) 200°C 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	54
4.21:	DO kompleksleştiricisi ile 180- 200°C'de 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	55
4.22:	DO ile a) 180°C 20 saatteki numunelerin a) 50 μ , b) 10 μ SEM görüntüleri.	55
4.23:	DO ile a) 200°C 40 saatteki numunelerin a) 50 μ , b) 2 μ SEM görüntüleri.	56
4.24:	DO ile a) 200°C 20 saatte sentezlenen numunelerin a) 50 μ , b) 2 μ , c) 0,5 SEM görüntüleri.	56
4.25:	DO ile a) 200°C 40 saatte sentezlenen numunelerin a) 20 μ ve b) 1 μ SEM görüntüleri.	56
4.26:	EDA ile CIGS numunesinin sentezlenme aşamalarının görüntüleri.	57
4.27:	EDA kompleksleştiricisi ile 180°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	58
4.28:	EDA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	58
4.29:	EDA ile 200°C'de 10, 20 ve 40 Saatte sentezlenen numunelerin XRD verileri.	59
4.30:	EDA ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	60
4.31:	EDA ile 240°C'de 10, 20 ve 40 Saatte sentezlenen numunelerin XRD verileri.	61
4.32:	EDA ile 240°C a) 10 aat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	61
4.33:	EDA ile 180-200-240°C'de 10, 20 ve 40 saatte sentezlenen numunelerin XRD verileri Karşılaştırması.	62

4.34:	EDA ile 10 saat a) 180°C-b) 200°C-c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	62
4.35:	EDA ile 20 saat a) 180°C-b) 200°C-c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	63
4.36:	EDA ile 40 saat a) 180°C-b) 200°C-c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	63
4.37:	OLE ile 180°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	64
4.38:	OLE ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	65
4.39:	OLE ile 200°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	65
4.40:	OLE ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	66
4.41:	OLE ile 240°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	66
4.42:	OLE ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	67
4.43:	OLE ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte sentezlenen numunelerin XRD verileri.	68
4.44:	OLE ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	68
4.45:	OLE ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	69
4.46:	OLE ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	69
4.47:	PEA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	70
4.48:	PEA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	70
4.49:	PEA ile 200°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD	71

verileri.

4.50:	OLE ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	72
4.51:	PEA ile 240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	73
4.52:	PEA ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	73
4.53:	PEA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	74
4.54:	PEA ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'deki numunelerin SEM görüntüleri.	74
4.55:	PEA ile 20 saat a) 180°C, b)200°C, c)240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	75
4.56:	PEA ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	75
4.57:	TEA ile 180°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	77
4.58:	TEA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	77
4.59:	TEA ile 200°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	78
4.60:	TEA ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	78
4.61:	TEA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	79
4.62:	TEA ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	80
4.63:	TEA ile 240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	81
4.64:	TEA ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	81

4.65:	TEA ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	82
4.66:	TEA ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	82
4.67:	OLA ile 180°C'de 10, 20, 40 Saatte sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	83
4.68:	OLA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	84
4.69:	OLA ile 200°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	85
4.70:	OLA ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	85
4.71:	OLA ile 240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	86
4.72:	OLA ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	86
4.73:	OLA ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	87
4.74:	OLA ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	88
4.75:	OLA ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C-(c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.	88
4.76:	OLA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	89
4.77:	En iyi sonuç alınan OLA ve TEA numunelerinin Karşılaştırılması.	90
4.78:	240°C'de 1, 2, 5 Saatte TEA ile Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.	91
4.79:	TEA ile 240°C a) 1 saat, b) 2 saat, c) 5 saatteki numunelerin SEM görüntüleri.	91
4.80:	240°C'de 1, 2, 5 Saatte OLA ile Sentezlenen Num. XRD verileri.	92
4.81:	240°C'de 2 Saatte TEA miktarı sabit tutup metal tuzlarının tartım	92

	oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verisi.	
4.82:	240°C'de 2 Saatte TEA miktarı sabit tutup metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.	93
4.83:	240°C'de 2 Saatte TEA sabit metal tuz oranı 4 kat olarak yapılan çalışmanın SEM verileri.	94
4.84:	240°C'de 10 saatte TEA miktarını sabit tutup metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verileri.	94
4.85:	240°C'de 10 saatte TEA miktarını sabit tutup metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.	95
4.86:	240°C'de 2 saatte TEA miktarını 2 katına çıkarıp, metal tuzlarının tartım oranını 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.	95
4.87:	240°C'de 2 saatte TEA miktarını 2 katına çıkarıp, metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.	96
4.88:	240°C'de 10 saatte TEA miktarı iki katına çıkarıp metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verileri.	96
4.89:	240°C'de 10 saatte TEA miktarını 2 katına çıkarıp, metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.	97
4.90:	240°C'de 2 ve 10 saatte TEA miktarı bir ve iki katına çıkarıp metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verilerinin karşılaştırılması.	97

TABLÖLAR

<u>Tablo No:</u>	<u>Sayfa</u>
2.1: Güneş pili çeşitleri tablosu.	9
4.1: Alüminyum altlık metallerinin AFM ile ölçülmüş pürüzlülük ölçümleri.	42
4.2: 8 Farklı Çözücü İle 2 Farklı Sıcaklık ve 2 Farklı Sürede Yapılan Çalışma Planı.	48
4.3: İyi Sonuç Alınan 5 Kompleksleştirici ile 240°C'de 10, 20, 40 Saatte Yapılan Çalışmalar.	48
4.4: EDTA Kompleksleştiricisi ile 180- 200°C'de 20, 40 Saatte Yapılacak Çalışma Planı.	50
4.5: CA Kompleksleştiricisi ile 180-200°C'de 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunenin Çalışma Planı.	53
4.6: DO Kompleksleştiricisi ile 180-200°C'de 20, 40 Sentezlenecek Numunenin Çalışma Planı.	55
4.7: EDA Kompleksleştiricisi ile 180°C-200°C -240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin Çalışma Planı.	58
4.8: OLE ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.	64
4.9: PEA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.	70
4.10: TEA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.	76
4.11: OLA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.	83
4.12: 240°C'de 1, 2, 5 Saatte OLA ve TEA ile Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.	90
4.13: 240°C'de TEA ve elementel toz miktarları değiştirilerek sentezlenecek numunelerin çalışma planı.	93

1. GİRİŞ

Günümüzde yaşamın ve üretimin devam edebilmesi enerjiye bağlıdır. Gelişen teknoloji, sanayi ve artan nüfusun ihtiyaçları doğrultusunda enerji ihtiyacını gün be gün arttırmaktadır. Enerji kaynağı olarak en çok fosil yakıtlar kullanılmakla birlikte çevreye duyarlı yenilenebilir enerji kaynakları da kullanılmaktadır. Fosil yakıtların riskli limitlerinin olması ve küresel ısınmaya olan direk etkisinden dolayı temiz yenilenebilir enerji kaynaklarına karşı olan ilgi ve araştırmalar da hız kazanmıştır.

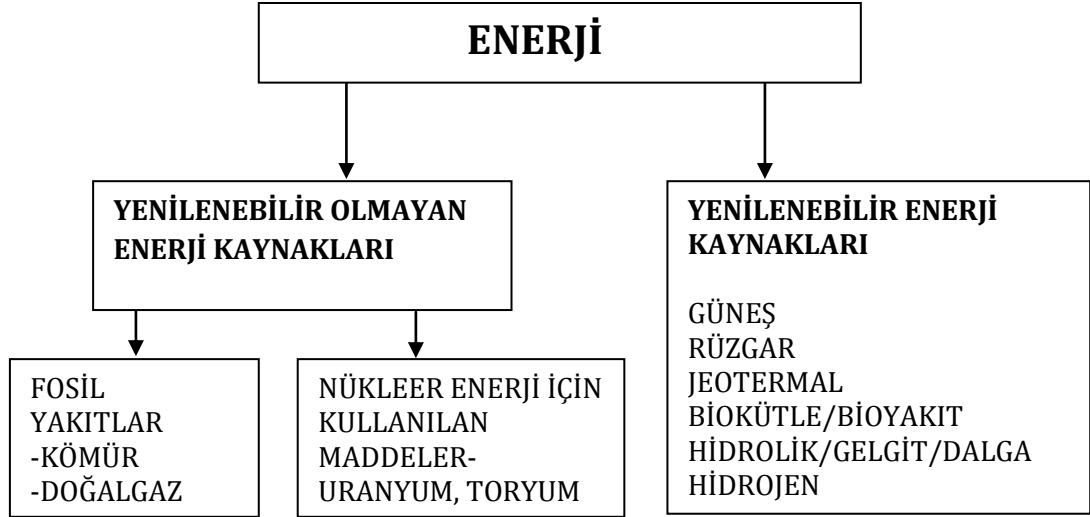
Gelişen teknoloji ve gelişmekte olan ülkelerin yüksek enerji ihtiyacından dolayı enerji tüketimi gün geçtikçe artmaktadır. Çin ve Hindistan gibi yüksek büyüme oranı olan ülkeler enerji tüketimini çok ciddi şekilde artmaktadır. Yapılan istatistikler doğrultusunda 2040 yılına kadar küresel enerji tüketiminin de % 28 artacağı öngörülmektedir.

Yenilenebilir enerji kaynaklarının artmasına rağmen fosil kaynaklı yakıtların 2040 yılına kadar ana enerji kaynağı olarak kullanılacaktır. Fosil yakıtlar arasında doğalgazın en hızlı büyüyen enerji kaynağı olması da beklenmektedir. Nükleer enerjinin de 2018-2040 yılları arasında 1,5 kat artarak en hızlı büyüyen ikinci enerji kaynağı olması beklenmektedir [1].

Fosil yakıtlar enerji ihtiyacının büyük bir bölümünü karşılarsa da sınırlı rezervlerinin olması ve buna bağlı olarak fiyatlarının sürekli yükselmesinin yanında yakılmaları sonucunda çok ciddi çevresel problemlere yol açması yenilenebilir enerji kaynaklarının araştırılması sebep olmuştur. Fosil yakıtlar oluşmaları oldukça uzun bir süre almasına rağmen tüketimleri çok hızlı şekilde gerçekleştiğinden yenilenebilir enerji kaynağı olarak adlandırılmazlar. Yenilenebilir enerji kaynakları ise, üretimi için sürekli devam eden doğal süreçler sonucu ortaya çıkan, tükenme hızından çok daha kısa sürede kendini yenileyebilen kaynaklardır.

Dünyanın sanayileşmiş ve yoğun nüfusa sahip şehirlerinde hava kirliliğinden dolayı ciddi sağlık problemleri yaşanmaktadır. İnsanlar temiz hava için evlerine hava temizleyici cihazla kullanmaya başlamıştır. Bu da temiz enerjinin kaliteli bir yaşam için vazgeçilmez olduğunun kanıtıdır. Temiz enerji için de yenilenebilir enerji kaynakları kullanılmaktadır. Bunların başında güneş enerjisi, rüzgar enerjisi, hidrolik

enerji, jeotermal enerji, hidrojen enerjisi, okyanus enerjisi vb. enerji türleri gelmektedir. Özellikle güneş ısı ve ışık kaynağı olma özelliği ile diğer tüm kaynakların önüne geçmektedir. Güneş enerjisinden en etkin şekilde yararlanabilmek için üniversite ve özel şirket araştırma geliştirme merkezlerinde yoğun çalışmalar yapılmaktadır.



Şekil 1.1: Enerji kaynakları şeması.

2. GÜNEŞ PİLLERİ

Güneş enerjisi sonsuz ve temiz bir enerji kaynağıdır. Güneş doğrudan veya dolaylı olarak yaşam için gerekli tüm enerjiyi sağlamaktadır. Güneş enerjisi, güneşin çekirdeğinde hidrojen gazının helyuma dönüşmesi şeklindeki füzyon sürecinde meydana gelen ısıma enerjisidir. Bu enerjinin küçük bir kısmı bile dünyanın tüketiminin kat kat üzerindedir.

2.1. Isıl Güneş Teknolojileri

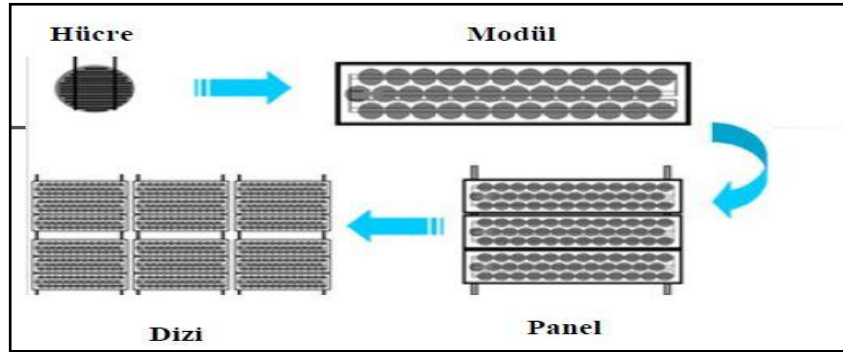
Güneş enerjisi uygulamaları ısı ve elektrik üretimi olarak ikiye, ısı üretimi ise düşük, orta ve yüksek sıcaklık uygulamaları olmak üzere üçe ayrılabilir. Düşük sıcaklık uygulamalarının bilinen en yaygın örneği düzlemsel güneş kolektörleridir. Orta sıcaklık uygulamaları çizgisel yoğunlaştırma yapan sistemler (parabolik oluk sistemleri), yüksek sıcaklık uygulamaları ise noktasal yoğunlaştırma yapan (Parabolik çanak ve merkezi alıcılar) sistemleridir. Güneş enerjisinin en yaygın ve bilinen kullanım alanlarından biri düzlemsel güneş kolektörleridir. En çok evlerde sıcak su ısıtma amacı ile kullanılan bu sistemler, güneş enerjisini toplayarak bir akışkana ısı olarak aktaran çeşitli tür ve biçimlerde imal edilmektedir. Bu sistemler içerisinde dolaşan akışkan 70-80°C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir. Evlerin sıcak su ihtiyacı dışında, yüzme yavuzları ve sanayi tesisleri için de sıcak su sağlanmasında da kullanılmaktadırlar. Vakumlu düzlemsel toplayıcılarda ise 120°C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir. Düzlemsel güneş kolektörleri dışında ki termal güneş enerjisi uygulamalarının diğer örnekleri ülkemizde olduğu gibi Dünya'da da yaygın olarak kullanılmaktadır. Bu sistemlerden bazıları; güneş havuzları, su arıtma sistemleri, ürün kurutma sistemleri, güneş ocakları ve güneş mimarisi gibi örneklerdir.

Isıl güneş enerjisi uygulamalarının ikinci büyük grubu da elektrik üretmekte kullanılan santrallerdir. Parabolik oluk kolektörü, parabolik çanak kolektörü ya da merkezi alıcı tipte (güneş enerjisi yoğunlaştırıcıları) olabilmektedirler. Yoğunlaştırıcı toplayıcılarda geometrisine bağlı olarak doğru üzerine yoğunlaştırmada yani parabolik oluk kolektörde 400°C sıcaklığa, üç boyutlu yani çanak kolektörlerde

1400°C sıcaklığa kadar çıkabilmektedir. Odaklı güneş enerjisi toplayıcılarıyla belirli sıcaklıklarda kızgın su, doymuş buhar ve kızgın buhar elde etmek mümkündür. Elde edilen kızgın su veya buhar enerjisi endüstri tesislerinde direkt olarak kullanılabilir. Dünyada güneşten elde edilen kızgın buhar ile çalışan birçok termik santral bulunmakla birlikte halen araştırmalar devam etmektedir.

2.2. Fotovoltaik Güneş Teknolojileri

Güneş pilleri (fotovoltaik), yüzeylerine gelen güneş ışığını doğrudan elektrik enerjisine dönüştüren yarı iletken maddelerdir. Fotovoltaik (photovoltaic) ismi Yunanca'da ışık anlamına gelen "phos" ve elektriğin öncülerinden olan Alessandro Volta'nın gerilim anlamına gelen "voltaic" kelimelerinin bir araya gelmesiyle ortaya çıkmıştır. Güneş pillerinin çalışma ilkesi, Fotovoltaik (Photovoltaic) olayına dayanır. Güneş pilleri birbirine seri ve paralel bağlanarak güneş paneli veya fotovoltaik modüller meydana getirirler. Güneş panelleri de birbirine seri ve paralel bağlanarak güneş santrali veya güneş tarlası denilen büyük enerji tesislerini oluşturur. Şekil 2.1'de güneş hücresi-modül-panel-dizi şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.1: Güneş hücresi-Modül-Panel-Dizi şeması.

İlk kez 1839 yılında Becquerel, elektrolit içerisine daldırılmış elektrotlar arasındaki gerilim, elektrolit üzerine düşen ışığa bağımlı olduğu gözlemleyerek Fotovoltaik olayını bulmuştur. Katılarda benzer bir olay ilk olarak selenyum kristalleri üzerinde 1876 yılında G.W. Adams ve R.E. Day tarafından gösterilmiştir. Bunu izleyen yıllarda çalışmalar bakır oksit ve selenyuma dayalı foto diyotların,

yaygın olarak fotoğrafçılık alanında ışık metrelerinde kullanılmasını beraberinde getirmiştir. 1914 yılında fotovoltaiik diyotların verimliliği %1, değerine ulaşmış ise de gerçek anlamda güneş enerjisini % 6 verimlilikle elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaiik diyotlar ilk kez 1954 yılında Chapin tarafından silikon kristali üzerine gerçekleştirilmiştir. Fotovoltaiik güç sistemleri için dönüm noktası olarak kabul edilen bu tarihi izleyen yıllarda araştırmalar ve ilk tasarımlar, uzay araçlarında kullanılacak güç sistemleri için yapılmıştır. Fotovoltaiik güç sistemleri 1960'ların başından beri uzay çalışmalarının güvenilir kaynağı olmayı sürdürmektedir. 1970'li yılların başlarına kadar, güneş pillerinin uygulamaları ile sınırlı kalmıştır. Güneş pillerinin yeryüzünde de elektriksel güç sistemi olarak kullanılabilmesine yönelik araştırma ve geliştirme çabaları 1954'lerde başlamış olmasına karşın, gerçek anlamda ilgi 1973 yıllarında petrol bunalımıyla birlikte olmuştur. Amerika'da, Avrupa'da, Japonya'da büyük bütçeli ve geniş kapsamlı araştırma ve geliştirme projeleri başlatılmıştır. Bir yandan uzay çalışmalarında kendini ispatlamış silikon kristaline dayalı güneş pillerinin verimliliğini artırma çabaları ve diğer yandan alternatif olmak üzere çok daha az yarı iletken malzemeye gerek duyulan ve bu neden ile daha ucuza üretilebilecek ince film güneş pilleri üzerindeki çalışmalara hız verilmiştir [2].

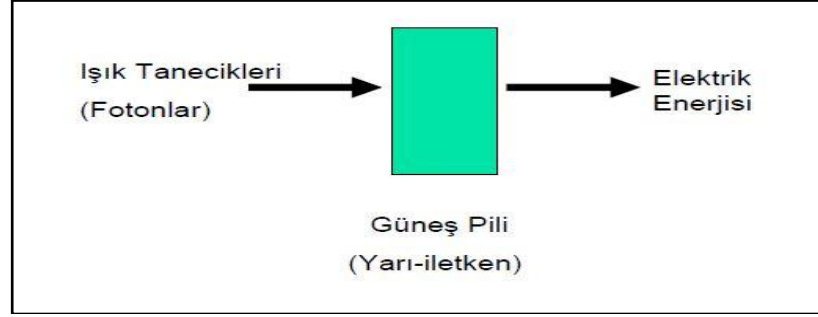
Güneş pili yapımında kullanılan başlıca malzemeler şunlardır;

- Kristal silisyum,
- Amorf silisyum,
- Galyum arsenik,
- Kadmiyum tellür,
- Bakır indiyum diselenid,
- Optik yoğunlaştırıcı hücreler.

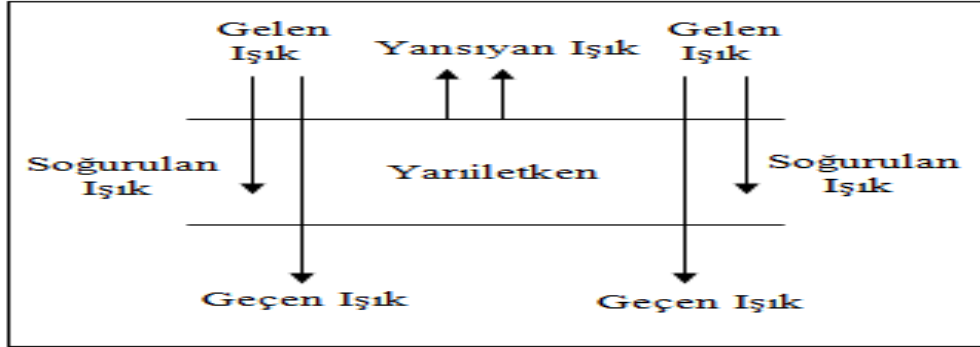
2.2.1. Güneş Pili Çalışma Prensibi

Güneş pili hücresi fotovoltaiik etki ile elektrik üretir. Fotovoltaiik etki ise güneş ışınlarının elektriğe dönüştürüldüğü fiziksel olaya denir. Fotonlar, güneş ışığının yarı iletken yüzeye çarpması ile atomun içindeki elektronların serbest kalması ile oluşur.

Fotonlar, güneş ışıının spektrumundaki her dalga boyu için farklı miktarda enerji içerir. Fotonlar güneş pili hücresi üzerine geldiği zaman, bir kısmı aynen yansıtılır, bir kısmı güneş hücresi tarafından soğurulur ve bir kısmı da güneş hücresinin içinden geçer. Güneş pili tarafından soğurulan fotonlar elektrik üretir. Şekil 2.2 ve Şekil 2.3’de gösterilmektedir.



Şekil 2.2: Güneşten gelen fotonların güneş pili tarafından elektrik enerjisine dönüşüm şeması.

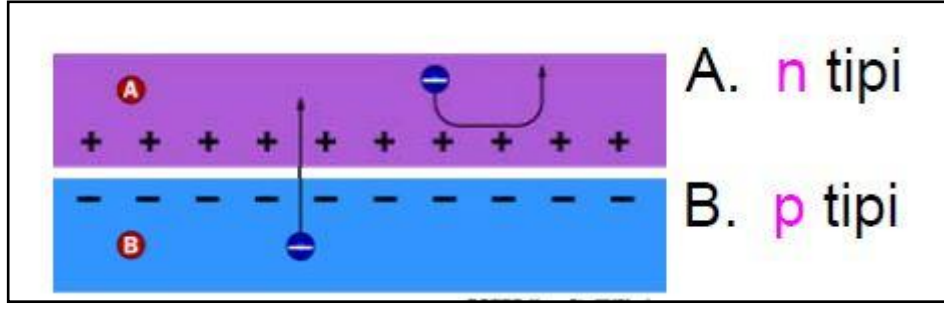


Şekil 2.3: Güneşten gelen ışığın güneş pili (yarıiletken) tarafından soğurulma ve yansıma şeması.

2.2.2. Güneş Pillerinde Elektrik Akımı Oluşumu

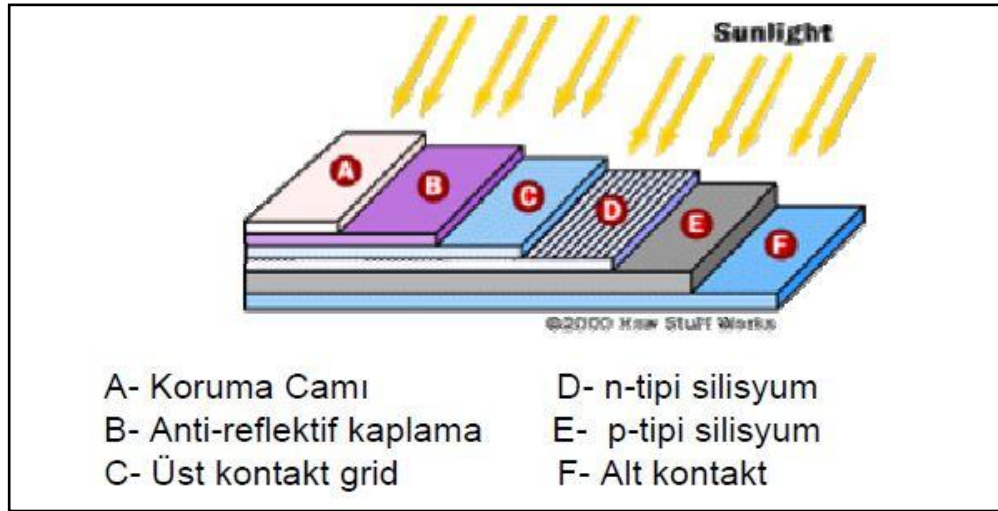
Güneş ışığı, düşük enerjili kızılötesi fotonlarla yüksek enerjili mor ötesi fotonları ve arada kalan görülebilir ışık fotonlarının birleşimiyle farklı renklerde oluşur. Herhangi bir fotovoltaiik malzeme, kendine özgün bant genişliğine bağlı olarak, bu enerjilerin dar bir aralığına cevap verir. Fotovoltaiik hücrelerdeki en önemli komponent yarıiletken tabakasıdır. Yarı iletken tabaka güneş ışığını direk elektiriğe çeviren tabakadır. Güneş ışınları fotonlardan oluşmaktadır. Bu fotonlar ışığın dalga boyuna göre farklı miktarlarda enerjiye sahiplerdir. Güneş ışınlarının

spektrum dalga boyu infrared den ultraviyole ışığa kadar olup enerji aralığı 0.5 eV ile 2.9 eV arasında değişmektedir. Fotonlar güneş hücresinin yüzeyine çarptığında, fotonlar absorbe edilebilir, yansiyabilir veya etkileşmeden geçebilir. Fotondan yarıiletken atomu tarafından absorbe edilen enerji elektronu serbest bırakacak miktarda olmalıdır. Yarı iletkendeki atomun kopabilmesi için fotonun taşıdığı enerji bant genişliğine eşit olmalıdır. Bant genişliği, atoma bağlı ve elektronlar dolu değerlik bandından, elektronların serbest hareket ettiği boş iletim bandına bir elektron göndermek için gerekli enerji miktarına denir. Birimi ise elektron volt olup eV sembolü ile gösterilir. Bant genişliğinden daha düşük enerjili fotonlar absorbe edilmeden uzaklaşır. Bant genişliğinden daha yüksek enerjili fotonlar absorbe edilir. Fotonların çoğunun enerjisi ısıya dönüşür. Farklı bant genişliğinde ve farklı tipte malzemeler üst üste dizilerek yüksek enerjili fotonları yakalamak için kullanılabilir. Dahası güneş ışınını tutabilecek geniş enerji spektrumuna sahip bir materyal bulunmamaktadır. Bu nedenle geniş bant aralığına sahip yarı iletken malzemeler üretilmeye çalışılmaktadır [3]. Güneş pillerinin yapıları basitçe bir p ve n eklemden oluşan diyotlara benzer. Fotoelektrik olay prensibine dayanarak pilden fotonlar tarafından kopartılan elektronlar eklemden harekete geçer ve bir elektrik akımı oluşturur. Yarı-iletken özellik gösteren birçok madde arasında güneş pili yapmak için en elverişli olanlar; silisyum, galyum arsenit, kadmiyum tellür gibi maddelerdir. Yarı iletken malzemelerin güneş pili olarak kullanılabilmesi için n ya da p tipi katkı maddeleri gerekir. Katkılanma saf yarı iletken eriyik içerisinde istenilen katkı maddelerinin kontrollü olarak eklenmesiyle yapılır. Örneğin silisyumdan n tipi silisyum elde etmek için eriyiğine periyodik cetvelin 5. grubundan bir element eklenir. Periyodik cetvelin 5. grubundan bir elemente örnek olarak fosforu verelim. Silisyumun dış yörüngesinde 4, fosforun dış yörüngesinde 5 elektron olduğundan fosfor bir fazla elektronunu kristal yapıya verir. Bu nedenle 5. grup elementlerine verici ya da n tipi katkı maddesi denir. Şekil 2.4’de p-n tipi yarı iletkenlerde elektron, boşluk hareketi şematik olarak gösterilmiştir. Silisyumdan p tipi silisyum elde etmek için ise eriyiğine periyodik cetvelin 3. grup elementi eklenir. Bu eklenen elementin son yörüngesinde 3 elektron vardır. Bu nedenle kristal yapıda bir adet elektron eksikliği oluşur. Bu elektron yokluğuna hol ya da boşluk denir. Bu nedenle de p tipi olarak adlandırılan maddelere de alıcı adı verilir.



Şekil 2.4: p ve n tipi yarı iletkenlerde elektron-boşluk hareketi şeması.

Yarı iletken eklemler oluşturulduktan sonra güneş ışınlarından gelen fotonlar, sayesinde n tipinden kopan elektronlar p tipine doğru hareket eder. Bu olay her iki tarafta yük dengesi oluşuncaya kadar devam eder. Bunların elektron azlığı (hol veya delik) ve diğerindeki (yük sağlayan) fazlalığı, bu bölgenin her iki tarafında bir elektrik alanının oluşmasına yol açar. Yarıiletken tarafından emilen ışık akısının fotonları, yarıiletken parçanın iki tarafında ayrı ayrı toplanan elektron-hol çiftlerini oluşturur. Bunun sonucunda, eklemnin aydınlanan yüzüyle ve buraya düşen ışığın yoğunluğuyla orantılı bir elektrik akımı meydana gelir. PN tipi maddenin ara yüzeyinde, yani eklem bölgesinde, P bölgesi tarafında negatif, N bölgesi tarafında pozitif yük birikir.



Şekil 2.5: Bir güneş pilini oluşturan katmanların şeması.

Hücrelerin üst tabakaları yansımayı önleyici kaplama ve korumalardan oluşur. Şekil 2.5’de güneş pilini oluşturan katmanlar gösterilmektedir. Güneş hücreleri son derece kırılkan olduğu için böyle bir koruma, çatlama ve kırılmaları önlemek

açısından gereklidir. Yansıma önleyici anti reflektif kaplamanın koyulmasının sebebi de güneşten gelen ışığın yansıtmadan soğurulmasını sağlamaktır. Böylece güneş ışınlarından elde edilen verim daha da artar [4].

2.2.3. Güneş Pili Çeşitleri

Tablo 2.1: Güneş pili çeşitleri tablosu.

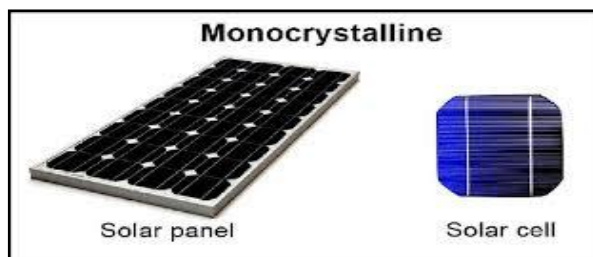
1. NESİL -KRİSTAL
• Tek kristal S •Çok kristal Si
2. NESİL (İnce Film Teknolojisi)
• Amorf Si • İnce Film Si • CdTe • CuInSe₂, •CuInGaSe₂
3. NESİL
• Organik Boya Duyarlastırıcılı Güneş Hücreleri • Yüksek verimli çok kavşaklı tandem güneş hücreleri • PCS(Polimer Solar Cell)polimer güneş hücreleri • Kuantum parçacık güneş hücreleri •Yoğunlaştırıcılı Fotovoltaik Sistemler

2.2.3.1. Birinci Nesil Güneş Pilleri

Güneş ışınlarını yutma oranı düşük olmasına karşın verimlerinin % 12-16 arasında olması üreticiler için caziptir. Üretici firmaların tercih ettiği seçenektir, pazar payının %93'nü oluştururlar, genel olarak 25 yıllık garanti ömrü sunulmaktadır, “Wafer” denilen ince silikon dilimlerin kalınlıkları 0,17 mm'ye kadar düşülmüştür. Monokristal (c-Si veya SiN) ve Polikristal (mc-Si) olarak ikiye ayrılabilirler.

2.2.3.1.1. Tek Kristal Silisyum Güneş Pilleri

Tek kristal silisyum güneş pili, solar panel yapımında sıkça kullanılmaktadır. Şekil 2.6 a) ve b)'de tek kristal güneş hücresinin fotoğrafları gösterilmektedir. Tek kristal silisyum malzemesinin maliyeti oldukça yüksektir. Bu yüzden çok kristalli güneş hücresi daha yoğun kullanılmaktadır. Silisyum maddesinin güneş pili yapımında yaygın olarak kullanılmasının en önemli nedeni elektriksel, optik ve yapısal özelliklerini uzun süre koruyabilmesidir. Bu tip malzemeye üretilen güneş pilleri en çok kızılötesi ışığa duyarlıdır, elektromanyetik spektrumun kızılötesi bölgedeki radyasyonu da diğerlerine göre daha düşük enerjili olduğundan bu pillerin verimi yaklaşık % 25 ile sınırlıdır. Son yapılan çalışmalarda %25 verim elde edilmiştir[5].



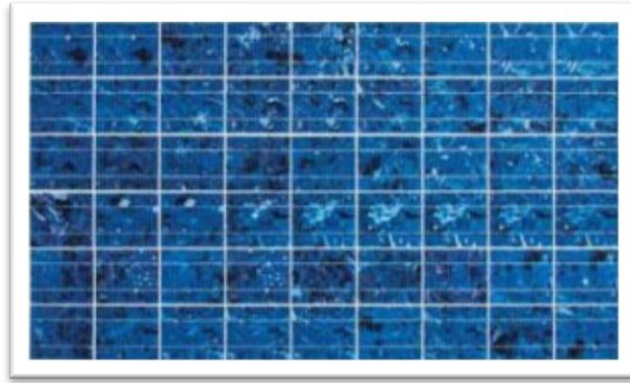
Şekil 2.6: Mono kristalin güneş pili ve modülü.

Saf tek kristal silisyum teknolojisi oldukça pahalı ve üretimi zordur. Dünya'da oksijenden sonra en çok silisyum elementi bulunur. Bu elementin ise kum ve kuvars biçimleri en yaygın olanlarıdır. Kum saflık yapısı çok az olduğu için tercih edilmez. Ama kuvars maddesinin yaklaşık % 90'ı silisyumdan oluşur. Kuvars işlenerek % 99 saflıkla silika elde edilir. Sonrasında silikadan metalürji kalitesinde

silisyum elde edilir. Bir sonraki aşamada silisyum saflaştırılarak yarı iletken özelliğinde çok kristalli silisyum elde edilir. Daha sonra silika'dan da silisyum elde edilir. Bu aşamalardan sonra, silisyum saflaştırılarak yarı iletken özelliği taşıyan çok kristalli silisyum elde edilir. Çok kristalli silisyum elde edilme aşamasına kadar olan süreçler oldukça maliyetlidir. Yarı iletken özellikteki saf çok kristalli silisyum elde etmek için çok kristalli silisyum tekrar eritilir ve büyütülür. Çekirdekler çok düşük hızda ergimiş silisyum banyosundan çekilir. Böylece ince tek kristalli tabakaların büyümesi sağlanır. Ticari olarak kullanılan silisyum (Si) güneş pillerinin çoğu bor katkılı tek kristal dilimlerden (400 mikron kalınlığında) Czochralski (CZ) işlemiyle üretilirler. CZ işlemiyle üretilen güneş pillerinde kafes bozuklukları oluşmaz. Kristal silikon piller, güneş pili pazarının yaklaşık %80'ini oluşturmaktadır. Bu güneş hücresi çeşidinin verimi % 15 ila % 23 arasında değişmektedir.

2.2.3.1.2. Çok Kristal Silisyum Güneş Pilleri

Çok kristal silisyum güneş pili malzemesi, elektriksel, optik ve yapısal olarak aynıdır. Damarların boyutları kalitesi ile doğru orantılıdır. Damarların arasındaki süreksizlik, elektriksel yük taşıyıcılarının aktarılmasında engelleyici rol oynar. Çok kristal silisyum hücrelerin üretimi daha kolay ve az maliyetlidir.



Şekil 2.7: Çok Kristal Silisyum güneş pili.

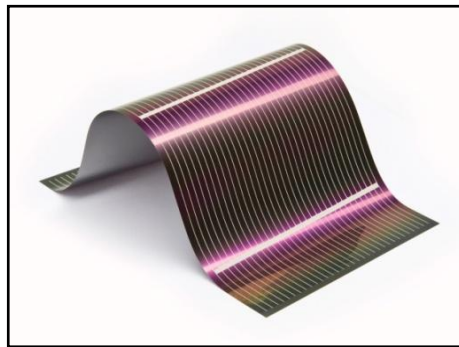
Çok kristalli silisyum maddesi üretiminde dökme yöntemi kullanılmaktadır. Şekil 2.7'de çok kristal silisyum güneş pili fotoğrafları gösterilmiştir. Erimiş silisyumun kalıba dökülerek soğumaya bırakılmasıyla çok kristal silisyum üretilir daha sonra da ince levhalar halinde kesilirler. Üretimleri tek kristalin üretimine göre

çok daha ucuzdur fakat silisyum kristallerin sınır bölgelerindeki iç dirençlerin meydana gelmesi nedeniyle verimleri ortalama % 15 civarındadır. Bu teknoloji ile üretilen güneş hücresinin verimleri daha düşüktür. Son yapılan çalışmalarda % 21.3 verim elde edilmiştir [5]. Ancak maliyeti önemli ölçüde azalır. Çok kristalli silisyum (pc-Si) dilimler, birçok bölgede üretilmektedir. Yüksek iletkenliğe sahip yüzey oluşturmak ve ışık soğurganlığını artırabilmek için, düşük maliyetli pc-Si plazma işleme yönteminden yararlanır. Reaktif iyon asitle aşındırma işlemi olarak bilinen bu işlem soğurma özelliğinin yaklaşık %40 oranında artmasına olanak sağlar. Pc-Si dokulandırılması, tam bir potansiyele ulaşmak için önemlidir. Verimi % 19.8 olan dokulandırılmış pc-Si hücreler fabrikalarda üretilmektedir.

2.2.3.2. İkinci Nesil Güneş Pilleri

2.2.3.2.1. İnce Film Güneş Pilleri

İnce film güneş pili, üst üste yerleştirilen aşırı ince yarı iletken katmanlardan oluşur. İnce film güneş hücresi, çok çeşitli malzemelerden yapılabilir. Ticari olarak kullanılan ince film güneş pili amorf silikondan yapılır. Bunun dışında yapımında çok kristal bakır indiyum diselenid ve kadmiyum tellür de kullanılır. İnce film hücre teknolojisinde farklı çökeltme yöntemleri kullanılır. Bu yöntemler oldukça ucuzdur.



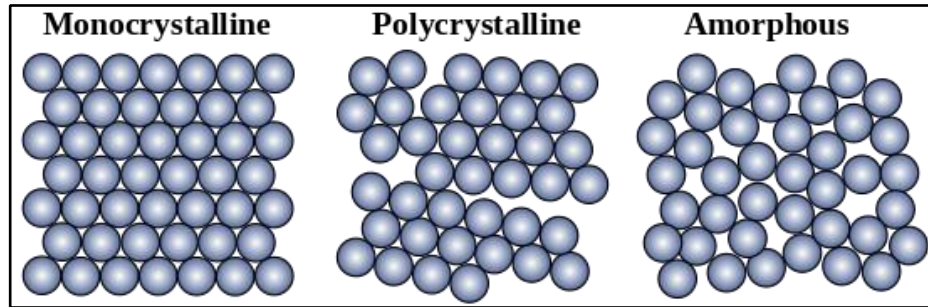
Şekil 2.8: İnce Film Güneş pili.

Ayrıca kullanılan bu yöntem ile 2×2 inç büyüklüğünde güneş pili elde edilebilir. Katmanlar maliyeti düşük olan cam veya plastik esaslı malzeme üzerinde çökeltilir. Normalde tek kristal silikon, solar modül içinde bireysel şekilde birbirine bağlı olarak

tasarlanırken, ince film cihazlar tek bir ünite olarak yapılabilir. Şekil 2.8’de ince film güneş pili fotoğrafı gösterilmektedir. Yarı iletken malzeme ve arka elektrik kontaklarına, yansıtmayan özellikli kaplama ve iletken oksit katmanlar eklenir. İnce film güneş pili % 8-12 arasında bir verime sahiptir.

2.2.3.2.2. Amorf Silisyum Güneş Pilleri (a-Si)

Cam gibi amorf yapıdaki katı malzemelerin atomları belli bir düzende sıralanmamıştır. Bunun gibi malzemeler tam anlamıyla kristal bir yapı oluşturmaz. Şekil 2.9’da Monokristal, polikristal ve amorf yapıdaki malzemelerin atom düzenleri gösterilmiştir. Ayrıca çok sayıda yapısal ve bağlantı hataları içerir. Eskiden amorf silikonun elektriksel özelliği yalıtkan olarak nitelendirilmiştir. Ancak sonraki yıllarda, amorf silikonun fotovoltaiik piller de kullanılabileceği düşünülmüştür. Günümüzde amorf silikon, en çok düşük güçteki cihazlarda yaygın olarak kullanılmaktadır. Çok işlevsel cihazlar geliştirmek için karbon, germanyum, azot ve kalay ile amorf silikon alaşımları kullanılır.



Şekil 2.9: Monokristal, polikristal ve amorf yapıdaki malzemelerin atom düzenlerinin şematik gösterimi.

Amorf silisyum güneş pili, labaratuvar ortamında % 13,6 verim kaydedilmiştir [5]. Teorik olarak a-Si'nin % 27'lik bir verimi vardır. Maliyetini geri ödeme süresi 1,5-3,5 yıl arasındır, zaman içerisinde % 21'lere yakın verim kaybı oluşmaktadır. Üretim için yüksek maliyetli donanımlar gerektirmektedir fakat üretim süreci ucuz olduğu için firmalar bu hücre tipine de yönelmektedir.

2.2.3.2.3. Kadmiyum Tellürid Güneş Pilleri (CdTe)

Kadmiyum tellür (CdTe) güneş ışığını absorbe etme katsayısı yüksek ve ideal bant genişliğine sahiptir. Kadmiyum tellür ince film güneş pili teknolojisinde gelecek vaad eden fotovoltaik malzeme çeşitlerinden birisidir. Kadmiyum tellür güneş hücresinin teorik verimi % 27 (Zanio,1978) olup PV hücresi için % 22,1 ve modül için % 18,6 olarak kaydedilmiştir.

Kadmiyum tellür diğer ince film güneş pili teknolojilerine kıyasla daha kolay depolama ve daha geniş ölçekli üretime daha uygundur [6]. Kadmiyum tellür (CdTe), periyodik cetvelin 2. grup elementi olan kadmiyum elementi (Cd) ve 6.grup Tellür (Te) elementinin bir araya gelmesiyle oluşan yarı iletkenidir.



Şekil 2.10: CdTe Güneş pili.

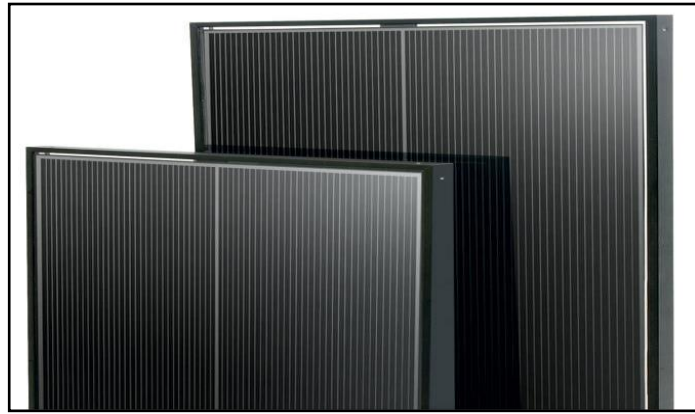
CdTe tek kristal yapı için 1,5 eV polikristal CdTe için 1,45 eV düzeyinde bant boşluğuna sahiptir. Bu değer güneş pilleri ile elektrik elde etmek için çok uygun bir değerdir. CdTe'nin optik absorbe düzeyi ise $10^5/\text{cm}$ olup, oldukça yüksek bir değerdir [7]. Bu özelliğinden dolayı p-tip iletkenlik sağlamak için fotovoltaik uygulamalar da çok uygun bir malzemedir. Bileşik 400°C sıcaklıkta stokiometrik formda kolaylıkla geliştirilebilir. California'da elektroliz yardımı ile hidrojen üretimi için 25 kW'lık iki panel kurulmuştur. Sadece rijit cam ile kullanılabilmektedir. Şekil 2.10'da CdTe güneş pilleri görülmektedir

2.2.3.2.4. Bakır İndiyum Diseleneid Güneş Pilleri (CuInSe2)

Periyodik cetvelin 1. 3. ve 6. grup elementlerinin üçünün veya daha fazlasının bir araya gelmesiyle oluşan yarı iletkenidir. Bu yarı iletkenin absorbe etme katsayısı oldukça yüksektir. Bakır indiyum diseleneid güneş pili, bakır, indiyum ve selenyum ile yapılan birleşik yarı iletken malzemeden üretilir.

Bu ince film güneş pili teknolojisinin diğerlerin üstünlükleri şunlardır;

- Optik absorbe kat sayısı yüksektir,
- İletkenliği ve öz direnci değiştirilebilir,
- Yüksek verimli hücreler fabrika ortamında da üretilebilir.

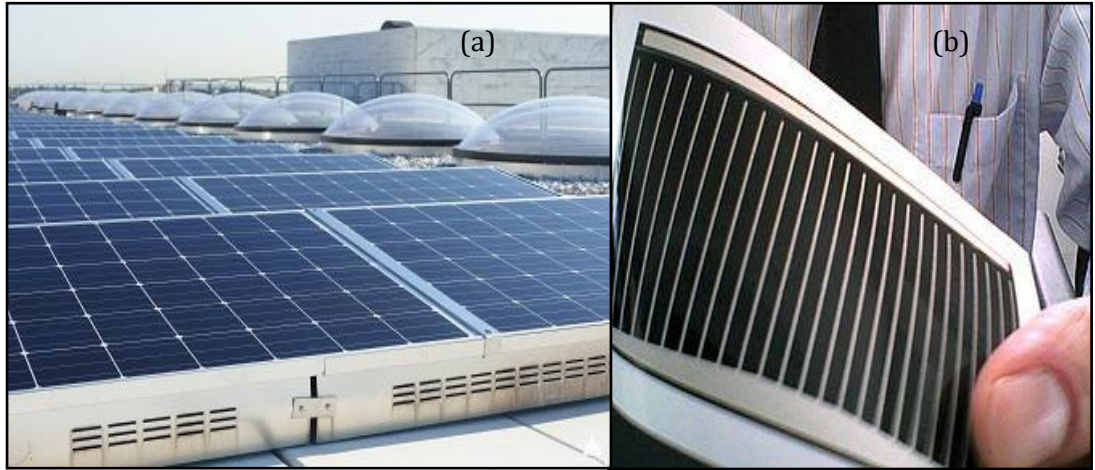


Şekil 2.11: CuInSe2 Güneş pili.

CIS güneş pili oldukça yüksek soğurganlık özelliğine sahiptir. Bu malzemenin ilk 1 mikron kalınlığında ki katmanı, gelen ışınların % 99'unu absorbe edebilir. Dış ortam testlerindeki kararlılığı ise çok iyidir. Bundan dolayı CIS fotovoltaik güneş pili, ticari olarak yaygın kullanılmaktadır. Ayrıca CIS güneş pili hücrelerine Ga (galyum) elementi katılırsa, daha yüksek verim elde edilebilir. Polikristal CuInSe I-III-VI üçlü kalkoprit tipi malzemeler arasında en önemli ışık absorblayıcı güneş hücrelerindendir. 1.04 eV doğrudan bant aralığına sahip ve ince film fotovoltaik araç yapımı için ideal olan 5x10 cm absorban katsayısı karasal güneş spektrumundan daha büyük olması ile öne çıkmaktadır. Şekil 2.11'de CIS güneş modülü görülmektedir.

2.2.3.2.5. Bakır İndiyum Galyum Diseleneid Güneş Pilleri (CIGS)

İnce film güneş pili çeşitlerinden bir diğeri de Bakır indiyum galyum diseleneid olanıdır. Kısaca CIGS olarak adlandırılır. Bu güneş pili, Cam veya esnek yüzey ile kullanılabilir.



Şekil 2.12: a) Global Copper Indium Gallium Selenide (CIGS-CIS) Solar Cells Module Market 2018-Solar Frontier, Solopower, b) CuInGaSe_2 Güneş pili.

CIGS güneş pili diğr ince film güneş hücrelerinden daha yüksek bir verime sahiptir. Birçok ince film güneş pilleri % 8 verime sahipken, CIGS güneş hücresi % 23 civarında verimliliğe sahiptir. CIGS ve CdTe güneş pilleri teorik olarak % 30 verime sahipken, uygulama koşullarında en fazla % 22.6 verime ulaşmaktadır [8].

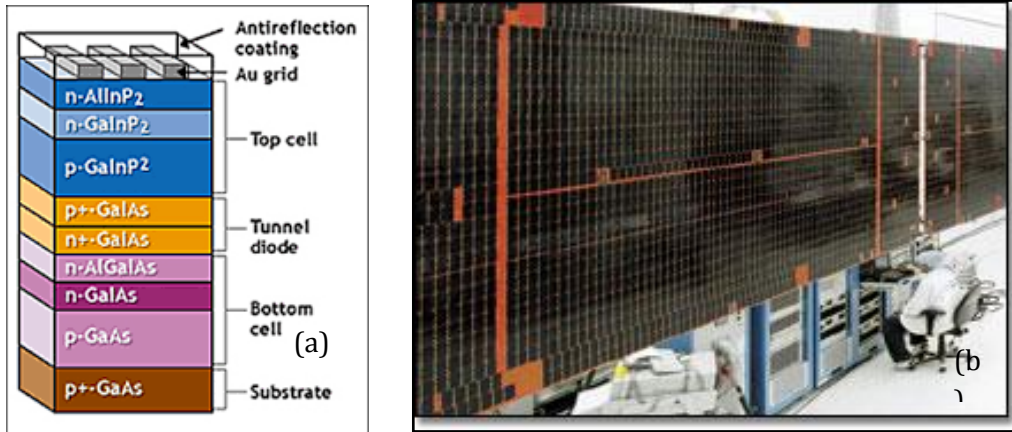
İnce film güneş pili teknolojisinde en önemli avantaj, ucuz üretim şeklidir. Bu güneş modülleri elektriksel olarak içten bağlantılı ve tek parça halinde üretilebilir. Son yıllarda rulo halinde olan esnek güneş pilleri oldukça popülerdir. Özellikle solar çatı sistemleri için fleksibil CIGS güneş pili çeşidi kullanılmaktadır. Hafif ve rulo şeklini alabilen bu CIGS güneş pilleri, uzay teknolojisi açısından oldukça yüksek potansiyele sahiptir. Şekil 2.12’de CIGS Güneş pilleri gösterilmektedir.

2.2.3.3. Üçüncü Nesil Güneş Pilleri

Fotovoltaik endüstrisinde yapılan son çalışmalarda, 3. Nesil fotovoltaik arabant güneş pillerinde % 74.6 verime ulaşılmıştır [9].

2.2.3.3.1. Çok Eklemli Güneş Pilleri

Tek tip malzeme ile yapılan güneş pilleri teorik % 30, uygulamada ise % 25 verim sağlayabilmektedir. Bu yüzden çok eklemli güneş pili üzerindeki araştırmalar oldukça artış göstermiştir. Çok eklemli güneş pili, 2 veya 2’den fazla yarı iletken katmandan yapılmaktadır. Birden çok aktif katmana sahip tandem güneş pillerinin yapılış amacı, her katmanı farklı dalga boyuna duyarlı olacak şekilde tasarlayarak ışık spektrumunun daha geniş kısmından yararlanmayı sağlamaktır. Böylece tek katmanlı bir güneş piline göre daha fazla verim elde edilmiş olur. Katmanlar organik, inorganik veya hem organik hem de inorganik (hibrit) olabilir. Paralel ve seri olmak üzere iki farklı biçimde bağlantı yapılabilir [10].



Şekil 2.13: a) Çok Eklemli Güneş modülü, b) Çok eklemli güneş şeması.

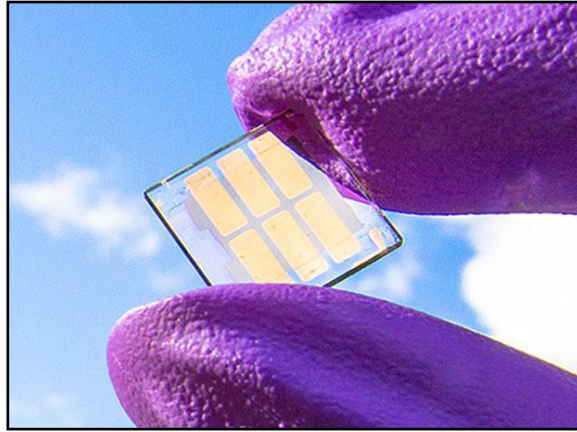
Teorik olarak ideal güneş pili, mor ötesi ve kızıl ötesi arasında bulunan farklı dalga boylarına ayarlı yüzlerce katmandan oluşabilir. Böyle bir durumda % 70 gibi inanılması güç bir verime ulaşabilir. Ancak bu ideal güneş pili uygulama açısından yapılamaz. Bundan dolayı, bilim adamları birkaç katmanlı olan güneş pillerine yoğunlaşmış durumdadır. Günümüzde çok eklemli güneş pili verimliliği % 45-50 gibi düzeylere çıkarılabilmektedir. Konsantre fotovoltaik CPV pahalı ama yüksek verimli çoklu bağlantıya dayanır [11].

Temiz yenilenebilir enerji üretimi için konsantre fotovoltaik teknolojisi yarar ölçek açısından uygun olduğu düşünülmektedir. Bu teknoloji pahalı olmasına rağmen yüksek enerjili çoklu eklemli III-V güneş hücrelerinin verimi % 46 olup modül seviyesinde % 38,9’a ulaşılmıştır. Ayrıca refraktif veya reflektif yüksek maliyetli optik

element ışık konsantrasyonunu 1000 kez arttırarak hücre alanını azaltmaktadır. Direk Yüksek ışınlama ile bu teknolojinin uygun maliyetli elektrik sağlayacağı düşünülmektedir [12]. Şekil 2.13’de Çok Eklemlı Güneş Pili gösterilmektedir.

2.2.3.3.2. Kuantum Noktalı Güneş Pilleri

3.Nesil kuantum dot duyarlılaştırılmış güneş hücreleri benzersiz geniş ışık emilimi için bant boşluğunun ayarlanabilirliği, dar emisyon, kolay işleme, düşük maliyet, yüksek verimlilik ve esnek panellere uygulanabilirliği ile son yıllarda dikkat çekmektedir. Kısa zaman içinde Zn-Cu-in-Se kuantum dot güneş hücrelerinde % 11.6 gibi bir verimlilik elde edilmiş ve NREL tarafından kurşun halid kuantum dot tabanlı pervoksit hücrelerde verim % 13,7 olarak belirtilmiştir [13].



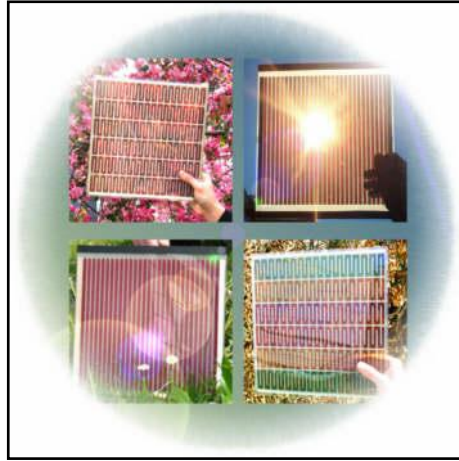
Şekil 2.14: Kuantum noktalı güneş pili.

Kuantum noktaları değişik yöntemlerle üretilen, nanometre büyüklüğünde kristal yarı iletkenlerdir. Kuantum noktalarının avantajları, nokta çapı basit şekilde seçilerek, soğurma eşiğinin ayarlanmasına olanak sağlamasıdır. Kuantum noktaları genelde yapay atomlar olarak adlandırılır. Bu noktalar 3 boyutlu kısıtlamaları ayarlayarak, enerji taşıyıcılarını kontrol olanağı sağlar. Kuantum noktası, yarı iletken malzemenin nanometre büyüklüğündeki granülüdür. Bu nano kristaller, elektronlar için 3 boyutlu kanal işlevini yaparlar. Şekil 2.14’de kuantum noktalı güneş pili fotoğrafı görülmektedir. Yığın haldeki materyalde sabit bir bant aralığı mevcutken kuantum parçacıklar boyuta göre değişen bant aralığına sahiptirler. Büyük boyutlu parçacıklar küçük olanlara göre daha dar bir enerji seviyesine sahiptir dolayısıyla

daha düşük enerjili fotonları soğururlar [14]. p-i-n tasarımındaki güneş pili, iç kısmındaki sıralı diziler içerisine tek boyutlu nokta yerleştirilerek, teorik açıdan % 63 verim elde edilebilir. Kuantum noktalı malzemeler nanometre seviyesindedir ve bant genişliği ayarlanabilir. Kuantum noktalı güneş pili veriminin artmasının nedeni alt boşluk enerjilerinin absorbe edilmesi için noktaların kaynaştırılmasıdır. Bu yöntem ile akım çekildiğinde sıradan çok eklemlili hücrenin veriminden daha yüksek verim elde edilebilir. Verim değeri, fotonların enerjisi ile değil, konukçu bant boşluğu ile sınırlıdır.

2.2.3.3.3. Boya Duyarlı Güneş Pilleri

Boya duyarlı güneş pili hücreleri, silikon gibi yarı iletken ve su gibi çözücü sıvı içinde eriyen tuzla oluşturulmuş bir iletim çözeltisi olan elektrolit sıvı içerir. Yarı iletken ve elektrolit, güneş ışınımı hücrenin üzerine ulaştığında, üretilen yakın bağlı elektron-boşluk çiftlerini ayırmaya çalışır.



Şekil 2.15:Boya Duyarlı Güneş Pili.

Işınım tarafından indüklenen yük taşıyıcıların kaynağı, güneş pili hücrelerine ismini veren ışığa duyarlı boyalardır. En önemli avantajı ise renksiz ve plastik olabilmesidir. Yaygın olarak kullanılan boya ise iyodürdür. Ayrıca, titanyum dioksit (TiO_2) gibi nano malzeme, boya moleküllerini iskelet bir yapıda tutmak için kullanılır. Boya duyarlı hücrelerin güneş pili uygulamalarındaki kullanımı, bitkilerdeki klorofil hareketinin taklit edilme çalışmalarının başlangıcına kadar dayanır. Bu yöntem

bitkilerdeki fotosentez yöntemi ile aynıdır. Şekil 2.15’de boya duyarlı güneş pili fotoğrafı görülmektedir.

Boya duyarlı güneş hücreleri(DSSC) Co(II/III) tris (phenan-throline)-tabanlı sıvı elektrolit ve tekrar duyarlılaştırılmış organik boya kullanılan hücrelerde hücre verimi % 14.30’a ulaşmıştır [15]. Bu hücrelerin en önemli gelişimi 1991’de ki çalışmadır. Bu çalışmada, TiO₂ nano parçacığı daha verimli ve kararlı olan rutenyum (ru) tarafından algılanarak oluşturulan kompleks boya kullanılarak, ışığı soğuran boya geliştirilerek yapılmıştır.

2.2.3.3.4. PCS(polimer solar cell)

Kızıl ötesi ışınları da kullanan, biri %70 diğeri şeffaf olan iki tabakadan oluşan PCS, geleneksel tek katmanlı güneş pilleri ışığın sadece %40’ını absorbe edebilmekte iken yeni geliştirilen şeffaf güneş pilleri infrared (kızıl ötesi) ışınları da duyarlı olduğundan gelen ışınların % 80’ini absorbe etmektedir. Bu da tek katmanlı güneş pillerine göre daha fazla verim elde edileceğini göstermektedir. Yeni nesil PSC’ler, diğ er üretim yöntemlerine göre nispeten daha düşük sıcaklıklarda işlem görerek daha rahat üretilebiliyor [16].



Şekil 2.16: Şeffaf Polimer Güneş Pili.

Yıllardır polimer tabanlı organik fotovoltaiik güneş panellerinde, ticari uygulamalarda da sınır olarak kabul edilen % 10 verimliliğe çıkmak üzere araştırmalar yapılyordu. Şimdi, Guangzhou’da Güney Çin Teknoloji Üniversitesi’nde geliştirilen ters çevrilmiş organik fotovoltaiik paneller % 9.3 verimlilik belgelendi [17].

Polimerler monomer denen çok sayıda basit birimlerin birbirlerine eklenmesiyle oluşur. Polimerik malzemeler bant yapılarından dolayı elektriksel yalıtkan maddeler olarak bilinmekteyken Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Skirakawa'nın başı çektiği araştırmacılar bir polimer olan poliasetilenin metal gibi iletken hale getirilebileceğini gösterdiler. Şekil 2.16'da şeffaf polimer güneş pili fotoğrafı görülmektedir. Günümüzde iletken polimerler güneş pillerinde, OLED'lerde, çeşitli sensörlerde, transistörlerde ve diğer elektronik cihazlarda kullanılmaktadır. Ayrıca polimer esaslı güneş pilleri düşük maliyetli, daha az toksik olan üretim metotları sunmakta ve geniş alanlı, hafif, esnek panellerin üretimine olanak sağlamaktadır [14].

2.2.3.3.5.Yoğunlaştırıcı Fotovoltaik Sistemler

Silisyum bazlı düzlemsel fotovoltaik malzemeden oluşan hücre yüzeyine çarpan güneş ışığı, elektrik enerjisine dönüştürülür. Bu sistemlerde kullanılan malzeme ve hücre alanı büyük, verim düşüktür bu da maliyeti artırmaktadır.



Şekil 2.17:Yoğunlaştırıcı Fotovoltaik modülü.

Silisyum olmayan ince film veya CPV (yoğunlaştırıcı fotovoltaik) teknolojileri ile silisyum veya diğer yarıiletken malzemenin kullanımını azaltmak mümkündür. Böylece, fosil yakıtlardan oluşan geleneksel şebeke elektriği ile güneş santral sistemlerinin ürettiği elektrik rekabet edebilecektir. İnce film teknolojilerinin üretimi

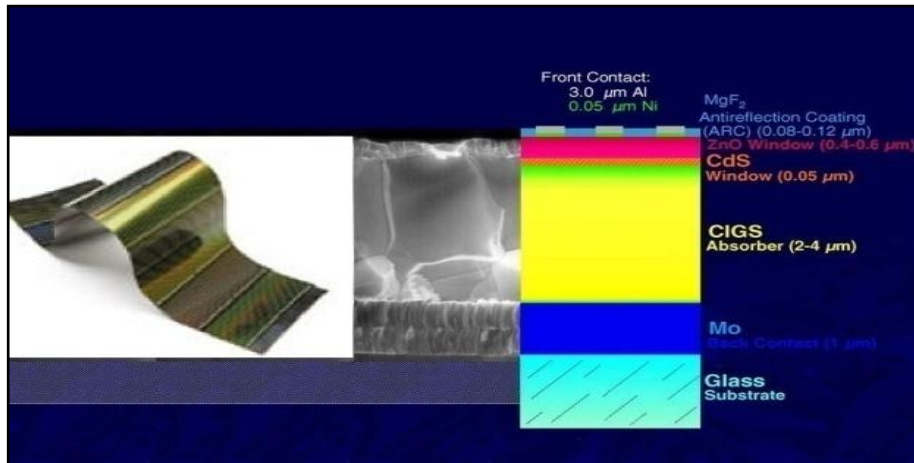
ucuz olmasına rağmen, daha nadir kullanılması ve kaynak malzemenin (Ga, In gibi) pahalı olması, verimli ve güvenilir olmalarına rağmen, yaygın kullanımını kısıtlamaktadır. Diğer yandan, CPV teknolojisi, daha az malzeme kullanılması dolayısıyla daha düşük fiyat, yüksek verim ve daha etkin pratik bir yol sunmaktadır. Optik yoğunlaştırıcılar (CPV), güneş ışınlarını çok küçük bir alan kaplayan (1 cm^2) hücrenin üzerine odaklar ve güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştürür. CPV teknolojilerinde pahalı olmayan aynalar ve mercekler gibi optik malzemeler kullanılır. CPV yoğunlaştırıcıdaki ışığın odaklandığı hedef alana bir PV yarıiletken malzeme yerleştirilir, diğer düzlemsel güneş hücrelerine göre daha küçük alana merceklerle sağlanan daha yüksek yoğunluktaki ışık ışınlarının düşürülmesi ile daha yüksek verimde enerji üretimi sağlanmaktadır. Burada kullanılan PV malzeme Si dan 10 kat daha pahalı olmasına rağmen yüksek verim ve az malzeme kullanımından dolayı toplam maliyet daha düşük olmaktadır. CPV sisteminde kullanılan çok eklemlı güneş hücreleri, dönüşüm veriminin artmasına yardımcı olmaktadır. Son yıllarda yapılan çalışmalara göre; çok eklemlı güneş hücrelerinin kullanılmasıyla verimi % 45 'e ulaşmıştır. Bu çok eklemlı PV sistemler, güneş spektrumunun önemli bir kısmını kullanarak, gelen güneş enerjisini daha verimli bir şekilde elektrik enerjisine dönüştürmektedirler. Şekil 2.17'de Yoğunlaştırıcılı fotovoltaiik modül fotoğrafı görölmektedir.

CPV modöller düzlemsel PV ile karşılaştırıldığında avantajları:

- Verilen bir alana düşen güneş enerjisinden üretilen aynı miktardaki enerji için, diğer PV sistemlere göre aktif yarıiletken malzemenin maliyeti 1/1000 i kadardır.
- Güneşten üretilen elektriğin fiyatı günümüzde kullanılanın yarısından azdır.
- Düzlemsel PV veriminin iki katı verime sahiptir [18].

3. CuInGaSe₂ GÜNEŞ PİLLERİ

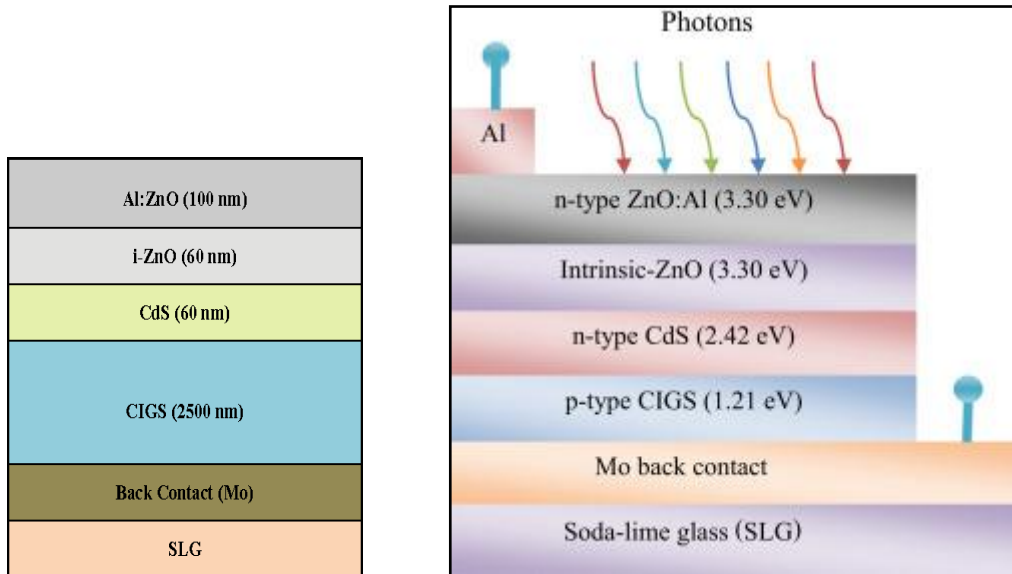
Grup IBIIIAVIA bileşimindeki yarıiletkenleri oluşturan IB(Cu, Ag, Au), IIIA (B, Al, Ga, In, Tl), VIA(O, S, Se, Te, Po) elementleri ince film güneş hücreleri için mükemmel absorber materyallerdir. Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de CIGS güneş pilinin katmanları gösterilmiştir. Genellikle Cu, In, Ga, Se, S kompanları kullanılarak CIGS(S) veya Cu(InGa)(SeS)₂ veya CuIn_(1-x)Ga_x(S_ySe_(1-y))k yarı iletken yapıları oluşturulabilmektedir [19]. Kalkoprit I-III-VI₂ yarıiletkenler (I = Cu, Ag; III = Al, In, Ga; VI = S, Se, Te) malzemelerinden üretilen yarı iletkenlerin uygun band aralığının olması, yüksek absorpsiyon katsayısına sahip olması ve n/p tipi iletken üretimi kolay olduğundan solar enerji uygulamalarında ilgi çekmektedir [20].



Şekil 3.1: CIGS tabakalarının şematik, fotoğraf ve SEM görüntüleri.

Bakır(Cu), indiyum(In), selenyum(Se) elementlerinin üçlü bileşiği olan CuInSe₂ (CIS) 1,1 eV direk bant aralığına sahiptir fakat optimum bant aralığı olan 1,45 eV değerinden düşük olduğundan bu yapıya galyum (Ga) elementi eklenerek oluşturulan CuInGaSe₂ (CIGS) dörtlü birleşimi, uygun yasak band aralığına sahip olması, yüksek absorpsiyon özellikleri, uzun süreli stabiliteye sahip olması gibi özelliklerinden dolayı geliştirilmeye açık malzemelerdendir [21-23]. CIGS dörtlü bileşimine sülfür (S) elementinin eklenmesi ile CIGS dörtlü birleşik yapısı CuInGaSeS (CIGSeS) beşli bileşik yapısı haline getirilebilir. Günümüzde giyilebilir esnek güneş yapılar içerisinde CIS/CIGS/CIGSS ince filmler en popüler yapılardır [24].

CIGS dörtlü bileŖiđi ile üretilen gneŖ hücrelerinde bugüne kadar en yüksek verim % 22,6 seviyesinde kayıt edilmiŖtir [22]. Fakat ticari olarak üretilen CIGS gneŖ hücreleri genellikle % 13-15 verim aralığında kalmaktadır [25]. CIGS yapısı oluŖturulurken her bir malzeme için atomik oranlar; Cu: 1, In+Ga: 1 ve Se: 2 olacak Ŗekilde retilir. CIS yapısına Ga elementi eklenerek oluŖturulan Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ yapısının içeriğindeki Ga/(In+Ga) oranı x = 0 ila x = 1 arasında deđiŖtirilerek yasak band aralığı 1,04 - 1,67 eV değerleri arasında deđiŖtirilebilmektedir, bu yasak bant aralığının geniŖliđi Ga⁺³, In⁺³ iyonlarının yer deđiŖtirmesi ile sağlanabilir [26]. CIGSeS beŖli bileŖiđinde de S/(S+Se) oranı deđiŖtirilerek yasak band aralığı üzerinde deđiŖiklik yapılabilir. Bu farklı bileŖik kompozisyonları ile farklı yasak band aralığı elde edilebilmektedir [27]. CIS ve CIGS malzemeleri cam altlıklar üzerine uygulandıkları gibi esnek ve elik gibi farklı altlıklar üzerine kaplanabilmektedir. AŖađıda CIGS pilinin Ŗematik gösterimi mevcuttur.



Ŗekil 3.2: GneŖ pilinin katmanlarının Ŗematik gösterimi.

3.1. CIGS Pili İçin Altlık zellikleri

Fotovoltaik uygulamalar için kullanılan malzemeler arasında CIGS ve CIS dŖk maliyeti ince film gneŖ hücrelerin araŖtırmalarına dayanarak geliŖtirilmesinde en önemli adaylardan biridir. İnce, hafif, üretimi kolay ve verimli gneŖ pillerinin yapılması direk olarak gneŖ enerjisinden elektrik üretimini verimli olarak sağlaması,

elektriksiz ortamlarda portatif güç kaynağı olarak kullanılması ve birçok elektronik uygulamada kullanılması açısından önem taşımaktadır. Günümüzde kullanılan güneş pili teknolojisinin gelişmesi ile fiyatların düşmesi ve güneş pilinde birim alandan alınacak verimin artmasını sağlayacak yeni tasarımlarla güneş pilleri enerji pazarında daha etkin bir rol alacaktır. Ticari üretimin gelişmesinde en büyük etken maliyet olduğundan bu konuda çalışmalar daha fazla yoğunlaşmaktadır. Maliyeti indirecek en önemli unsur ise yarı iletken absorplama tabakası ve çeşitli katmanlar olarak filmler halinde kaplanan diğer malzemelerin maliyetleridir. Cihaz yapımı sırasında geleneksel yöntemlerle yapılan üretimde çok kayıp olmakta ve maliyet artmaktadır. Ayrıca camın kırılabilir olması nedeniyle taşıma ve üretim maliyeti artmakta ve kullanım ömrü azalmaktadır. Bu nedenle altlık olarak alternatif olarak çelik, titanyum, alüminyum gibi metaller denenmektedir. Yaptığım çalışmada altlık olarak alüminyum ve cam tabanlar kullanılacaktır.

Altlık seçiminde dikkat edilmesi gereken bazı özellikler bulunmaktadır. Bunlar;

- Vakumda herhangi bir gaz salınımı olmaması,
- Yüksek verimli CIGS absorber tabakasının depolanması için yüksek ısıl stabiliteye sahip olmalı, substrat sıcaklığı 500-600°C'ye kadar çıkmalıdır. 350°C'nin altındaki sıcaklıklarda substratın genellikle kalitesi de hücre performansı da düşük olmaktadır.
- Uygun termal genleşme katsayısına sahip olmalı; substratın termal genleşme katsayısı CIGS tabakası ile aynı düzeylerde olmalıdır ki, CIGS'e yapışma problemi olmamalı. Mo'nun düşük termal genleşme katsayısına (CTE) sahip olması yüksek sıcaklıklarda Mo tabakasının kırılmasına sebep olmaktadır.
- Kimyasal inertlik; Substrat aşınmamalı ve çözünmemeli, özellikle selenyum ile reaksiyona girmemelidir. Ayrıca herhangi bir impürite ihtiva etmemelidir. İstisna olarak SLG(soda lime glass) Na salınımı gerçekleşir ve bu da hücre performansını arttırmaktadır.
- Uygun Nem Bariyeri: altlık güneş hücresi tabakalarını (back kontak) arka kısmından kaynaklanacak çevresel saldırılardan ki bu bahsedilen su buharı geçirgenliğidir, uzun süreli operasyonlar boyunca korumalıdır.
- Altlık hafif, ucuz ve imalatı kolay olmalıdır [28].

Güneş hücrelerinin absorblayıcı tabakası farklı yöntemlerle cam, metal veya polimer altlıklar üzerine kaplanmaktadır. Günümüzde ticari olarak en çok soda-lime glass kullanılmakla birlikte birçok bilimsel çalışmada da SLG kullanılmaktadır. Cam altlık kullanmanın Na salınımı yapması yanında, ince olması(<30mikron), hafif olması, pürüzlüğünün çok az olması avantajları iken esnek olmaması, kırılğan ve gevrek olması ise dezavantajlarıdır. SLG yapısındaki Na tavlama esnasında CIGS yapısına katılır ve yapının elektronik özelliğini arttırarak verimini önemli ölçüde arttırır [29]. Camın iletken olmamasından dolayı üzerine sputter yöntemi ile 1-2 mikron kalınlıkta Molibden kaplanır. Ayrıca cam güneş panellerinin taşınması, montajı ve ömrü açısından negatif etki yaratmaktadır ve bu durum esnek altlıklı güneş pilleri üzerine yoğunlaşılmasına yol açmıştır. Bu altlıklar arasında Mo folyo, Ti folyo, paslanmaz çelik, alüminyum, Cr ve polimer esaslı altlıklar denenmiştir [30]. Metal altlık olarak paslanmaz çelik(Cr-Stainless steel), Cr folyo veya titanyum folyolar yüksek sıcaklıkta CIGS üretimine uygundur(550°C). Alüminyum folyo ise düşük sıcaklıklarda uygundur. Yüksek depolama sıcaklığı absorber tabaka üzerinde olumlu etkiler yaratmaktadır. Diğer taraftan ise altlıktan difüze olan impüritelerin CIGS tabakasının kalınlığını arttırması ve yapıda hata oluşturması istenmeyen bir durumdur. Metal altlık olarak paslanmaz çelik(Cr-Stainless steel) veya titanyum yüksek sıcaklıkta CIGS üretimine uygundur(550°C) [31]. Alaşımlanmamış çelik daha ucuz bir alternatif altlıktır. Fakat korozyon ve yüksek termal genleşme katsayısı sorunu mevcuttur.

Alüminyum ucuz ve hafiftir fakat CTE'si düşük olduğundan düşük sıcaklıklarda CIGS depolamalarda kullanılır. CdS tabakası kimyasal banyo ile depolanır. Numunenin arka kısmı(back kontak) SnO₂ ile korunamaz. Al ve OH - arasında kimyasal reaksiyon gerçekleşir. Alüminyum iyonları banyo bileşimine geçer ve banyo bileşimini bozar. Ayrıca CIGS'leri Al folyolara yüklemekteki diğer sorun da termal genleşme katsayıları arasındaki farktan kaynaklanmaktadır [32, 33].

Titanyum % 99,5 saflıktadır. Güneş hücreleri çok saf titanyum veya Cr folyolar üzerine hiçbir bariyer tabakası kullanılmadan yapılmasına rağmen CIGS tabakasına zarar vermemiştir fakat çok pahalı olması büyük bir sorun teşkil etmektedir. En çok kullanılan ticari çeliğin ucuz olmasına karşın CIGS tabakasında impüritelere sebep olmasından dolayı olumsuz etkileri vardır. Titanyum % 99,5 saflıktadır. Çelik ise % 81

Fe , % 17 Cr, Mn, Si, C, P, S'den oluşmaktadır. Burada bahsedilen % 81 oranındaki demir yüksek sıcaklıklarda CIGS absorber tabakasına difüzyon olur. Bu nedenle SiOx, Al₂O₃ veya Cr ve ZnO çelik yüzeyine uygulanarak Fe'den gelecek kontaminasyon etkileri azaltılmaya çalışılır. Çelik üzerine CIGS kaplama olayı yüksek sıcaklıklarda gerçekleştiğinden, çelikten kaynaklanan impüriteler (Fe, Cr) CIGS tabakasına geçiş yapar ve CIGS'in kalitesi düşer. Bu nedenle SiOx, Al₂O₃ veya Cr belirli bir kalınlıkta çelik folyolar üzerine uygulanarak Fe kaynaklı kontaminasyon etkileri azaltılmaya çalışılır [28]. Paslanmaz çelik üzerine CrN uygulandığında Cr-Se reaksiyona giriyor ve CIGS kalitesi düşüyor. CIGS'in XPS analizlerinde arka kontakta Fe ve Cr metalleri gözlenmiştir [30]. İletken altlıklar üzerine ince ve esnek dielektrik tabaka ile elektrik izolasyonu gerekir. Bu izolasyon difüzyon bariyerinden daha gereklidir. İzolasyon tabakaları genelde iyi difüzyon bariyerleri olmakla birlikte karşılıklı geçişler söz konusu değildir. Yüksek sıcaklıktaki Se buharında bariyer tabakasının formunda bir değişiklik olmamalı ve prosesin farklı aşamalarında özelliğini korumalıdır.

Plastik altlık türevi malzemelerin CIGS için en uygun olanı 400°C ve daha yüksek sıcaklıklarda stabil olan polyimides (PI)dir. Bunların çok hafif olması, yalıtkan olması ve metal folyolara oranla düzgün yüzeylerinin olması istenen özellikleri olmasına karşın düşük ısıl stabilitelerinin olması ve yüksek genleşme katsayılarının olması (CTE) ise istenmeyen özellikleridir.

Metal folyolar ve PI'lar genellikle Na ihtiva etmez. Dışarıdan Na eklenmelidir. CIGS Tabakasında Na kontaminasyonunun faydaları 1993 yılında farkedilmiş fakat kanıtlanamamıştır. SLG'de kendiliğinden difüzyon olurken, metal ve plastik altlık kullanıldığında Na eklenmesi gerekmektedir. Bu Na eklenmesi back kontakdan önce veya back kontak yüklemesi esnasında yapılır. Çelik üzerine Na eklenmesi sonucunda verim % 16' ya kadar çıktığı belirtilmiştir [34-36]. Na kaynağı olarak; NaF, Na₂S, NaSe precursor olarak kullanılmaktadır.

CIGS yapısına bazen 'S' eklenmesi absorber yapısını iyi yönde etkiler ve absorber bant aralığını genişletir. Na₂S kullanıldığında her iki özellik de elde edilmiş olur. NaF ise diğer precursorlara göre hava ile daha yavaş reaksiyona girer ve kullanımı daha kolaydır. 'Flor' CIGS yapısına katılmaz ve ortamdan hemen ayrılır. Tüm bu yöntemlerde Na miktarı kontrollü olmalıdır. Fazla Na olursa absorber tabakasında bozunma olur; az olursa da etkili olmaz.

'Na' CIGS yapımında farklı sıcaklıklarda farklı davranır. Örneğin 350-400°C'de CIS oluşumunu geciktirmiştir. Bu da CIGS üretiminde bu durumun negatif etki yarattığını göstermektedir. Ayrıca düşük sıcaklıkta atom hareketleri de yavaşlayacaktır ve bununla birlikte Na olmasının faydası olarak düşük sıcaklıkta kristal kalitesi artacaktır.

3.2. CIGS Pilinin P-Absorbans Tabakasının Üretim Yöntemleri

CIS ve CIGS soğurucu ince film tabakası ve CIGS nano tozların sentezinde birçok yöntem kullanılmaktadır. İnce film oluşturulmak için kullanılan başlıca yöntemler; RF ve DC saçtırma(sputter), termal ve flash buharlaştırma(evaporation), kimyasal ve fiziksel buhar biriktirme, elektro depolama gibi farklı ince film kaplama yöntemleriyle üretilebilmektedir. Vakumlu ve vakumsuz yöntemlerde elde edilen yapıyı optimize ederek işlevselleştirmek için spesifik termal proses uygulanarak absorplayıcı tabakanın kalitesi artırılır [37]. Priya vd. farklı sıcaklıklarda flash buharlaştırma yöntemi kullanarak oluşturdukları CIGS filmini 400C de N₂:H₂ gaz ortamında tavlama yaparak ince film CIGS elde etmişlerdir [38]. Saleh vd. e-beam buharlaştırma yöntemiyle ball milled yöntemiyle oluşturulmuş farklı miktarlarda galyum elementi içeren toz karışımlarıyla ince film CIGS üretmişlerdir ve % 12.87 verim elde etmişlerdir [39]. Philip vd. multi step co-evaporation yöntemiyle % 22,6 ile en yüksek verimi elde etmişlerdir[40]. Jiang vd. Cu:In:Ga:Se=25:17.5:7.5:50 miktarlarından oluşan dördü target ile CIGS ince film oluşturulup 550°C de Selenyum bulunan vakum ortamda tavlama yapmıştır [41]. Jae vd. önceki Sputter yönteminden farklı olarak RF Magnetron Sputter ile tek adımdan üçlü CuInSe ve CuGaSe targetlar kullanarak Ga/(Ga+In) kompozisyonu kontrol edip selenizasyon yapmadan yüksek kaliteli CIGS filmleri üretilebilmiştir [42]. Sputter tekniği kullanarak CIGS modül üretimi yapan firmaların ulaştığı verimler ise şöyledir; Miasole% 16.5, Solar Frontier % 15, AVANCIS % 17.9 [43]. Buharlaştırma, sputter gibi yöntemlerle çok kaliteli filmler üretilebilmekte fakat büyük ölçeklerde üretim yapılamamakta ve enerji yoğun prosesler olduklarından oldukça maliyetlidirler. Bu nedenle düşük maliyetli vakumsuz teknikler üzerinde yoğun bir şekilde çalışılmaya başlanmıştır.

3.2.1. Elektro Depolama Yöntemi İle İnce Film Cıgs Sentezi

CIGS sentezinde en yaygın kullanılan teknik elektro kaplama tekniğidir. Elektro kaplama yönteminde uygun şartların oluşturulması için gerekli literatür taraması yapılarak en uygun şartlar oluşturulmaya çalışılmıştır. $(\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})(\text{Se}, \text{S})_2$ absorbands bandının tek banyoda elektro depolanması konusunda birçok çalışma yapılmıştır. Sun vd. yaptığı çalışmada, elektro-kaplamada bağlayıcı ajan olarak çözeltinin pH değerini 2'ye ayarlamak için HCl, asetik asit ve oksalik asit kullanarak CIS yapısına etkisini araştırmış ve oksalik asit kullanıldığında morfolojisinin daha iyi olduğunu ve ikincil fazların oluşmadığını belirtmiştir [44]. Gulliemoles tarafından PV hücrelerini oluşturan tüm tabakaların Mo/CuInSe, CuInSe/CdS, CdS/TCO tabakaları arasındaki stabilite incelenmiştir [45]. Ren vd. CuInSe₂ için mikroyapıyı inceleyerek tek banyoda tüm elementleri indirgeyerek kompozisyonun PV'nin özelliklerine etkisini inceleyerek, farklı metal iyon konsantrasyonu ve film kompozisyonunun Se/Cu oranına bağlı olduğunu belirtmiştir [46]. Li vd. ise Mo folyo ve SnO kaplı SLG üzerine elektro depolamayla CuInSe₂ kaplamıştır ve filmin büyüme mekanizmasını incelemek için uyguladığı potansiyeli değiştirerek kompozisyondaki değişikliği incelemiştir [47]. Lui vd. Taguchi metodunu kullanarak tek banyoda optimum elektro depolama parametrelerini belirlemek için farklı iki tavlama sıcaklığı, farklı konsantrasyonlar ve farklı pH'ler denemiştir [48]. Chaure vd. voltaja göre farklı morfolojide farklı tane boyutları elde ettiğini belirtmiştir [49]. Ugarte vd. CuInSe₂ glisin asit ortamda kompleksleştirici olarak EDTA(etilendiamintetraasetikasit) kullanarak tek adımda elektro depolamada EDTA'nın etkisini incelemiştir [50]. Lai vd. kompleksleştirici olarak sitrat kullanarak elektro depolamadaki etkisini CV analizi ile incelemiştir [51]. Hamrounia de çalışmasında kompleksleştirici olarak sodyum sitrat kullanmıştır ve tavlama sıcaklığının CIS yapısına etkisini incelemiştir, yüksek sıcaklıkta CIS yapısının daha düzenli olup, yan ürünlerin daha az oluştuğunu belirtmiştir [52]. Valderrama vd. Mo üzerine Elektro depolama yöntemiyle CIGSe kaplamasındaki yapışma problemini çözmek için Mo yüzeyini önce Cu ile kaplamıştır ve daha uniform bir yüzey elde etmiştir [53]. Lui vd. yaptıkları çalışmada pulse elektro depolama yöntemini kullanarak kapladığı CIGSe filminin CV analizlerini yapmış ve iyi bir morfoloji gözlemlemiştir [54].

Gulliemoles vd. CIGSE'in katmanları arasındaki stabiliteyi incelemiştir ve Mo ile CIGSe arasında stabilitenin çok iyi olduğunu ve Molibdenden CIGSe yapısına hiçbir impürite geçmediğini belirtmiştir [55]. Bouabid vd. tek adımda CIGSe depolamada, elektrolit kompozisyonunu, reagent konsantrasyonunu, depolama potansiyelini değiştirerek depolama parametrelerinin kompozisyon üzerindeki etkilerini incelemiştir. Ayrıca kompleksleştirici olarak da sitrik asit kullanmıştır [56].

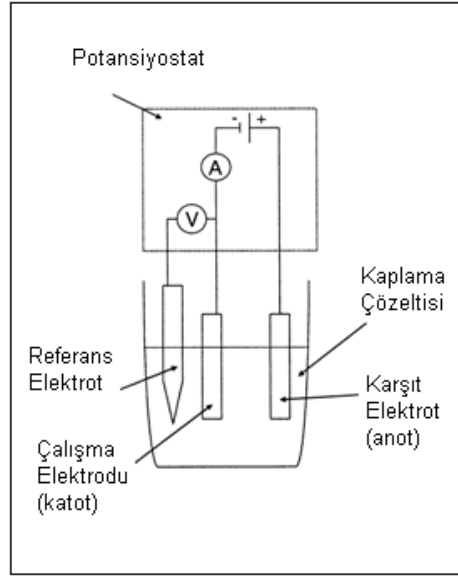
Ihlal vd. elektro depolama ile sputter yöntemlerini karşılaştırarak elektro depolama yönteminin daha ucuz, kolay olmasıyla birlikte iyi kalitede CIGSe ve CuInSe elde edildiğini belirtmiştir [57]. Ganchev vd. CuInGa elementlerinin olduğu çözeltiyi kullanarak molibdenyum kaplı cam taban üzerine CIG filmini kaplayıp 560°C de selenyum gazı altında tavlama yapmıştır [58]. Duchatelet vd. oda sıcaklığında Cu, In, Ga içeren çözelti kullanarak tek adımda eş zamanlı depolama yöntemini kullanarak oluşturduğu ince filmi 550-600°C selenyum tozu kullanarak tavlama yaparak % 12.4 verimle ince film CIGS elde etmiştir [59]. Bhattacharya vd. elektro depolama yöntemiyle birlikte fiziksel buhar depolama yöntemiyle yapıya aşırı galyum ekleyerek % 15.4 verim elde etmişlerdir [60]. Lui vd. birçok çalışmada Pulse elektrodopolama tekniği ile CIGS depolama çalışmalarında Ga katılımı sağlanamadığı için deneme yapmış ve az da olsa Ga katılımı sağlayarak 1,17 eV band aralığına sahip olan CIGS film oluşturmuştur [54].

Elektrokaplama metodunun bazı avantajlarını şöyle sıralayabiliriz:

- Geniş alanlı filmlerin üretimine olanak sağlar.
- Yüksek kalitede film oluşumuna olanak sağlarken üretim maliyeti de beraberinde düşük tutulmaktadır.
- Düşük maliyetli fakat yüksek hızlı gerçekleştirilen bir prosestir.
- Düşük maliyetli başlangıç malzemeleri (düşük saflıkta tuzlar ve solventler gibi) kullanımına uygundur.
- Uygun banyo şartları oluştuğunda sürdürülebilir bir prosestir.
- Çok bileşenli hücrelerin üretimine olanak sağlar.
- Elektro kaplama prosesi düşük sıcaklıktaki kaplama banyolarında gerçekleştirilir.

- Kaplanan filmler çeşitli şekil ve formlarda olabilmektedir.
- Kaplama hızı bir takım parametrelerle kontrol edilebilmektedir.
- Kaplama tamamlandığında çözelti geri dönüşümlü olabileceğinden minimum atık oluşur.

Elektrokaplama izotermal bir prosesdir, bu prosesle üretilen filmin kalınlığı, morfolojisi ve kompozisyonu elektriksel parametrelerle belirlenebilir. Bu yöntemde elektriksel akım yoğunluğu, kaplama banyosunun koşulları (sıcaklık, pH banyo bileşenlerinin kompozisyonları kullanılan kompleks yapıcı ajanlar) ve tavlama koşulları (süre, uygulanan sıcaklık ve atmosfer koşulları) oluşan Cl(G)S filmlerin özelliklerini etkileyen faktörlerdir. Bu yöntemde sistem üçlü elektrot, potansiyostat ve kimyasalların içinde bulunduğu kaplama çözeltisinden oluşur. Üçlü elektrot sistemi referans elektrot, çalışma elektrodu ve karşıt elektrotdan oluşur. Referans elektrot gerilimi ölçmek için kullanılan bir elektrottur. Referans elektrodun potansiyeli kesinlikle bilinmelidir ve kaplama sırasında bu değer sabit kalmalıdır. Referans elektrottan akım akışına izin verilmez. Referans elektrot olarak SHE, SCE ve Ag/AgCl elektrotları kullanılabilir. Çalışma elektrodu sistemde katot olarak kullanılan elektrottur. İlgilenilen indirgenme reaksiyonları bu elektrotta gerçekleşir. Membran, karbon elektrotlar $Zn/ZnSO_4$, $Cu/CuSO_4$, Au/Pt çalışma elektrodu olarak kullanılabilirler. Çalışma elektroduna elektron verdiğimizde oluşan gerilimi düşürebiliriz. Karşıt elektrot ise sistemde anot olarak kullanılan elektrottur. Pt ve Au karşıt elektrot olarak kullanılabilir. Bu elektrotta yükseltgenme reaksiyonları meydana gelir ve elektronlar açığa çıkar. Bu elektrodun gerilimini arttırmak için elektroda elektron veririz. Potansiyostat ise çalışma elektrodunun referans elektroda göre potansiyelini ölçer ve kontrol eder. Amaç önceden belirlenen ve ölçülen potansiyel arasındaki farkı minimize etmektir. Bu da çalışma ve karşıt elektrot arasındaki akan akımın ayarlanması ile elde edilir. Elektrokaplama sistemi Şekil 3.3'de şematize edilmiştir.



Şekil 3.3: Elektro Kaplama Düzeneği.

Elektrokaplama yöntemiyle oluşturulan CuInGaSe_2 filmlerin özelliklerini etkileyen önemli parametreler vardır. Bunlar elektriksel akım yoğunluğu, kompozisyon, kaplama banyosunun sıcaklık, pH gibi işlem koşulları ve tavlama koşullarıdır. Elektro depolama metal tuzlarının çözündüğü elektrolit çözeltisindeki metal iyonları, uygulanan potansiyel standart indirgeme potansiyelini aştığında iletken katot yüzey üzerine çöker. Çoklu elementlerin indirgenmesi tekli elementlerle kıyaslandığında oldukça komplekstir, çünkü farklı elementlerin farklı redoks potansiyelleri ve indirgeme kinetikleri vardır.

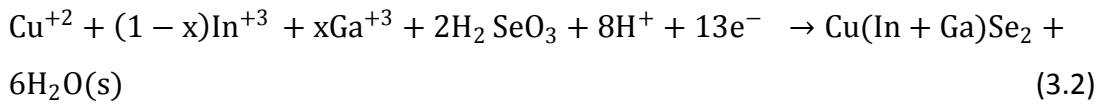
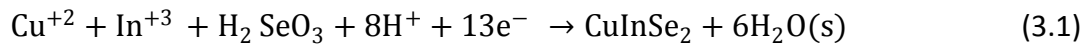
CIS filmler için birçok elektro depolama raporu varken, CIGS filmler için kısıtlı sayıda rapor bulunmaktadır. Bunun sebebi geniş potansiyel aralığına sahip dört elementin elektrokimyasını kontrol etmekteki zorluktur. İndirgeme potansiyellerine bakıldığında; Se^{+4}/Se (0,740V), Cu^{+2}/Cu (0,342V), In^{+3}/In (-0,338), Ga^{+3}/Ga (-0,523V) şeklindedir. Düşük negatif potansiyele sahip olma durumu, istenilen seviyede Ga elementinin film üzerine çökmesini engellemektedir. Ga^{+3} ve In^{+3} iyonlarının stabil olmaması, oksit ve aşılması gereken diğer ikincil fazların oluşması da bir diğer zorluktur.

CIGS bir veya 2 aşamada elektro depolama yapılabilir. Tek adımlı depolamada elektrolitin pH'ı ve konsantrasyonu her bir elementin elektrot potansiyellerini

birbirine yaklaştıracak şekilde olmalıdır. İki aşamalı proste ise tekli elementler, ikili veya üçlü filmler selenizasyon işlemi ile oluşturulur.

Elektro depolama yapılmış CIGS yapısında kötü kristal yapı ve ikincil faz olarak Cu-Se bulunur. Yüksek sıcaklıkta selenyum ortamında tavlama yapılarak uniform tanecik boyutlu, çatlaksız, sıkı ve düzgün kristal yapıya sahip CIGS ince film elde edilebiliyor. Filmin morfolojisi ve dönüşüm verimi üretilmiş filmin yapısındaki elementlerin bağıl oranlarına bağıdır. Cu/(In+Ga) ve Ga/(In+Ga) oranları hücre performansında kritik rol oynamaktadır [61].

CuInSe₂ nin elektrokaplama koşulları temel olarak Cu, In ve Se nin kaplanması için bir takım elektrokimyasal reaksiyonlar eşitlik 3.1 ve eşitlik 3.2' deki gibidir [62].



Üçlü CIS bileşiminin direkt elektrokaplaması bir miktar zordur. Çünkü koşullar bir bileşenin kaplanması için uygunken bir diğerrinin kaplanması için daha farklı olabilir. Bu zorluklardan birisi denge potansiyellerinin farklı olmasıdır. Bu durumda Cu, In ve Se un potansiyellerini birbirine yaklaştırmak için elektrolite kompleks yapıcı ajanlar eklenmiştir. Citrate ions ve triethanolamine CIS in elektrokimyasal olarak kaplanması için en bilinen kompleks yapıcı ajanlardır [63, 64]. Bunların dışında literatürde sık kullanılan bir başka kompleks yapıcı ajan da ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) olarak kaydedilmiştir [65], [50]. EDTA varlığının film üzerindeki etkisi incelenmiş ve EDTA kullanılan kaplama banyolarından oluşturulan filmlerde fotoakım yoğunluğunun daha yüksek olduğı gözlemlenmiştir [51]. Elektrokaplama banyolarında seşilen solventin önemini anlamak için bir takım çalışmalar yapılarak gözlemlenmiştir. Örneğın solvent olarak su kullanıldığında, kaplama banyolarında In ve Ga un verimleri H⁺ nın indirgenmesi ile sınırlanmaktadır. Böyle olduğunda da kompozisyon homojen olmamakta ve bu sebeple de hücrenin verimi sınırlanmaktadır. Bundan dolayı kaplama banyosunda suya alternatif olarak alkol kullanımı düşünölmüştür. Alkol çözeltisinin geniş bir

elektrokimyasal yelpaze sağladığı ve yüzeyi modifiye edici özelliği olduğu, yapılan çalışmalar ile gözlemlenmiştir [66, 52].

Kaplama prosesinin ardından gerçekleştirilen termal tavlama işlemi kalkoprit yapıda çatlakları olmayan ya da çok az olan, iyi kompakt yapıda düzgün tane boyutuna sahip CIGS filmlerin üretimi için gerekli bir prosesdir. Selenizasyon süresinin ve sıcaklığının CIGS film üzerindeki etkisi büyüktür. Selenizasyon süresi sabit tutulduğunda aşırı yüksek selenizasyon sıcaklığı CIGS filmin yüzey morfolojisi üzerinde zarar verici etki yapar. Bu sebeple yüksek verimli CIGS güneş hücreleri için selenizasyon sıcaklığının ve süresinin uygun seçilmesi çok önemlidir. Selenizasyon süresi filmin kalınlığına yapısına ve kompozisyonuna bağlı bir parametredir. Genellikle selenizasyon prosesi turbo fırın kullanılarak yapılır. Se atmosferinde 500-550°C lerdeki sıcaklıklarda 1 saat civarında tavlama prosesi gerçekleştirilir. Yapılan çalışmalarda CIGS ince film fotovoltajından selenyum kaçışını engellemek için selenyum tozunun selenyum kaynağı olarak çok zehirli olan H_2Se gazı yerine ısıtıl işlem sırasında eklenebileceği görülmüştür [67], [54].

3.3. Solvothermal Yöntemle Cıgs Nanotoz Sentezi

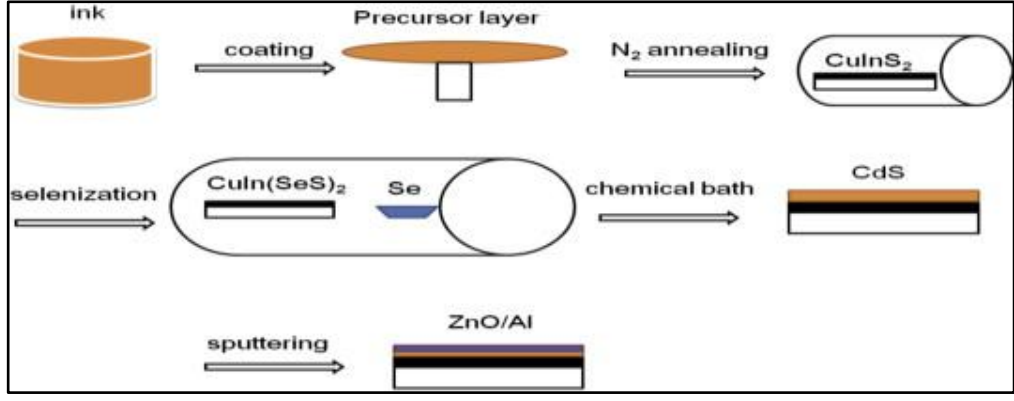
CIGS nano toz sentezinde kullanılan başlıca yöntemler; mikrodalga, ultrasonik yöntem, mekanik alaşımlama, elektrokimyasal ve solvothermal gibi yöntemler kullanılmaktadır. Bensebaa vd. herhangi bir organik çözücü kullanmadan Cu, In,Se/S, kimyasallarını suda çözündürerek merkaptan asetik asit ile 30 dakika mikrodalga cihazında tutarak sentezlenmiştir[68]. Rohom vd. yaptıkları çalışmada, asidik ortamda FTO(florine doped tin oxide) kaplı cam üzerine pH3 ortamda elektrokimyasal yöntemle CIS film kaplama yapmıştır [69]. Badgujar vd. sonokimyasal yöntem ile toksik olmayan metal tuzlarla tek adımda ultrasonik uygulama ile CIGS nano parçacıklar elde etmiştir[70]. Cha vd. zehirli bir madde olan hidrazini çözücü olarak kullanarak ultrasonik yöntemle CIGS nano parçacıklar elde etmişlerdir [71]. Wada vd. mekanik alaşımlama yöntemiyle kalkoprit CIS elde etmiştir [72]. Tüm bu yöntemlerde çözücü, kompleksleştirici, bağlayıcı ajan gibi kimyasallar kullanılmakta fakat bu kimyasalları yapıdan uzaklaştırmak zor olabilmektedir. Çözelti bazlı yapılarda Cu, In, Ga elementlerini çözeltide hazırlamak

kolaydır ama çözültiden uzaklaştırmak oldukça zordur. Özellikle bağlayıcılar ve organik precursorlar selenizasyon prosesinden sonra Molibdenyum arka kontak ile CIGS tabakası arasında karbon tabakası oluşturmaktadır [73].

Tez çalışmamda tek adımda, maliyeti düşük, ekstra işlem gerektirmeyen, basit bir yöntem olan solvotermal yöntemini kullanarak literatürde kullanılmış olan birçok çözücü, bağlayıcı, kompleksleştirici kimyasalları kullanarak aynı şartlar altında CIGS nano tozlar sentezlenmeye çalışılmıştır. Öncelikle solvotermal yöntemi ve kullandığım kimyasalların literatürdeki kullanımları hakkındaki bilgilere kısaca değineceğim.

Solvotermal yöntem düşük sıcaklıkta, yüksek basınç ve atmosfer koruması gerektirmeyen vakumsuz yöntemler arasında nanotoz üretilmesinde kullanılan en basit yöntemlerden olup diğer yöntemlere kıyasla büyük ölçeklere uygulanabilirliği ve düşük maliyeti ile öne çıkmaktadır [74].

Uniform CIGS tozu üretmek için kullanılan bu yöntemde, Cu, In, Ga, Se metal tozları, uygun çözücüler, bağlayıcılar ve kompleksleştiricilerle birlikte autoclave’da belli sıcaklık aralığında(140-250°C) uygun sürelerde bekletilerek önce çekirdeklenme daha sonra da tek fazlı CIGS oluşumu sağlanırken farklı bileşiklerle birkaç adımda da CIGS, CuInSe_2 üretilmektedir. Sentezlenen CIGS çözeltisi spin coating, doctor blade ve spreay coating yöntemleri kullanılarak Mo kaplı cam yüzeyine ince bir tabaka halinde kapanarak azot ortamda 350°C’de 20-25 dakika süre ile fırında tutulup solvent ve organikleri uçurmak için ısıtılabilir. Bu kaplanmış altlık RTP(rapid thermal process) cihazı ile 450-550°C aralığında 1-3 dk süre ile selenyum katısı ile selenizasyon ve tavlama tabi tutularak altlık üzerine CIGS’in yapışması ve bağlayıcıların uçması sağlanır. Bu oluşturulan p-n eklem n kısmı olup hücre yapımı için standart prosedür aşağıdaki şemada gösterildiği üzere, n tabakası olan, CdS tabakası kimyasal depolama yöntemi ile kaplanıp, RF sputter ile Windowlayers i-ZnO ve AZO hazırlanır. Ni/Al tabakası da termal evaporasyon yapılarak hücre tamamlanır.



Şekil 3.4: Solvotermal Yöntem Şeması.

Şekil 3.4’de solvotermal yöntem şeması gösterilmektedir. Solvotermal yöntemle CIGS eldesi üzerine çeşitli çalışmalar yapılmıştır. Bu çalışmalarda çözücü, bağlayıcı, kompleksleştirici, kalınlaştırıcı gibi özellikler kazandıran kimyasallar kullanılıp, autoclave veya inert ortamda 200-350°C sıcaklıklarda toz sentezlenip selenizasyon veya sülfürizasyon yapılarak CIG(SeS), CIS tozları elde edilmiştir. Sentezlenen tozlar uygun çözücü ile viskoz hale getirilip substrat üzerine sürme, spin kaplama, spreycaplama yöntemleriyle Mo kaplı cam üzerine kaplama yapılmıştır. Yapılan son çalışmaları kısaca özetleyecek olursak; Luo vd. yaptıkları çalışmada kompleksleştirici olarak düşük kaynama noktasına sahip monobutilamini kullanırken karbondisülfid kimyasalını da kalınlaştırıcı olarak kullanmıştır. Etanolde hazırladığı çözeltiyi spin kaplama, ısıtma işlemi ve selenizasyon yaparak film oluşturmuştur [75]. Zhuang vd. yapmış oldukları çalışmada FTO(conductive glass substrate) üzerinde solvotermal yöntemle CIS film büyütülmüştür. Özellikle farklı konsantrasyonlarda thiourea ve precursor kullanarak CIS yapısındaki değişimleri morfolojik, optik, kristalografik olarak incelemiştir. Thiourea konsantrasyonu arttıkça oluşan mikro kürelerin tane boyutu artışı gözlemlenmiştir [76]. Todorov vd. hidrazin çözeltisi kullanarak mürekkep hazırlamış, spin kaplama yaptıktan sonra 540°C’de yapıyı kristalize etmiştir. Sentezlediği filminden % 15.2 verim elde etmiştir [77]. Chun vd. yaptıkları çalışmada etilendiamin çözeltisinde, otoklavda, 180-280°C’de (plaka tipi parçacıklar için 140°C’de) 30-80 nm boyutlarında nanopartiküller elde edilmiştir. [78]. Gu vd. yapmış olduğu çalışmada çözücü olarak Etilendiamini çözücü olarak kullanarak $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, InCl_3 , GaCl_3 ve Se kimyasallarının 190-250°C sıcaklık aralığında

8 ila 40 saat süre aralığında reaksiyona sokmuştur [79]. Alexander vd. farklı konsantrasyonlarda hazırladığı metanol (MeOH) ve kloroform (CF) karışımında CuCl_2 , InCl_3 ve GaCl_3 kimyasallarını çözerek hazırladığı mürekkebi polimetilmetakrilat (PMMA) bağlayıcı ile bağlanmıştır. 2 dakikada ve 200°C 'de çözücüler ve bağlayıcılar uçurulmuştur. Selenyum kaynağı 400°C 'ye ayarlandıktan sonra numune 550 - 600°C 'de 10 dakika selenizasyon yapılmıştır [80]. Solvothermal yöntem kullanılarak CIGS güneş hücresi dışında bazı sentezler de yapılmıştır. Li vd. yaptıkları çalışmada düşük sıcaklıkta bağlayıcı olarak etilendiamin kullanarak solvothermal yöntemle Cu_2SnSe_4 nano kristalleri sentezlemişlerdir [81]. Zhang vd. çalışmalarında solvothermal yöntemle etilendiamin çözeltisi ile basitçe $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ sentezlemişlerdir. Artan reaksiyon süresi ve reaksiyon sıcaklığı ile parçacık boyutunun arttığını belirtmişlerdir [82]. Liang vd. yaptıkları çalışmada solvothermal yöntemle çiçek şeklinde Cu_2SnS_3 sentezlenmiştir. Solvent olarak etilendiamin kullanılarak reaksiyon süresi kontrol edildiğinde istenilen şekle sahip nano kristallerin sentezlenebileceğini belirtmişlerdir [83].

Tez çalışmamda solvothermal yöntemi kullanmamdaki asıl amaç; tek adımda, ek herhangi bir işlem yapmadan, farklı solventler deneyerek düşük maliyetli, büyük ölçekte üretimi yapılabilecek CIGS toz üretmektir. Solvothermal yöntemde literatürde CIGS sentezlemek için kullanılan solventlerden seçilerek aynı koşullar altında otoklavda (otoklav: vida ve cıvatarla tutturulmuş basit bir kapağı bulunan, iç basınca dayanıklı kap) belirlenmiş sıcaklıklarda belirli sürelerde tutularak uygulanır.

Literatürde CIGS sentezlemek için birçok solvent ve birçok yöntem kullanılmaktadır. Genelde 2 veya üç farklı ortamda Se, Ga, In, Cu çözündürülerek oksijensiz ortamda biraraya getirilerek uzun süreler 250 - 300°C sıcaklıkta reaksiyona sokularak CIGS tozu elde edilir. Literatürde yer alan çalışmaları özetleyecek olursam; Jae Y. Park yaptığı çalışmada, Solvent olarak oleyamin kullanarak 3 boyunlu balonda 240°C sıcaklıkta Cu, Ga, In metallerinin klorlu tuzları ile selenyum tozu kullanılarak CIGS sentezi yapmıştır [84]. Hahn vd. başka bir çalışmada, Cu, In, Ga, Se element olarak oleyamin çözücüsü kullanılarak 250 - 300°C sıcaklıkta 16 saat reaksiyona sokularak 100nm 'den küçük CIGS parçacıklar sentezlenmiştir [85]. Tang vd. çalışmasında 2 boyunlu balonda solvent olarak oleyamin kullanarak CIGS sentezlemiştir [86]. Panthani vd. 240°C sıcaklıkta 3 boyunlu balonda çözücü olarak

oleyamin ortamda In/Ga oranını ayarlayarak 5-25nm boyutlarında CIGS nano kristalleri sentezlenmiştir [87]. Chiang vd. Cu,In,Ga klorlu tuzları ile elementel Se ve S tozları 3 boyunlu balonda 90 dakika 265°C sıcaklıkta sürekli karıştırılarak argon ortamda CuInSSe ve CuInGaSe sentezlemişlerdir. Bu yöntemle gram değil de kilogram boyutlarında üretilebileceğini de belirtmişlerdir [88].

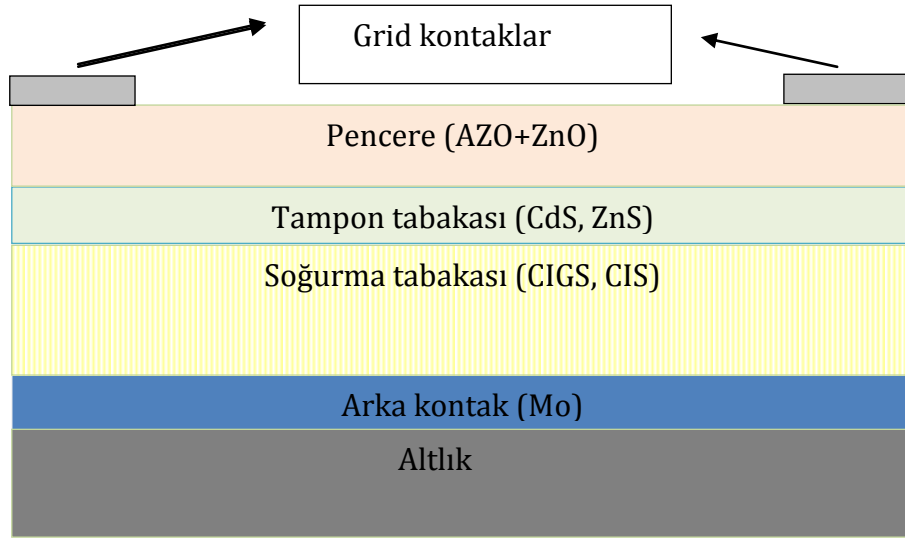
Solvothermal çalışmalarda çözücü olarak en çok etilendiamin(EDA) kullanılmıştır. Liua vd. çözücü olarak EDA kullanarak yaptıkları çalışmada, In-Selenit ve Ga-Selenit, CuCl ve toz selenyum kullanılarak otoklavda 180°C sıcaklıkta 24 saat tutularak CIGS nano toz elde edilmiştir [89]. Zhang vd. ise Çözücü olarak EDA kullanarak otoklavda 270°C sıcaklıkta 20 saat tutularak CIGS tozu sentezlenmiştir [90]. Gu vd. Otoklavda kademeli olarak önce 170-185°C sıcaklıkta Cu, In,Se tozları ve GaCl etilendiamin çözeltisi içinde argon gazı eşliğinde otoklava alınarak 12 saat tutularak CGS çekirdekleri oluştuktan sonra 24 saatte 230°C sıcaklıkta tutularak CIGS formuna dönüşmesi sağlanır[91]. Mousavi vd. çalışmalarında, Cu, Se elementlerinin tozları ile Ga ve In klorlu veya iyotlu tuzları etilendiamin çözeltisinde amonyum tuzları eklenerek reaksiyon süresi 2 saat kısaltılırken reaksiyon hızı ve sentez süresini de 2 saat kısaltmıştır[92]. Hsua vd ise çözücü olarak etilendiamin kullanılarak otoklavda 120-200°C sıcaklıkları arasında 1-3 saat arasında elektrikli fırında işleme tabi tutulmuştur. EDA konsantrasyonu, reaksiyon zamanı, Kristal faz gelişimi ve morfolojisine etkisini inceleyerek eda çözeltisinin hacmen %50 arttırılması ile reaksiyon hızı artmakta, sıcaklık yükseltildiğinde ise $Cu_{(2-x)}Se$ fazı kademeli olarak tetragonal $CuIn(S_{(1-x)}Se_x)_2$ kristaline dönüştüğü gözlemlenmiştir [93].

Wu vd. çözücü olarak polyeteramin kullanılarak Cu, In, Ga, Se elementel toz toz olarak kullanılarak 3 boyunlu balonda 230°C sıcaklıkta 20 saat reaksiyon sonucunda sentezlenen CIGS tozlarının XRD de elde edilen pikler keskin, mükemmel kristal yapılar oluşmuştur [94].

Hahn vd. yaptıkları çalışmada organik çözücü olarak oleik asit kullanılarak CIS nano partiküller sentezlenmiştir. 3 boyunlu balonda birçok işlemten geçtikten sonra çözelti birleştirilerek 250-300°C'de 1-6 saat tutulup hegzan ile yıkanarak CIS nanotozu elde edilir [95].

4. DENEYSEL ÇALIŞMA

Tez çalışmasındaki amaç; sanayiye çok kolay bir şekilde uygulama olanağı olan, düşük maliyetli tek adımda elektro kaplama yönteminin kullanılması ile farklı geometrik şekillere uygulama ve nano toz olarak CIGS üretilmesi ve esnek taban olan alüminyum üzerine kaplaması ile yenilikçi çalışmalar gerçekleştirilmesidir. Bu çalışmanın hedefi doğrultusunda elde edilen ürün Ar-Ge çalışmalarına girdi sağlayacak teknolojik ürün veya bilgi üretilecektir. CIGS güneş pilinin katmanları Şekil.4.1’de gösterilmiştir.



Şekil.4.1 CIGS, CIS güneş pili katmanları.

Doktora çalışmasındaki temel bilimsel ve teknolojik amaçları şunlardır:

- CIGS için alt taban olarak ticari olarak kullanılmamış olan alüminyum metalini kullanarak hem esnek ve düşük maliyetli bir altlık hazırlanması.
- Alüminyum altlığın üzerine CIGS tabakasına safsızlıklar geçmemesi için bariyer tabaka olarak alumina kaplanması ve elektriksel özellik sağlanması için molibdenyum kaplanması,
- Elektro kaplama yöntemiyle tek banyoda farklı geometrik şekillere uygulanabilen, hammadde kaybının olmayan, kompozisyon ayarlanarak bant aralığını ayarlanabilen absorban tabakasının sentezlenmesi,

- Solvothermal yöntemi kullanılarak ise nano tozlar sentezi
- Bu oluşturulan absorbers tabakalarının XRD, SEM analizleri yapılması,

4.1. Güneş Hücresi için Altık Hazırlanması

Tez çalışmasında alumina kaplı alüminyum altık oluşturulması ile ilgili çalışmalar yapılmıştır. Mikroark oksidasyon yöntemi kullanılarak alüminyum altık üzerinde dielektrik bariyer tabakası olan alumina tabakası oluşması sağlanmıştır. Bu tabaka üzerine iletkenliği sağlaması amacı ile XPS cihazı ile farklı kalınlıklarda Molibden tabakası kaplanmıştır. XRD, SEM, AFM ve XPS cihazları ile karakterizasyonu yapılmıştır.

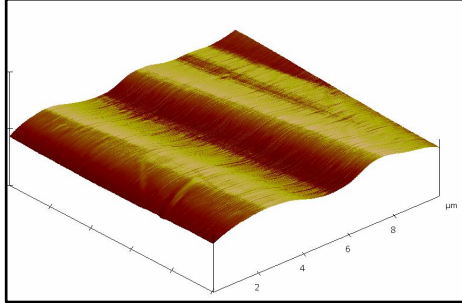
Oksidasyon durumunda alt yapıdan, üst yapı olan emici tabakaya ışık-elektron etkileşimini engelleyecek ve direnç oluşturacak safsızlıkların geçişi mümkün olacağından uygun bariyer bileşikler olarak yüksek ısı kararlılığı ve uygun ısı genleşmeye sahip seramik esaslı Alumina Al_2O_3 kaplamamaya karar verilmiştir. Alüminyum altık üzerine Mikroark oksidasyon yöntemi kullanılarak Al_2O_3 bariyer tabakası oluşturulmuştur.

DeneySEL çalışma;

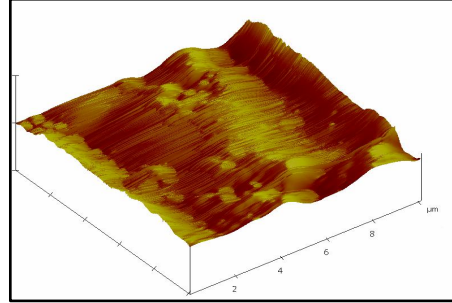
Alüminyum levha 15 mm x 20 mm x 4 mm boyutlarında kesilerek 10 numune hazırlanmıştır. Plaka şeklindeki numuneler zımparalanıp, parlatıldıktan sonra bu numunelerin 100kVA'lık AC güç kaynağı ve su soğutmalı paslanmaz çelik elektroliz hücresine sahip Mikroark oksidasyon ünitesinde reaksiyon gerçekleşmiştir.

Elektroliz çözeltisi 120gr sodyum silikat(Na_2SiO_3) ve 25gr potasyum hidroksit(KOH) 10 litre saf suda çözündürülerek hazırlanmıştır. Numuneler çözeltiye daldırılmadan hemen önce etanol ile temizlenerek, hazırlanan her bir numuneler 3 dk süre ile 0.25A/cm akım yoğunluğu uygulanarak mikro ark oksidasyon yöntemi ile alüminyum üzerine alumina kaplaması Mikro ark oksidasyon laboratuvarında çalışan Salih Durdu arkadaşımız tarafından gerçekleştirilmiştir. Kaplama tamamlanınca numuneler önce saf su, sonra da ultrasonik banyo içerisinde 5 dakika süreyle etanol ile temizlenip, kurutulmuştur. Şekil 4.2'de işlem görmemiş alüminyum ile Şekil 4.3'de alumina kaplı alüminyum numunelerinin AFM görüntüleri yer almaktadır.

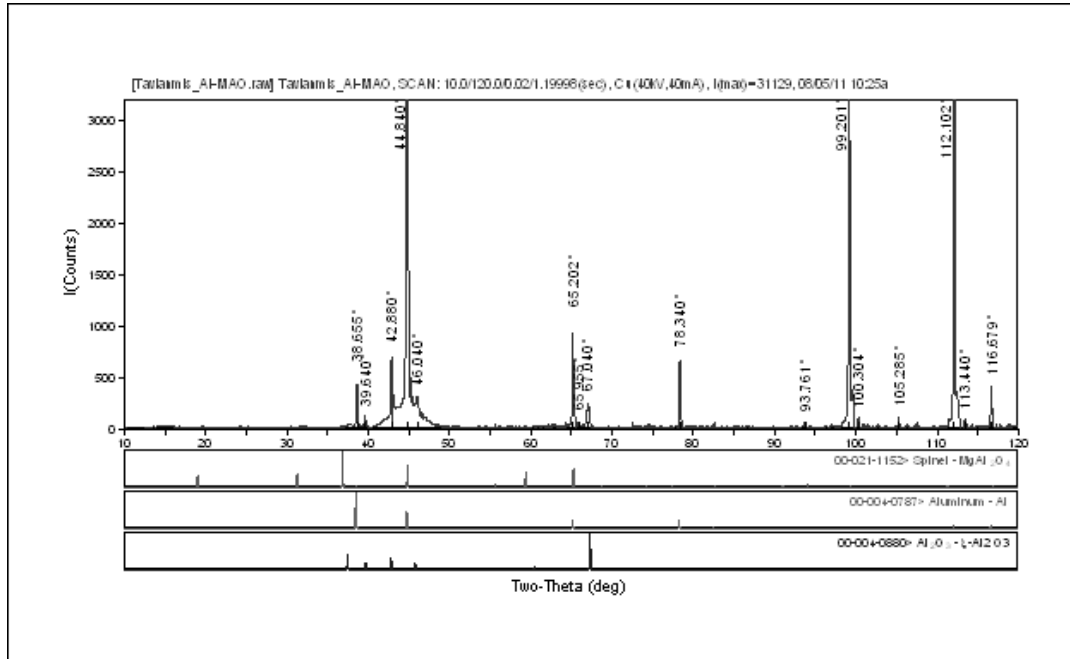
Alumina kaplı alüminyum tabakaların kaplama kalınlığı 2,5-3 mikron civarındadır. Şekil 4.4’de 600°C’de 1 saat tavllanmış alumina kaplı alüminyum numunesinin XRD görüntüsü yer almaktadır.



Şekil 4.2: İşlem görmemiş alüminyum numunesinin AFM Görüntüsü.



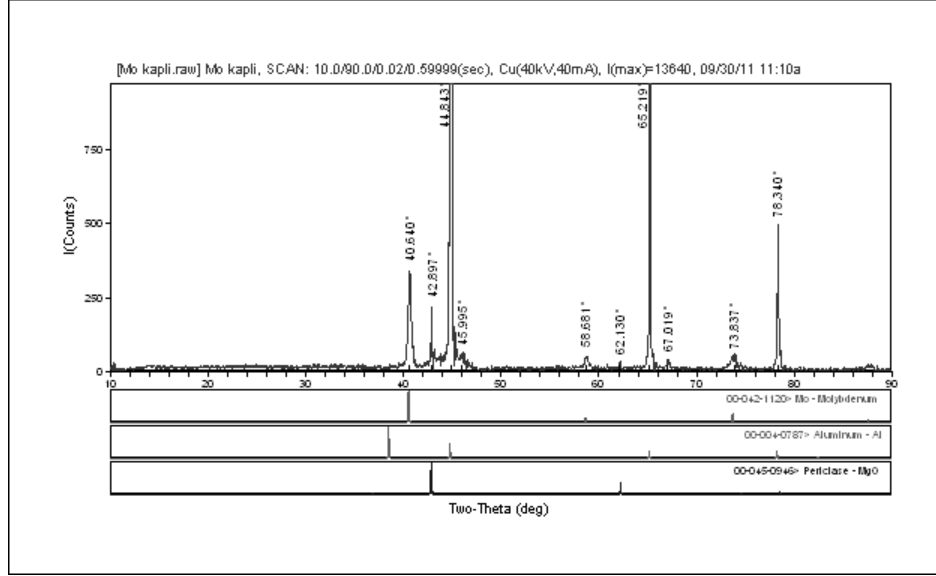
Şekil 4.3: Alumina (Al_2O_3) kaplanmış alüminyum numunesinin AFM görüntüsü.



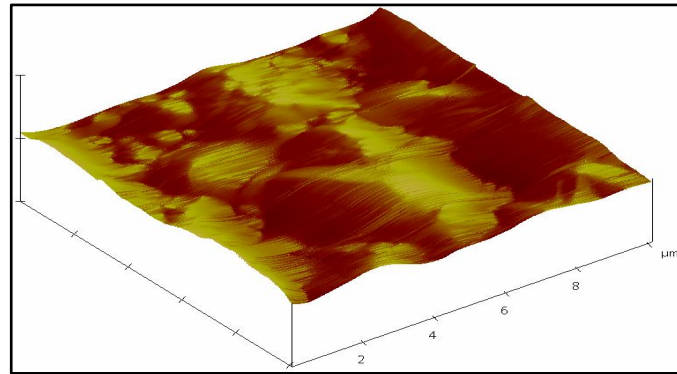
Şekil 4.4: Al_2O_3 kaplanmış Alüminyum numunesinin 600°C’de 1 saat tavllanmış XRD görüntüsü.

Elde edilen seramik kaplamanın yalıtkanlığını izole edici yüksek iletken ve dayanıklı kaplama yapılması gereklidir. Literatürdeki birçok uygulamada Molibden kullanılmıştır. Al_2O_3 (silika) kaplı Alüminyum altlık üzerine sputter yöntemiyle

Molibden kaplanmıştır. Hazırlanan numunelerin Şekil 4.5’de XRD ve Şekil 4.6’da AFM görüntüleri alınmıştır.



Şekil 4.5: Mo kaplanmış Alumina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.



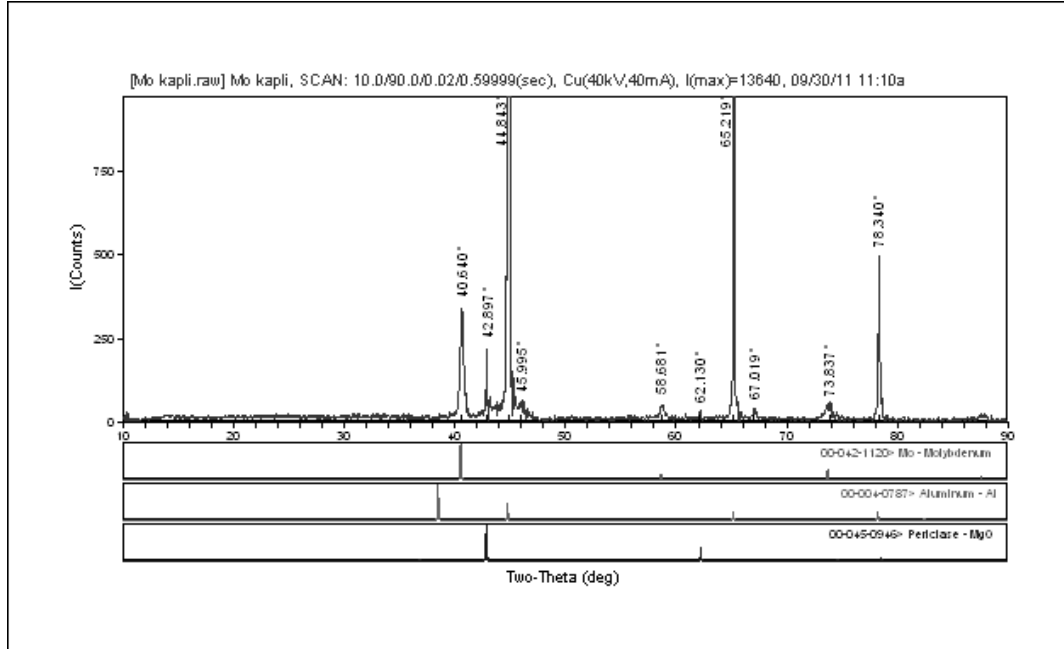
Şekil 4.6: Mo Kaplanmış Alumina Bariyer Tabakalı Alüminyum Numunesinin AFM Görüntüsü.

Güneş hücresi için altlık malzemesi olarak alumina kaplı alüminyum kullanılmıştır. XPS sisteminde ilk olarak alumina kaplı alüminyum üzerine 300nm kalınlıkta Mo kaplama yapılmıştır ve sonrasında Tablo 4.1’de gösterildiği gibi pürüzlülüğüne ve Şekil 4.7’de XRD görüntülerine bakıldığında, pürüzlülüğün çok yüksek çıkması ve alüminyum piklerini vermesinden dolayı elektro-depolama ile kaplanacak CuInSe tabakasında sorunlar yaratacağına düşünülerek Mo tabakasının daha kalın yapılmasına karar verilmiştir.

Tablo.4.1: Alüminyum altlık metallerinin AFM ile ölçölmüş pürözlölük ölçömleri.

Numune Adı	Ra (nm)(ortalama pürözlölük)	Ra max (nm) pürözlölük
	Ortalama	
İşlem görmemiş alüminyum	27,570	162,96
Al ₂ O ₃ bariyer tabakalı Alüminyum	54,007	445,61
Mo kaplanmış Al ₂ O ₃ bariyer tabakalı Alüminyum	73,514	761,68

SEM yanal görüntülerinde ise 1,5 mikron kalınlıkta Al₂O₃ ve 2-2,5 mikron kalınlıkta Mo kaplamaları Şekil 4.11 de gösterilmiştir. Bu nedenle Şişecam firmasına alümina kaplı alüminyum altlıklara 1 mikron ve 2 mikronluk Mo kaplatılmıştır mevcuttur. Ayrıca çalışmalarımızda referans olması için cam altlık üzerine de aynı şekilde 1 ve 2 mikronluk kaplamalar yaptırılmıştır.

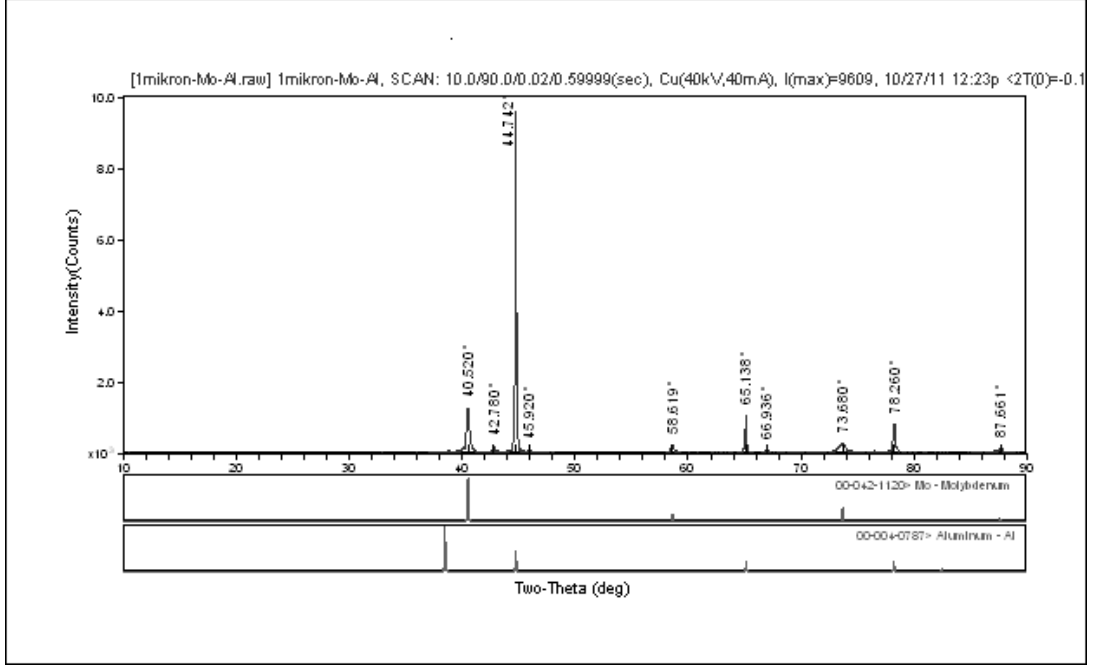


Şekil 4.7: 300nm Mo kaplanmış Alümina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.

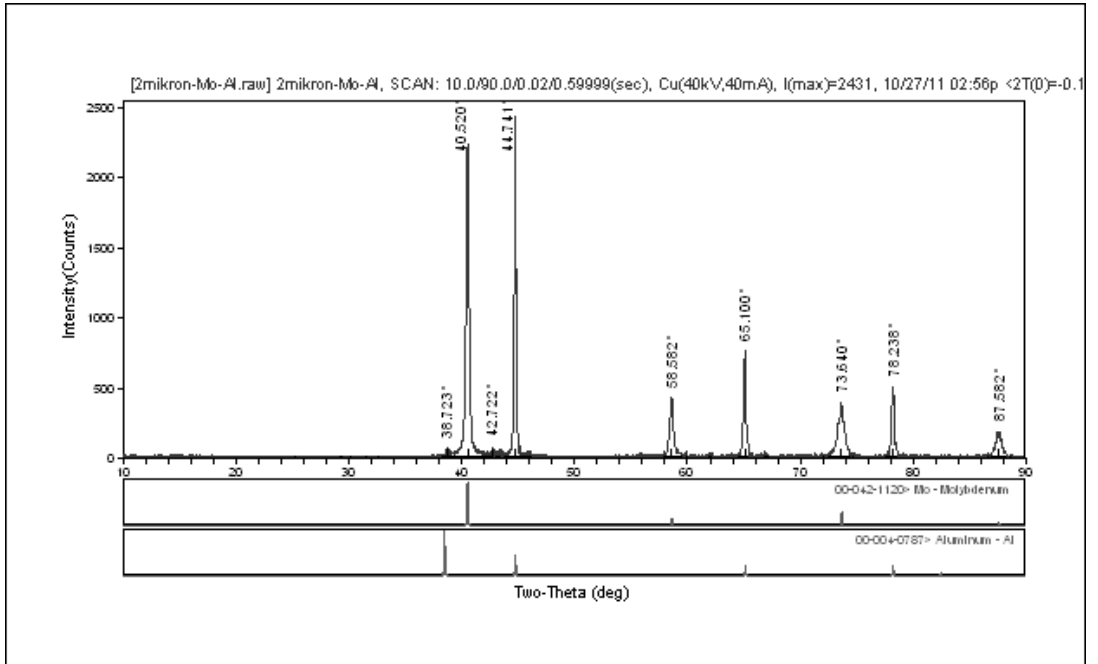
Yapılan kaplamaların XRD görüntöleri değeriendirildiğinde ince kaplamanın yapıldığı numunede Şekil 4.7’de alüminyum piklerinin şiddetinin yüksek olduğu

görülyorken Şekil 4.8, Şekil 4.9 da XRD görüntülerine göre kalın kaplamalarda alüminyum piklerinin şiddetinin azaldığı görülmektedir.

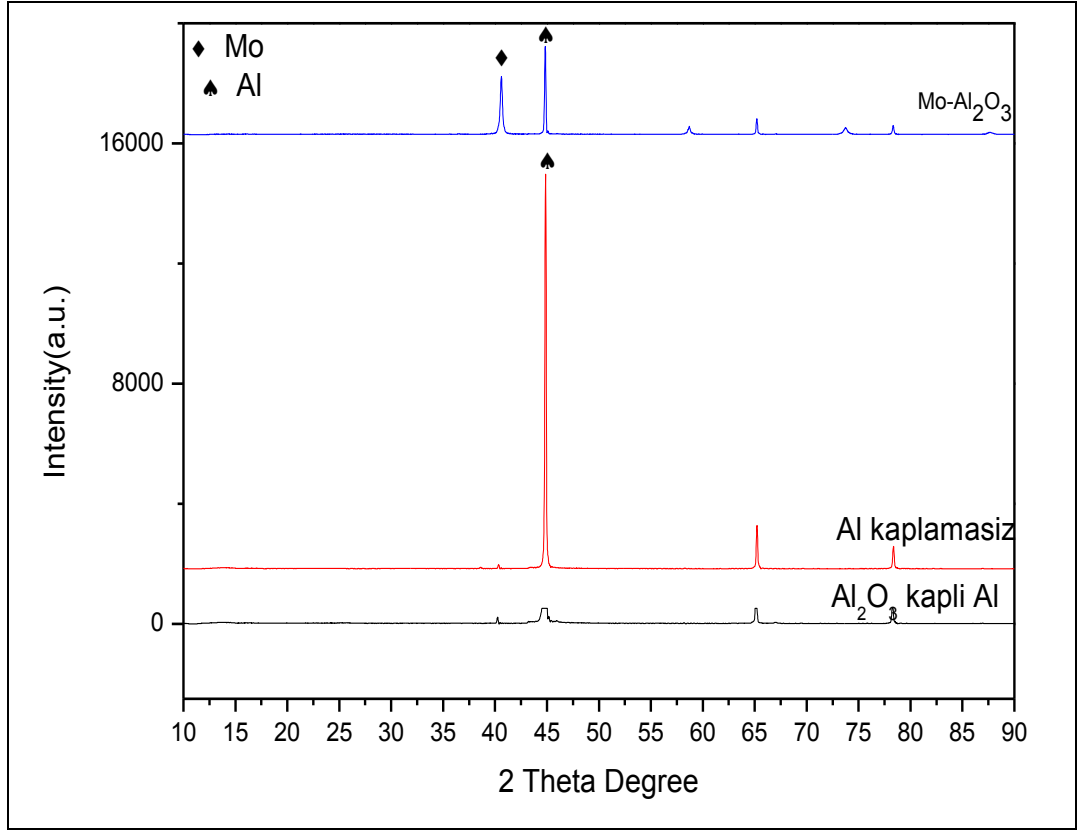
Kaplamasız Al, Al₂O₃ kaplı Al ve Mo kaplı numunelerin XRD karşılaştırılması Şekil 4.10'de gösterilmiştir.



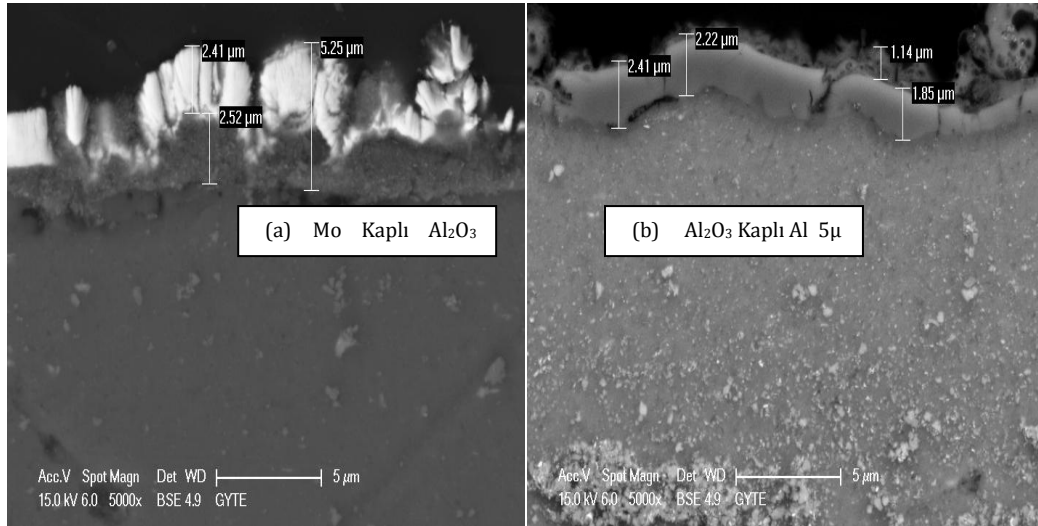
Şekil 4.8: 1 mikron Mo kaplanmış Alumina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.



Şekil 4.9: 2 mikron Mo kaplanmış Alumina bariyer tabakalı Alüminyum numunesinin XRD görüntüsü.



Şekil 4.10: Mo kaplı Al_2O_3 , Al_2O_3 kaplı Al, Kaplamasız Alüminyum numunelerinin XRD görüntüsü.



Şekil 4.11: a) Mo kaplı Al_2O_3 ve b) Al_2O_3 kaplı Al numunelerinin yanar SEM görüntüsü.

4.2. Elektrodopolama Yöntemi ile CIS İnce Film Tabakası Oluşturma

Bu aşamada, hazırlanmış alüminyum altlık üzerine elektro kaplama yöntemiyle CIS kaplanmaya çalışılmıştır. Mikroark oksidasyon yöntemiyle alüminyum oksit tabakası oluşturulduğunda 10 cm^2 'lik alüminyum levhanın her iki yüzeyi de alumina kaplandığından iletkenlik özelliğini yitirmiştir. Bu nedenle alüminyum levhanın Mo kaplı olmayan yüzeyini önce 350 mesh sonra da 1000 mesh 'lik zımpara ile zımparalanarak temizlendi.

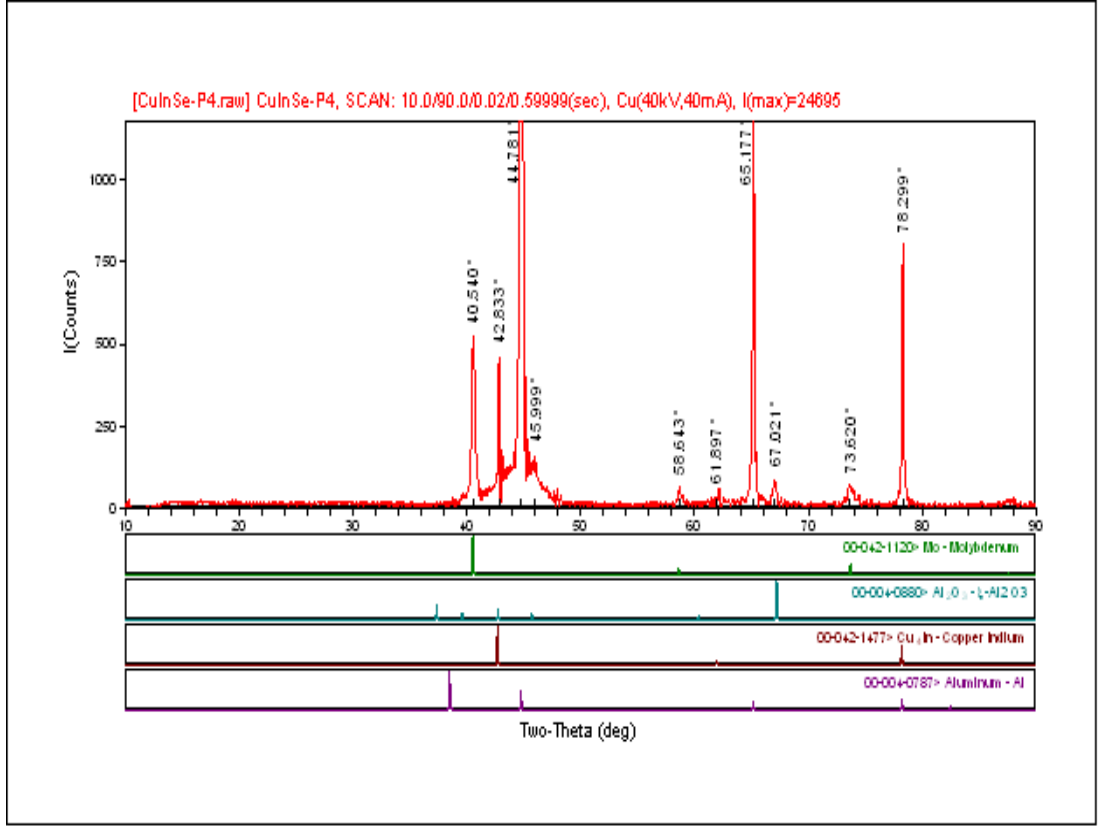
Elektro-kaplama işlemi Volta-lab cihazında gerçekleştirilmiştir. Elektro-kaplama yapılacak yüzeyin 1 cm^2 yüzey alanı olması gerektiğinden alüminyum levhalar 1 cm^2 'lik parçalara bölünmüştür.

Deneysel aşama;

- 300 ml çözelti hazırlanmıştır.
- 7 mM CuCl_2 ,
- 50 mM InCl_2 ,
- 15 mM H_2SeO_3 konsantrasyonları seçilmiştir.

Bu kimyasallar inert ortamda tartılması gerektiğinden glove-box içinde tartımları alınarak 300 ml suda çözündürülmüştür. Seyreltik HCl çözeltisi ile pH değeri 2'ye ayarlanmıştır. Volta-lab cihazında 7 mA akımda 10 dakika reaksiyona sokulmuştur.

Numune vakumlu desikatör içerisinde kurutulduktan sonra RTP(rapid thermal process) cihazında $50^\circ\text{C}/\text{dk}$ hızla 540°C ye kadar ısıtılıp tavlama işlemi yapılmıştır. XRD verilerine göre, CuIn , Mo, Al ve Al_2O_3 fazları gözlemlenmiştir. CIGS veya CIS gözlemlenmemiştir. Volta lab cihazında meydana gelen arıza ve RTP cihazının olmaması sebebi ile elektro kaplama deneylerine ara verilip solvotermal yöntem ile CIGS nanotoz sentezlenmeye başlanmıştır. Elektro depolama yöntemiyle üst üste biriktirilen tabakalar herhangi bir faz oluşturmadığından, RTP cihazı ile 600°C de Seleyum gazı ortamında CIGS yapısının oluşturmak planlanmakta idi.



Şekil 4.12: Elektro Kaplama Yöntemi ile Sentezlenen Numunenin XRD verileri.

Belirttiğim üzere RTP cihazının olmaması işleri yavaşlattığından CIGS nano toz üretimi için kullanacağım solvotermal yöntem ile çalışmalarına devam edeceğim.

4.3. Solvotermal Yöntem Kullanarak CIGS Nano Toz Sentezi

Yapılan deneysel çalışmalarda literatürde yapılan çalışmalar ışığında Cu, In, Ga, Se için gerekli mol oranları belirlenerek glove-box içerisinde tartımları alınarak dietanolamin, trietanolamin, etanol, oleik asit, oleylamin, polyetheramin, EDTA, Sitrik asit, Dodesil sodyum Sülfat gibi farklı çözücü ve kompleksleştiriciler kullanarak öncelikle iki farklı sıcaklıkta(180°C, 200°C), iki farklı sürede(10, 20 saat) solvotermal yöntem kullanılarak otoklavda CIGS nanotoz sentezlenmesi planlanmıştır. Sonuçları değerlendirerek uygun olan kompleksleştirici ve çözücülerle çalışmalara devam edilip 240°C sıcaklıkta ve farklı sürelerde çalışmalar yapılmıştır. Aşağıdaki tablolara göre çalışma planı hazırlanmıştır.

Tablo 4. 2: 8 Farklı Çözücü İle 2 Farklı Sıcaklık ve 2 Farklı Sürede Yapılan Çalışma Planı.

ETİLENDİAMİN (EDA)	TRİETANOLAMİN (TEA)	SİTRİK ASİT (CA)	DODESİL NA DO	EDTA	OLEYLAMİNE (OLA)	OLEİK ASİT (OLE)	POLYETHER AMİN (PEA)
180°C 20 H	180°C 20 H	180°C 20 H	180°C 20 H	180°C 20H	180°C 20 H	180C 20 H	180° 20 H
180°C 40 H	180°C 40 H	180°C 40 H	180°C 40 H	180°C 40H	180°C 40 H	180°C 40 H	180°C 40 H
200°C20 H	200°C 20 H	200°C 20 H	200°C 20 H	200°C 20H	200°C 20 H	200°C 20 H	200°C 20 H
200°C 40 H	200°C 40 H	200°C 40 H	200°C 40 H	200°C 40H	200° 40 H	200°C 40 H	200°C 40 H

Yapılan çalışmalar sonucunda iyi sonuç alınan çözücü ve kompleksleştiricilerle farklı sıcaklık ve sürelerde yapılan çalışma planı Tablo 4.2’de verilmiştir.

Tablo 4.3: İyi Sonuç Alınan 5 Kompleksleştirici ile 240°C’de 10, 20, 40 Saatte Yapılan Çalışmalar.

TRİETANOLAMİN	ETİLENDİAMİN	OLEYLAMİN	POLYETHERAMİN	OLEİK ASİT
240°C 10 H	240°C 10 H	240°C 10 H	240°C 10 H	240°C 10 H
240°C 20 H	240°C 20H	240°C 20H	240°C 20 H	240°C 20 H
240°C 40 H	240°C 40H	240°C 40H	240°C 40 H	240°C 40 H
180°C 10 H	180°C 10H	180°C 10H	180°C 10 H	180°C 10 H
200°C 10 H	200°C 10H	200°C 10H	200°C 10 H	200°C 10 H

Genel Numune Hazırlama Talimatı;

Cu;In;Ga;Se oranları (1:0,7:0,3:2) stokiometrik oranlarına göre In, Ga, Se glove-box içerisinde argon ortamda tartımları 50 ml'lik kapaklı numune kabına alınır. Numune kabını kapağı içinden enjektör iğnesi geçebilecek şekilde önceden delinir. Şekil 4.13'de gösterilmektedir. Glove-boxdan çıkarılırken parafilm ile sıkıca kapatılarak normal oda koşullarına çıkarılır, bazı çözücüler oksijensiz ortamda olması gerektiğinden glove-box içerisinde numune tartımlarına eklenerek normal oda koşullarına çıkarılır. 30 dakika manyetik karıştırıcıda karıştırılır. 5 dakika da ultrasonik banyoda tutulur ve teflon kaba alınıp, 50 ml'lik otoklav kapatılır. Elektrikli fırında 180°C, 200°C, 240°C sıcaklıklarda 10, 20, 40 saat ısıtılma tabi tutulur. Süre bitiminde fırından çıkarılır ve kendi kendine soğuması beklenir. Otoklav gaz çıkışı olacağından çeker ocakta açılır. Üst faz atık çözelti kabına aktarılır ve dibine çöken kısım kullanılan kompleksleştiriciye uygun olarak ilave edilerek santrifüj tüpüne alınır. Santrifüj edilerek elde edilen toz 80°C sıcaklıktaki etüvde 6-8 saat kurutulur.



Şekil 4.13: CIGS numunelerinin otoklava alınmadan önceki ve sonraki görüntüleri.

Mol oranları;

- 20 mM CuCl_2 ; $20 \times 10^{-3} \text{ (M)} \times 0,02 \text{ (ml)} \times 134,45 \text{ (gr)} = 0,05378 \text{ (gr)}$
- 14 mM InCl_3 ; $14 \times 10^{-3} \text{ (M)} \times 0,02 \text{ (ml)} \times 221,18 \text{ (gr)} = 0,07930 \text{ (gr)}$
- 6 mM GaCl_3 ; $6 \times 10^{-3} \text{ (M)} \times 0,02 \text{ (ml)} \times 176,03 \text{ (gr)} = 0,03124 \text{ (gr)}$
- 40 mM H_2SeO_3 ; $40 \times 10^{-3} \text{ (M)} \times 0,02 \text{ (ml)} \times 128,97 \text{ (gr)} = 0,1032 \text{ (gr)}$

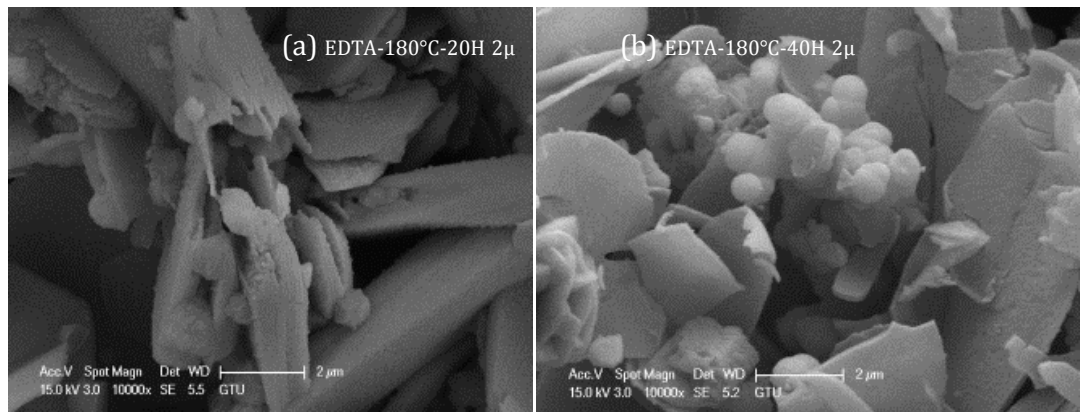
Cu stok çözeltisi; 0,7930 gr CuCl_2 x 50 ml etanol; 5 ml çözeltide 0,05378 gr Cu olacak şekilde hazırlanmıştır (yeşil çözelti).

4.3.1. EDTA(Etilen Diamin Tetraasetik Asit) Kullanılarak CIGS Toz Hazırlaması

In, Ga, Se, Cu kimyasalları glove-box içinde 50 ml'lik vial tartılarak dışarı alınır. Vialin kapağı önceden iki yerinden delinmiş olarak hazırlanan cam vial kapatılıp parafilm ile sıkıca kapatılır. 0, 0121 mM EDTA (0,0708 gr) tartılarak 20 ml etanol içerisinde çözündürülür. Etanol enjektör yardımıyla cam vialin kapağındaki deliklerden vial aktarılır. Çeker ocak içinde, manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. 5 dakika da ultrasonik banyoda tutulur. Bu numuneden 4 tane hazırlanır. Tablo 4.4'de belirtildiği gibi, 180°C ve 200°C sıcaklıklarda 20 ve 40 saat elektrikli fırında bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuması beklenir. Otoklavdan çıkarılan numunelerin üst fazı atılır, etanol-su karışımı ile 4 defa santrifüjde 6000 rpm'de 5 dakika tutularak yıkatılıp, çöktürülür. Numuneler 80°C de 8 saat etüvde kurutulur. Şekil 4.14 ve Şekil 4.15'de SEM verileri, Şekil 4.16'da XRD verileri gösterilmiştir.

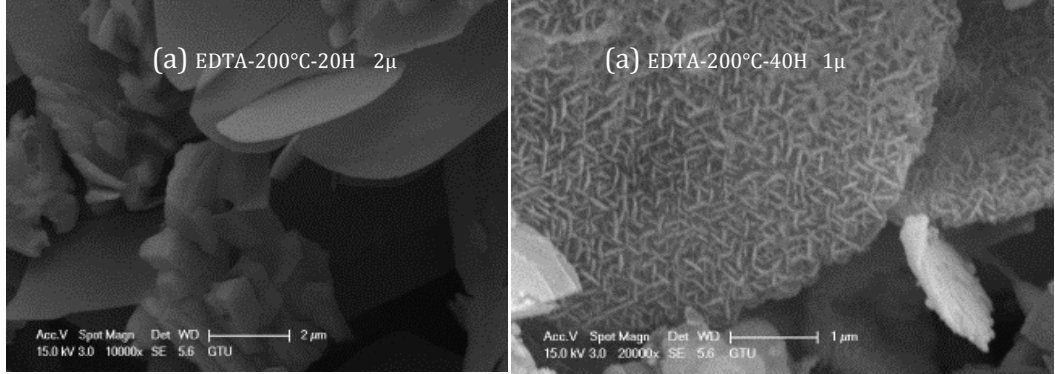
Tablo 4.4: EDTA Kompleksleştiricisi ile 180- 200°C'de 20, 40 Saatte Yapılacak Çalışma Planı.

EDTA	180°C 20 H	180°C 40 H
	200°C 20 H	200°C 40 H



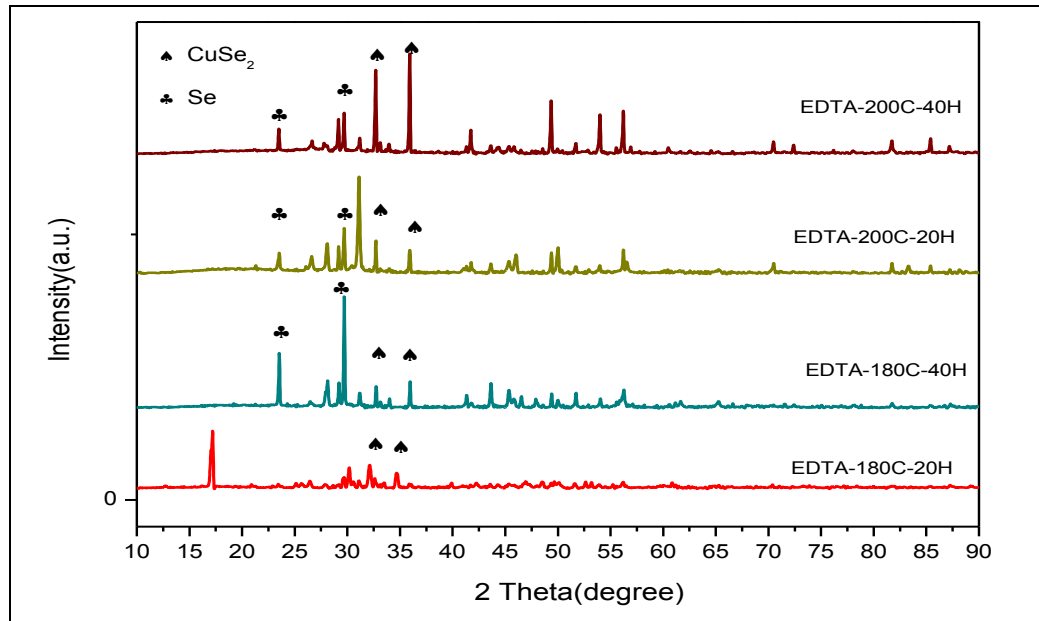
Şekil 4.14: EDTA ile a) 180°C 20 saat ve b) 180°C 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 180°C 20 ve 40 saatlik çalışmalarda bakır klorür selenid ve bakır selenid fazları oluşmuştur. Hegzagonal plaka şeklinde yapılar oluşmuştur. Fakat CIS veya CIGS yapısı gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.15: EDTA ile a) 200°C 20 saat ve b) 200°C 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 200°C 20 saatlik çalışmada birkaç mikron büyüklüğünde hegzagonal plaka şeklinde yapılar oluşmuştur.
- 200°C 40 saatlik çalışmada ise düzensiz birçok şekil oluşmuştur. Hegzagonal plaka şeklinde yapılar, mikron büyüklüğünde küresel yapılar ve 150-200 nm boyutlarında kurtçuk benzeri yapılar gözlemlenmiştir. Fakat hiçbir numunede CIS veya CIGS yapıları gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.16: EDTA ile 180-200°C'de 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

4.3.2. Sitrik Asit Kullanılarak CIGS Toz Hazırlaması

5 mM (0,021 g) sitrik asit monohidrat 2 ml destile suda çözündürülür, 2 dakika ultrasonik banyoda tutulur. In, Ga, Se, Cu kimyasalları glove-box içinde 50 ml'lik vial tartılarak dışarı alınır. Vialin kapağı önceden iki yerinden delinmiş olarak cam vial kapatılıp parafilm ile sıkıca kapatılır. Sitrikasit çözeltisi de viale enjekte edilir. Etanol ile 20 ml'ye tamamlanır. Çeker ocakta manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. 5 dakika da ultrasonik banyoda tutulur. Bu numuneden 4 tane hazırlanır. Otoklava alındıktan sonra Tablo 4.5'de gösterildiği üzere elektrikli fırında 180°C ve 200°C'de 20 ve 40 saat bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuduktan sonra toz çökmüş ve şeffaf bir çözelti oluşmuştur.

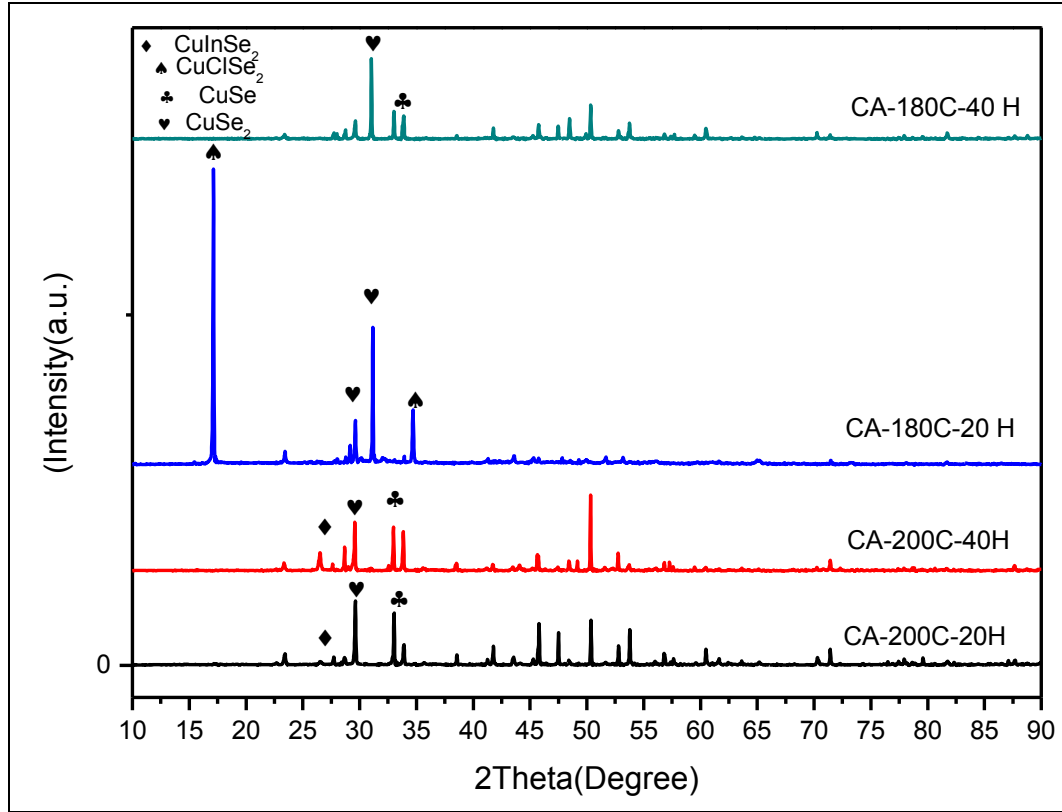


Şekil 4.17: CA ile sentezlenen numunenin otoklavdan çıkarıldıktan sonraki pul görünümlü yapıların görüntüsü.

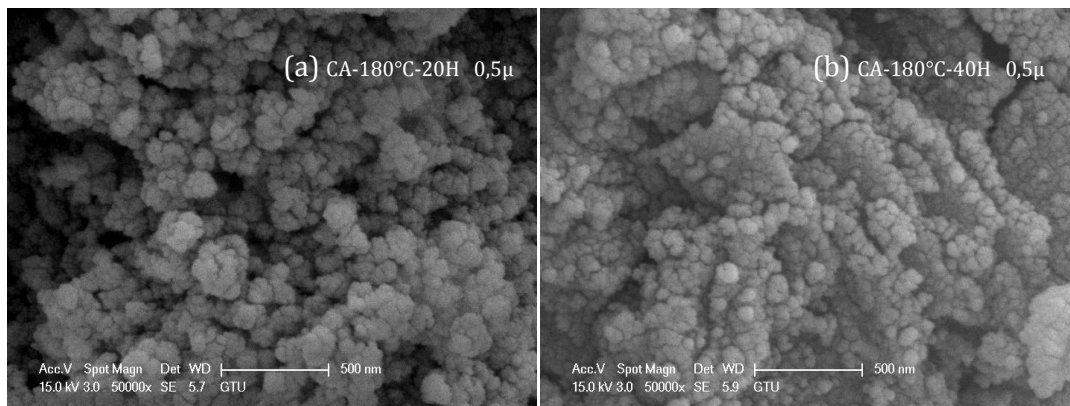
Çözeltide pul görünümlü parlak yapılar oluşmuştur. Şekil 4.17'de pul görünümlü yapıları gösterilmiştir. Numunelerin üst fazı atılıp, etanol ile 3 defa santrifüj cihazında 6000 rpm'de etanol ile 5 dakika santrifüj ettirilerek yıkatılıp, çöktürülür. Numuneler 80°C de 8 saat etüvde kurutulur. Numunelerin Şekil 4.18'de CA ile sentezlenen numunenin XRD verileri, Şekil 4.19'da 180°C'de 4.20'de 200°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri verilmiştir.

Tablo 4.5: CA Kompleksleştiricisi ile 180-200°C’de 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunenin Çalışma Planı.

CA(Sitrik Asit)	180°C 20 H	180°C 40 H
	200°C 20 H	200°C 40 H

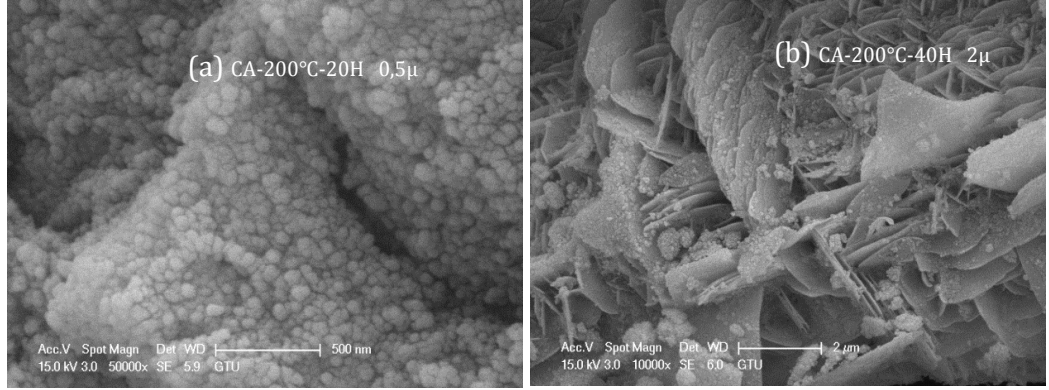


Şekil 4.18: CA Kompleksleştiricisi ile 180- 200°C’de 20 ve 40 Saatteki XRD verileri.



Şekil 4.19: CA ile a) 180°C 20 saat ve ile b) 180°C 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 180°C 20 saatlik çalışmada CuSe_2 , CuSe ve Se pikleri gözlemlenmiştir. Sem verilerine göre ise 20-25nm boyutlarında küresel yapılar oluşmuştur. 40 saatlik çalışmada CuSe pikinin şiddeti artarken selenyum piki yok olmuştur. Sem verilerine göre küresel yapılar reaksiyon süresi arttığında topaklanmıştır. Fakat hiçbir numunede CIS veya CIGS yapıları gözlemlenmemiştir.



Şekil 4.20: CA ile a) 200°C 20 saat ve b) 200°C 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 200°C 20 saatlik çalışmada düşük şiddette CIS (CuInSe_2), Bakır Selenid ve Selenyum fazları gözlemlenmiştir. Sem verilerine göre ise, 5-10 mikron büyüklüklerinde tetragonal yapılar ve ince lamelli yapılar oluşmuştur. 40 saatlik çalışmada ise, CuSe_2 fazının şiddeti artmıştır. Sem verilerine göre ise, 1-50 nm büyüklüğünde küresel yapılar oluşmuştur.

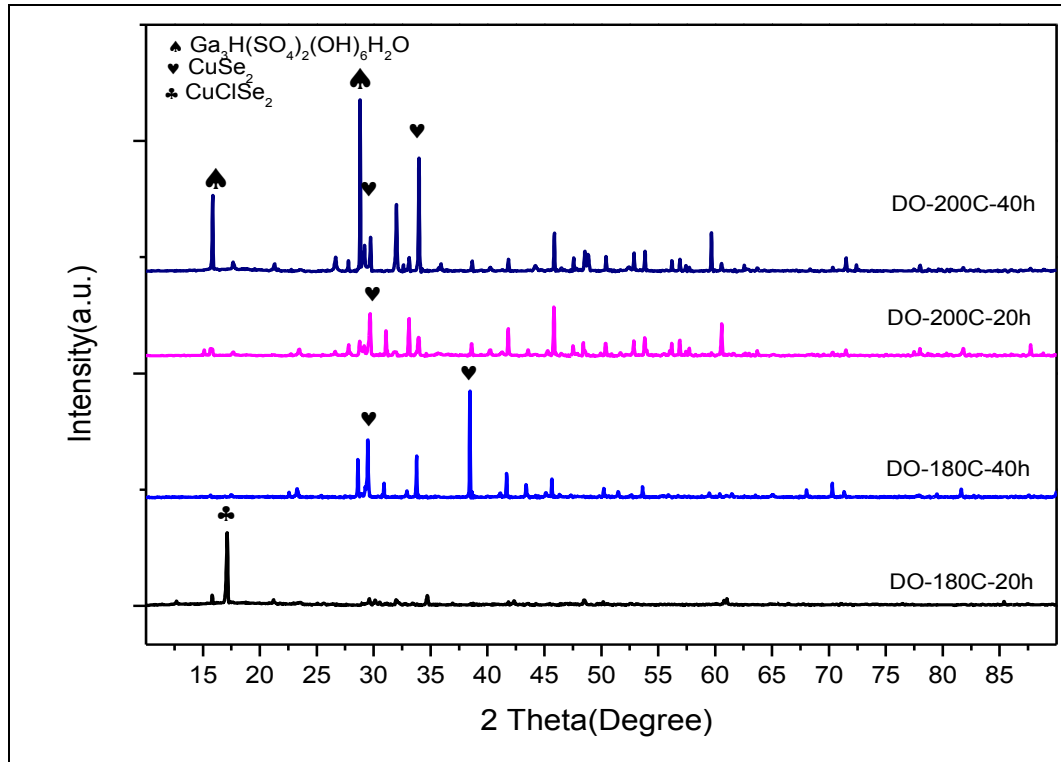
4.3.3. Dodesil Sodyum Sülfat Kullanılarak CIGS Hazırlanması

In, Ga, Se, Cu kimyasalları glove-box içinde 50 ml'lik vial tartılarak dışarı alınır. Vialin kapağı önceden iki yerinden delinmiş olarak cam vial kapatılıp parafilm ile sıkıca kapatılır. 0,030 gr Dodesil Sodyum Sülfat 2 ml destile suda çözündürülür. Dodesil Sodyum Sülfat çözeltisi de eklenip 20 ml hacme etanol ile tamamlanır. Çeker ocakta manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. 5 dakika da ultrasonik banyoda tutulur. Bu numuneden 4 tane hazırlanır. Tablo 4.6'da gösterildiği üzere, otoklava alınarak 180°C ve 200°C'de 20 ve 40 saat bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuduktan sonra ince bir toz çökmüş ve şeffaf bir çözelti oluşmuştur. Numunelerin üst fazı atılır, etanol ile 3 defa santrifüjde 6000 rpm'de 5 dakika

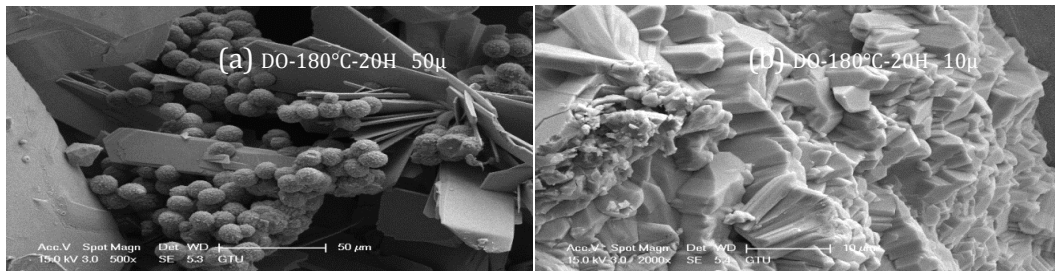
tutularak yıkatılıp, çöktürülür. Numuneler 80°C de 8 saat etüvde kurutulur. Numunelerin XRD ve SEM verileri alınır.

Tablo 4.6: DO Kompleksleştiricisi ile 180-200°C’de 20, 40 Sentezlenecek Numunenin Çalışma Planı.

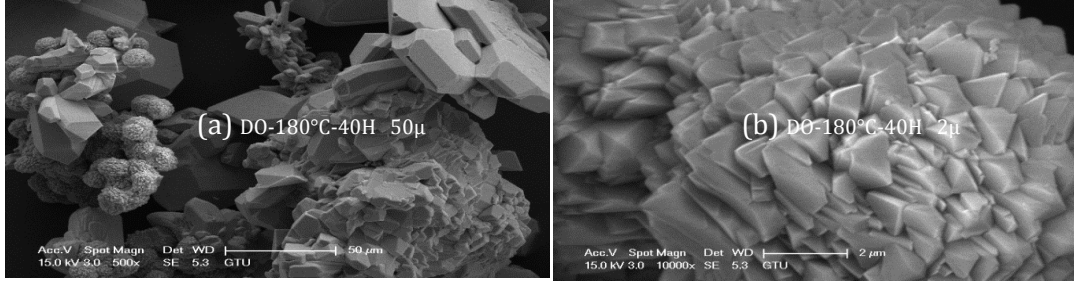
DO(Dodesil Sodyum Sülfat)	180°C 20 H	180°C 40 H
	200°C 20 H	200°C 40 H



Şekil 4.21: DO Kompleksleştiricisi ile 180-200°C’de 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

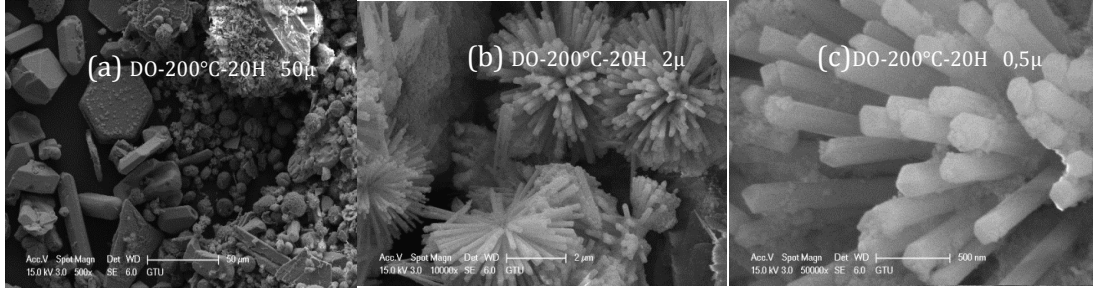


Şekil 4.22: DO ile 180°C 20 saatte sentezlenen numunelerin a) 50 μ, b) 10 μ SEM görüntüleri.

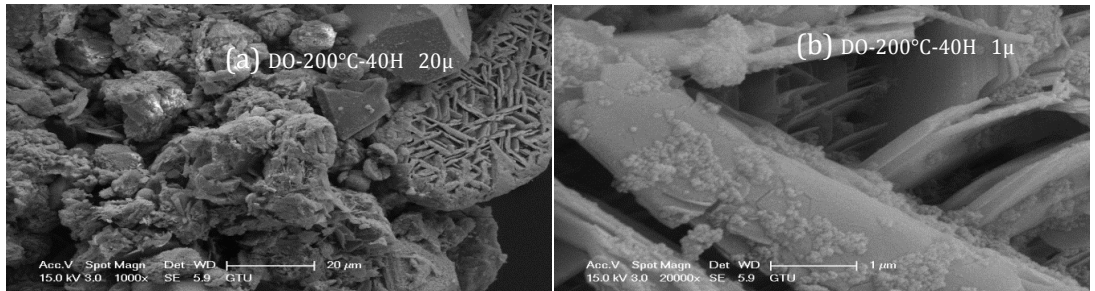


Şekil 4.23: DO ile 200°C 40 saatte sentezlenen numunelerin a) 50 μ, b) 2 μ SEM görüntüleri.

- 180°C 20 saatlik çalışmada, Şekil 4.21'deki XRD verilerine göre, CuClSe_2 ve InSe yapıları oluşmuştur. Şekil 4.22 a)'daki SEM verilerine göre ise, 10 mikron büyüklüğünde dikenli top görünümünde yapılar ve 50 mikron büyüklüğünde plakalar gözlemlenmiştir. 40 saatlik çalışmada ise CuClSe_2 yapısı yok olup CuSe_2 pikini şiddeti artmıştır. Şekil 4.22 b)'deki SEM verilerine göre ise tüm yapılar büyümüştür.



Şekil 4.24: DO ile 200°C 20 saatte sentezlenen numunelerin a) 50 μ, b) 2 μ, c) 0,5 μ SEM görüntüleri.



Şekil 4.25: DO ile 200°C 40 saatte sentezlenen numunelerin a) 20 μ ve b) 1 μ SEM görüntüleri.

- 200°C 20 saatlik çalışmada, Şekil 4.21'deki XRD verilerine göre, Galyum Sülfat Hidroksi Hidrat ve CuSe_2 pikleri gözlemlenmiştir. Şekil 4.24'deki Sem

görüntülerinde ise çok büyük hegzagonal yapılarla birlikte 100nm eninde 2-5 mikron uzunluğunda ponpon şeklinde yüzey alanı çok yüksek olan birçok küresel yapı gözlemlenmiştir. 40 saatlik çalışmada ise Galyum Sülfat Hidroksi Hidrat fazının pik şiddeti artmıştır. Şekil 4.25'deki SEM görüntülerine göre, yapı tamamen değişip 5-10 mikron büyüklüğünde çubuk benzeri yapılar oluşmuştur. Fakat hiçbir CIS veya CIGS yapısı gözlemlenmemiştir.

4.3.4. Etilendiamin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması

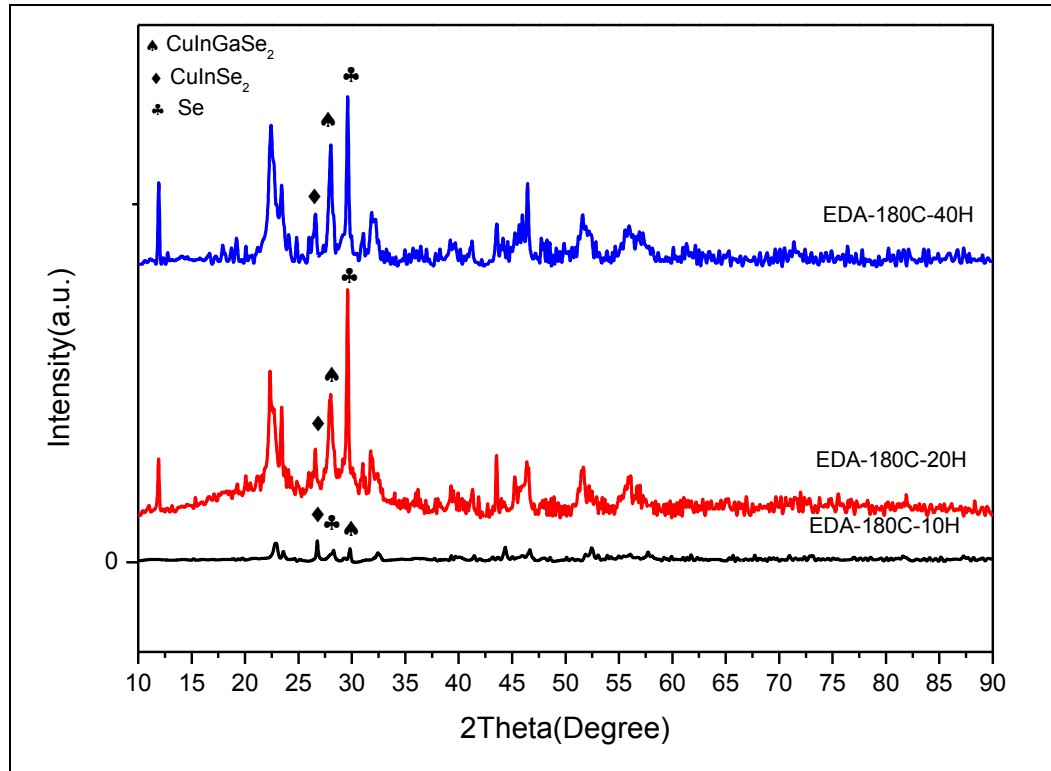
In, Ga, Se, Cu kimyasalları glove-box içinde 50 ml'lik vial tartılır, glove-box içerisinde 17,5 ml susuz etilendiamin çözücüsü ilave edilip manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Manyetik karıştırıcıda karışan çözelti bulanık krem rengindedir. Vialin kapağı önceden iki yerinden delinmiş olarak cam vial kapatılıp parafilm ile sıkıca kapatılıp çeker ocağa alınır. 2,5 ml etanol çözeltisi eklendiğinde çözeltinin rengi maviye döner. Manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. 5 dakika ultrasonik banyoda tutulan çözelti Tablo 4.7'de gösterildiği üzere otoklava alınıp 180°C ve 200°C'de 20 ve 40 saat bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuduktan sonra 20 saat işlem görmüş numune çökmüş iken 40 saat işlem görmüş numune çökmemiş ve pembe bir gaz çıkışı olmaktadır. Numunelerin üst fazı atılır, etanol-su karışımı ile 4 defa Santrifüjde 6000 rpm'de 5 dakika tutularak yıkatılıp, çöktürülür. Şekil 4.26'da CIGS numunesinin sentezleme aşamalarının fotoğrafları gösterilmektedir. Numuneler 80°C de 8 saat etüvde kurutulur. Numunelerin XRD ve SEM verileri alınır.



Şekil 4.26: EDA ile CIGS numunesinin sentezlenme aşamalarından görüntüler.

Tablo 4.7: EDA Kompleksleştiricisi ile 180°C-200°C-240°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin Çalışma Planı.

EDA(Etilen Diamin)	180°C 10 H	180°C 20 H	180°C40 H
	200°C10 H	200°C20 H	200°C40 H
	240°C10 H	240°C20 H	240°C40 H

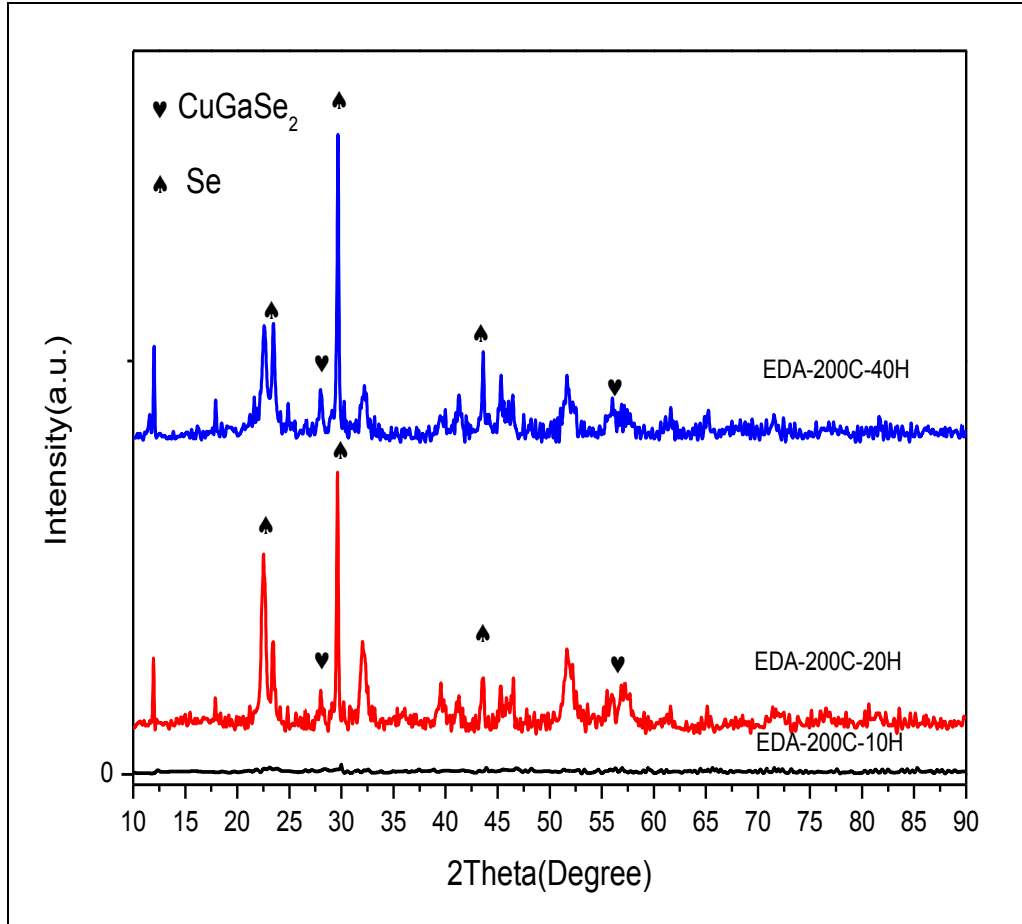


Şekil 4.27: EDA Kompleksleştiricisi ile 180°C’de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

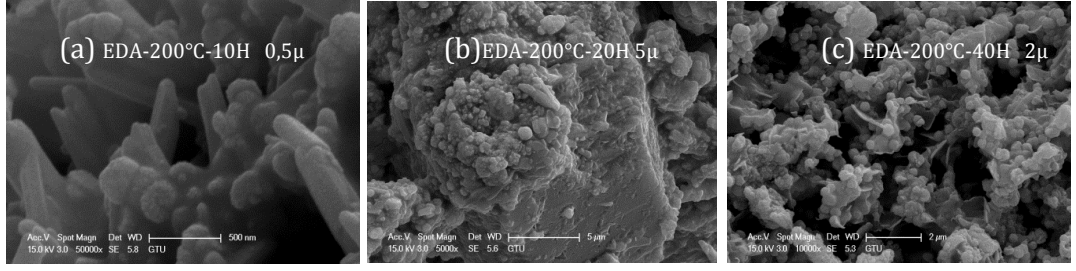


Şekil 4.28: EDA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- EDA 180°C 10 çalışmasının Şekil 4.27'deki XRD verilerine göre CuGa_3Se_5 yapısı oluşmuştur. Şekil 4.28 a)'daki Sem görüntülerine göre 0,5-10 mikron büyüklüklerinde topaklanmış, karışık şekilli yapılar gözlemlenmiştir.
- EDA-180°C-20H çalışmasının Şekil 4.27'deki XRD verilerine göre, düşük şiddette CIGS, CuInSe_2 ve CuGaSe yapıları oluşmuştur. Şekil 4.28 b)'deki Sem görüntülerine göre üst üste binmiş ince plakalardan oluşan bir yapı gözlemlenmiştir.
- EDA-180°C-40H çalışmasında, Şekil 4.27'deki XRD verilerine göre CIGS ve Selenyum pikleri oluşmuştur. Şekil 4.28 c)'deki Sem görüntülerine göre, Khaanki vd.[96] yaptıkları çalışmalarda belirttiği gibi, yüksek basınç altında uzun süreli proseslerde birbirine bağlı çok sayıda plakanın biraraya gelmesi ile Şekil 4.28(c)'deki Sem görüntülerine göre lamelli gül benzeri yapılar oluşmuştur.

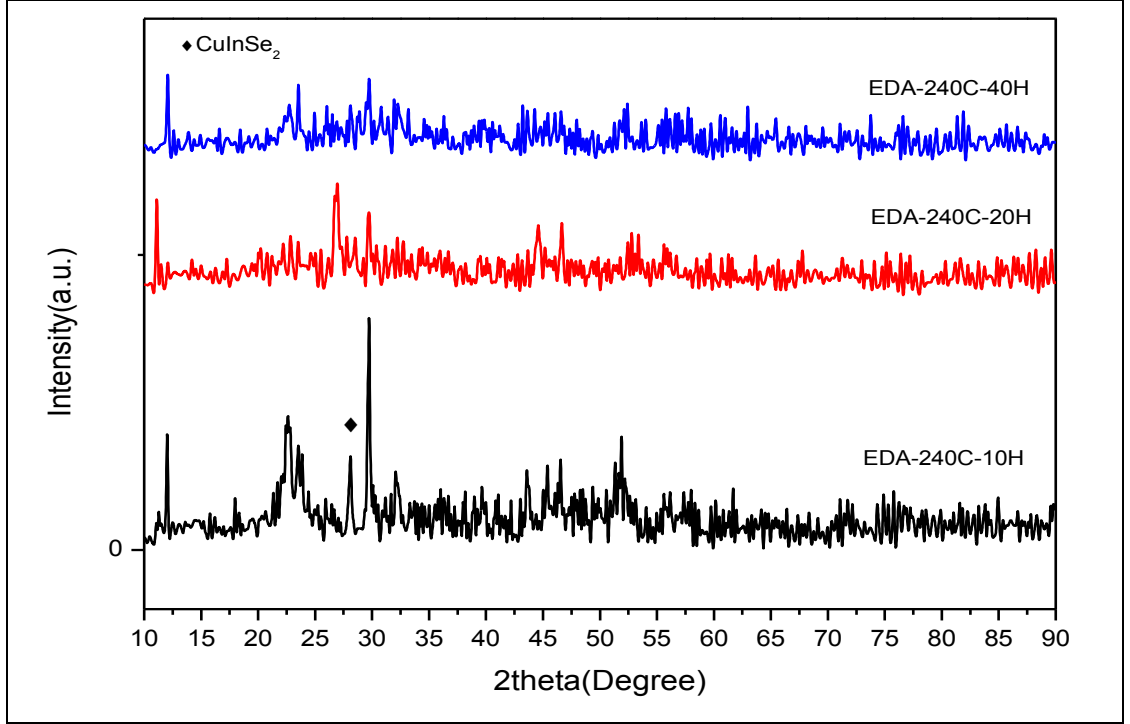


Şekil 4.29: EDA ile 200°C'de 10, 20 ve 40 Saatte sentezlenen numunelerin XRD verileri.



Şekil 4.30: EDA ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- EDA-200°C-10H şartlarında hazırlanan numunede, Şekil 4.29'daki XRD verilerine göre, çok düşük şiddette Ga_3Se_5 (00-051-1223) yapısı oluşmuştur. Şekil 4.30 a)'daki Sem verilerine göre ise, 0,05-1 mikron büyüklüklerinde küresel ve çubuk şeklindeki yapılar oluşmuştur.
- EDA-200°C-20H şartlarında hazırlanan numunede, Şekil 4.29'daki XRD verilerine göre, CuGa_3Se_5 (00-051-1223), In_2Se_3 ve selenyum piklerinin şiddetinin arttığı da görülmektedir. Şekil 4.30 b)'deki Sem verilerine göre ise, yapı topaklanmış ve katmanlı küresel, çubuk şeklinde düzensiz farklı büyüklüklerde yapılardan oluşmaktadır.
- EDA-200°C-40H şartlarında hazırlanan numunede, Şekil 4.29'daki XRD verilerine göre CuGa_3Se_5 (00-051-1223) fazının şiddeti düşerken, amorf In_2Se_3 ve selenyum fazlarının şiddeti artmıştır. Ahmadı vd.[97] belirttiği gibi, Amorf In_2Se_3 fazı reaksiyon süresince hiçbir dönüşüm geçirmez. Şekil 4.30 c)'deki Sem verilerine göre ise, farklı boyutlarda küresel ve çubuk şeklinde yapılar oluşmuştur. Chen vd [98] 200°C 15 saatlik çalışmasında saf CIS fazı elde ettiğini belirtmiştir. Fakat benim çalışmamda CIS veya CIGS yapıları oluşmamış, sadece CuGa_3Se_5 fazı oluşmuştur.



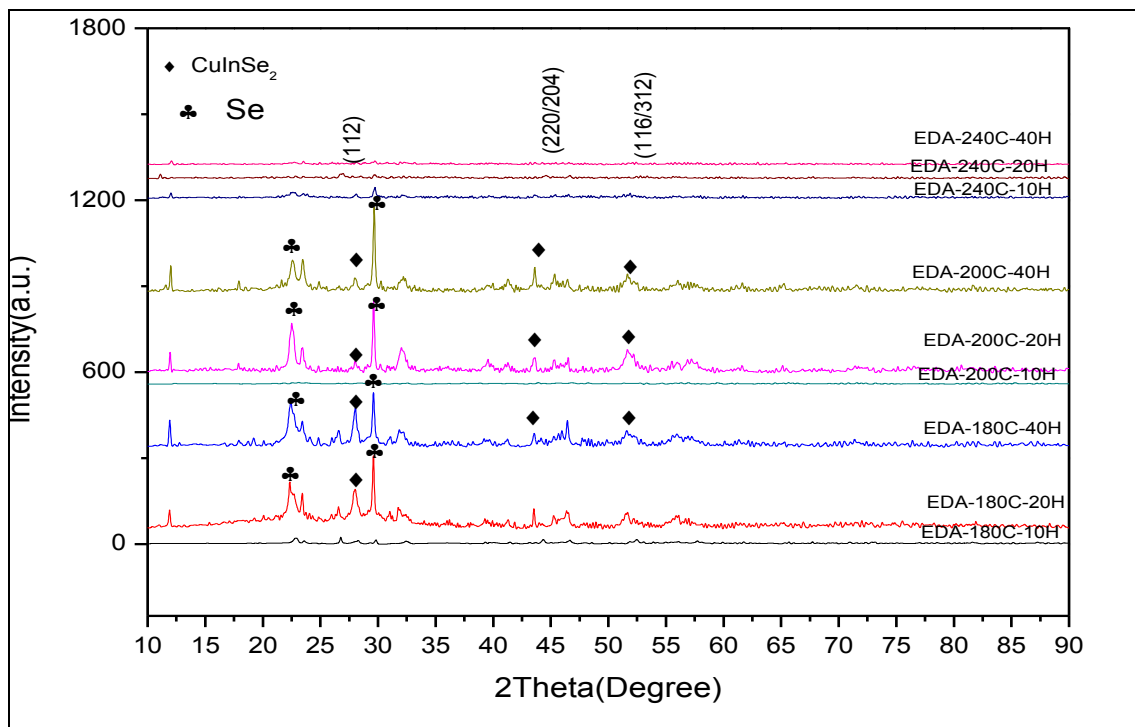
Şekil 4.31: EDA ile 240°C’de 10, 20 ve 40 Saatte sentezlenen numunelerin XRD verileri.



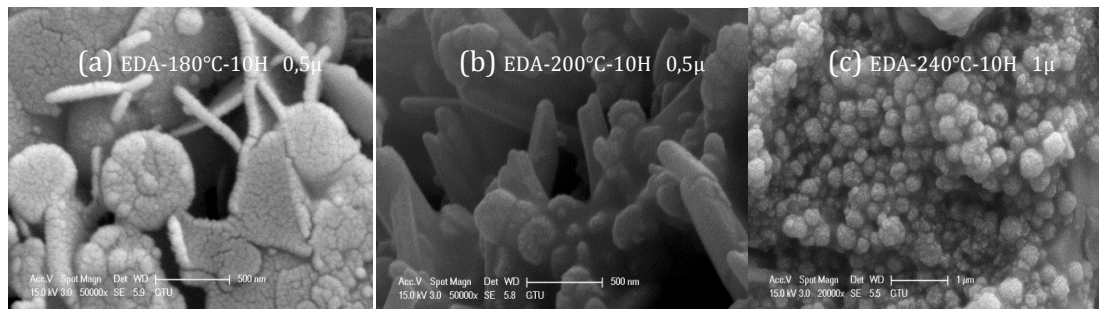
Şekil 4.32: EDA ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- EDA 240°C 10H çalışmasında Şekil 4.31’deki XRD verilerine göre, tetragonal CGS, Hegzagonal GaSe, Se ve CuSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.32 a)’daki Sem görüntülerinden ise 150-200 nm boyutlarında topaklanmış parçacıklardan oluşmuştur.
- EDA 240°C 20H çalışmasında Şekil 4.31’deki XRD verilerine göre, tetragonal CIGS, ve ortorombik CuSe₂ fazları çok düşük şiddettedir. Şekil 4.32 b)’deki Sem görüntülerinde ise, topaklanmış 50-100 nm’lik partiküller var ve lamelli bir yapı oluşmuştur.

- EDA 240°C 40H çalışmasında [99] belirttiğim gibi Şekil 4.31'deki XRD verilerine göre sadece ikincil fazlar olan In_2Se_3 , CuSeO_3 gözlemlenmiştir. Chen vd. [98] yaptığı çalışmada solvotermal reaksiyonda süre uzadığında yüksek saflıkta CuInSe_2 elde edildiğini belirtmesine rağmen benim çalışmamda CuGa_3Se_5 fazı oluşmuş olup Gu vd.[100] yapmış olduğu çalışmaya paralel olarak, reaksiyon süresi uzadığında ilk 20 saatte oluşan CuGa_3Se_5 fazı yok olarak tamamen ikincil fazlara dönüşmüştür. Şekil 4.32 c)'deki Sem görüntülerinde ise, topaklanmış lamelli yapı görülmektedir.

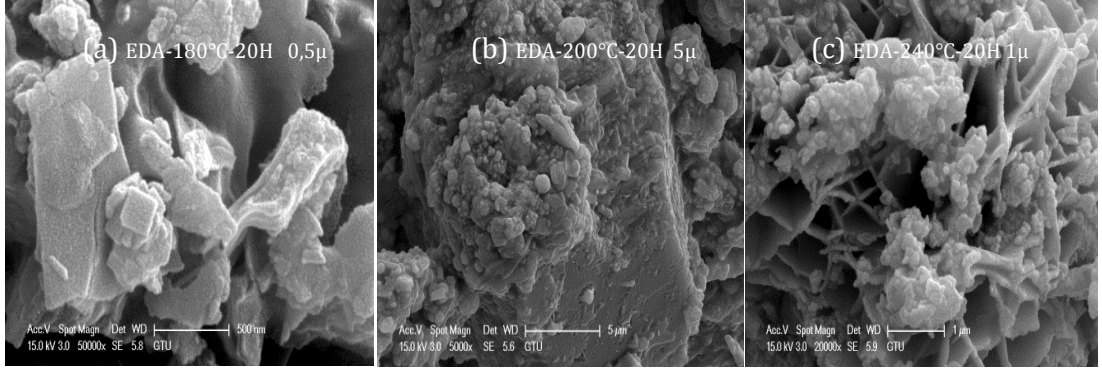


4.33: EDA ile 180-200-240°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verilerinin Karşılaştırması.



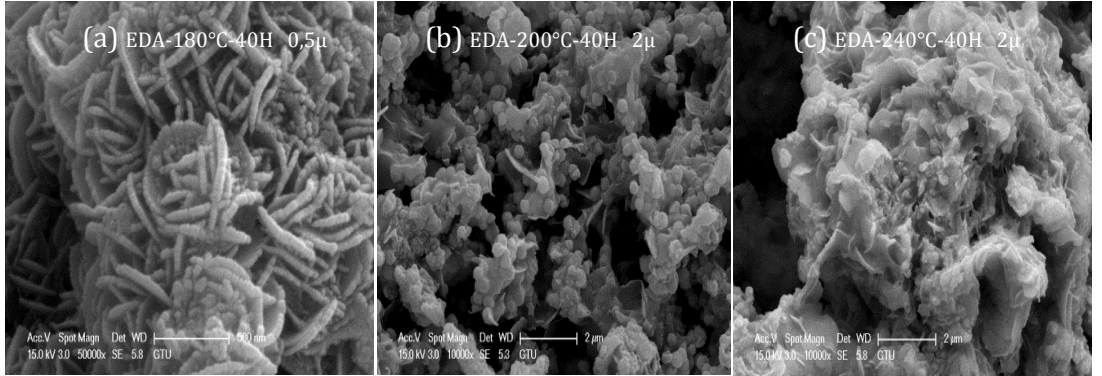
Şekil 4.34: EDA ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 10 saatlik çalışmalarda Şekil 4.34'deki Sem görüntülerinde 180°C sıcaklıkta lamelli bir yapı gözlemlenmekteyken, 200°C sıcaklıkta partiküllerin küçüldüğünü ve 240°C'de düzenli bir yapıya sahip olduğunu görebiliyoruz.



Şekil 4.35: EDA ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 20 saatlik çalışmalarda, Şekil 4.35'deki Sem görüntülerinde, topaklanmış 180°C'de ince tetragonal plaka şeklindeki yapı 200°C'de küresel bir yapıya dönüşüp tamamen topaklaşmış ve 240°C'de de lameller petek şeklini almıştır ve küresel partiküller topaklanmıştır.



Şekil 4.36: EDA ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

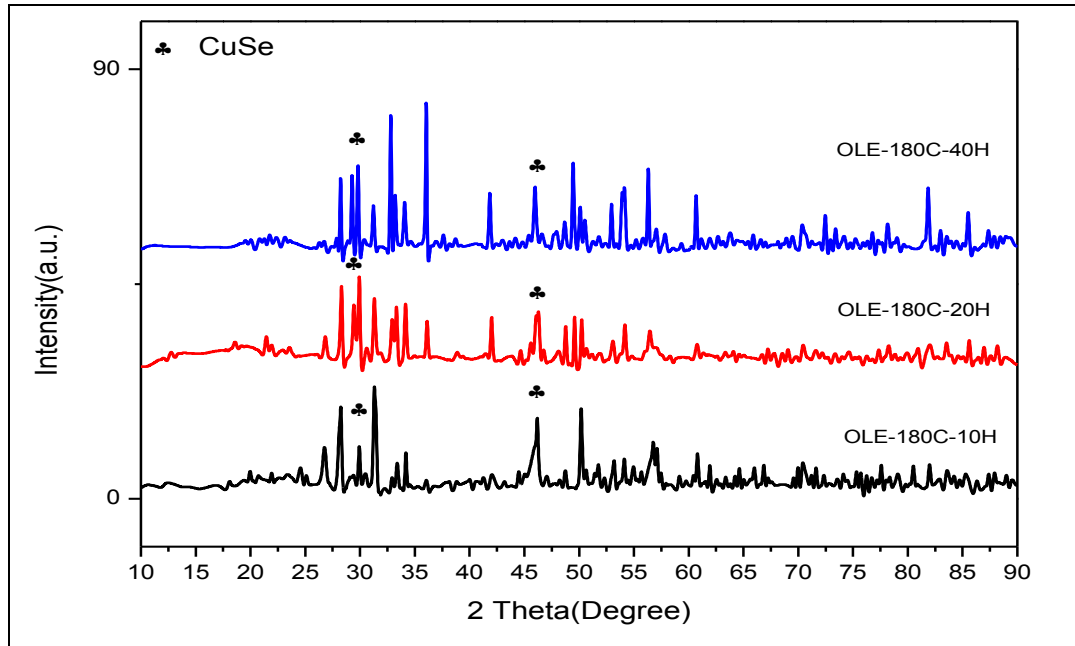
- 40 saatlik çalışmalarda Şekil 4.35'deki Sem görüntülerine göre, 180°C'de ince lamelli yapı 200°C'de küresel bir yapıya dönüşüp 240°C'de de lamelleri içi içe girip tamamen topaklanmıştır.

4.3.5. Oleik Asit Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması

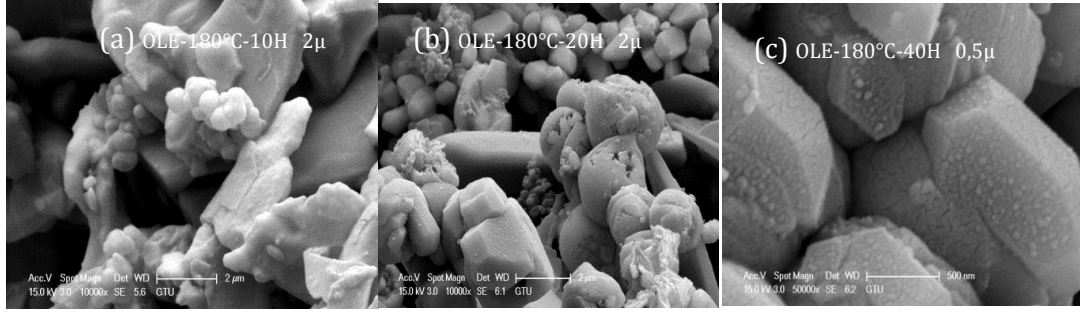
In, Ga, Se ve Cu kimyasalları glove-box içinde 50 ml'lik vialde tartılır, glove-box dışına çıkarılıp çeker ocağa alınır. 1 ml su ve 2 ml etanol ve 17 ml oleik asit çözücüsü ilave edilip manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Çözelti Ultrasonik banyoda 5 dakika tutulduktan sonra oluşan çözelti, çeker ocakta Tablo 4.8'de gösterildiği üzere, otoklava alınarak 180°C ve 200°C'de 20 ve 40 saat bekletilir. Bulanık bir çözelti oluşur. Fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuduğunda, siyah katısı dibinde sarı bir çözelti oluşur. Numuneye 20 ml etanol ve aseton 8000rpm'de 6 dakika tutulur, katısı dibe çöker. Numuneler 80°C de 24 saat etüvde kurutulur. Numunelerin XRD ve SEM verileri alınır.

Tablo 4.8: OLE ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.

OLE(Oleikasit)	180°C 10 H	180°C 20 H	180°C40 H
	200°C10 H	200°C20 H	200°C40 H
	240°C10 H	240°C20 H	240°C40 H

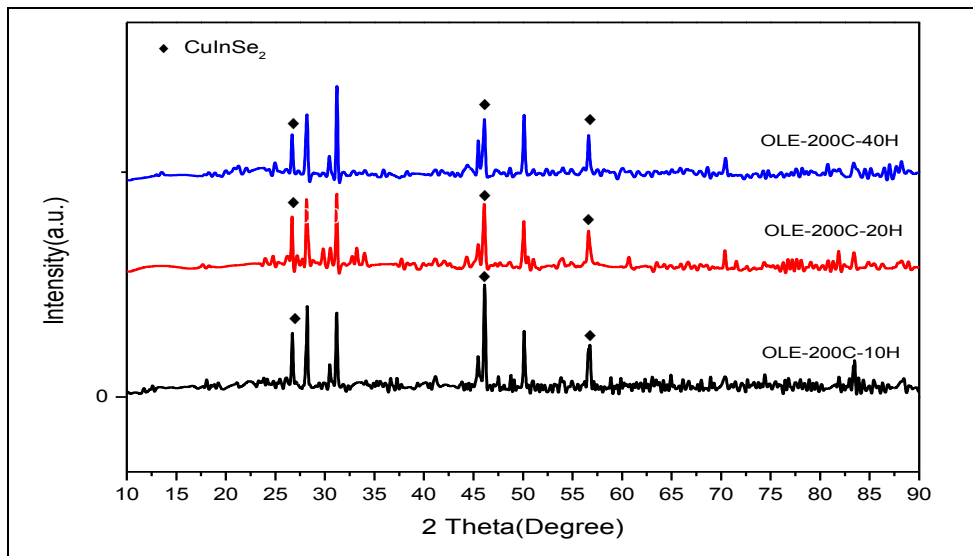


Şekil 4.37: OLE ile 180°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



Şekil 4.38: OLE ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- OLE-180°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.38'deki XRD verilerine göre, sadece CuSe yapısı oluşmuştur. Şekil 4.38 a)'daki Sem görüntülerine göre ise karmaşık, düzensiz bir yapı gözlemlenmektedir.
- OLE-180°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.38'deki XRD verilerine göre $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, CuSe ve Selenyum yapıları oluşmuştur. Şekil 4.38 b)'deki Sem verilerine göre ise küresel ve çubuk şeklinde farklı boyutlarda yapılar gözlemlenmektedir.
- OLE-180°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.38'deki XRD verilerine göre, süre artması sonucunda Selenyum ve CuSe fazlarının şiddeti artmış, diğer fazlar yok olmuştur. Şekil 4.38 c)'deki Sem verilerinde ise, 1 mikronluk küresel taneler oluşmuştur.

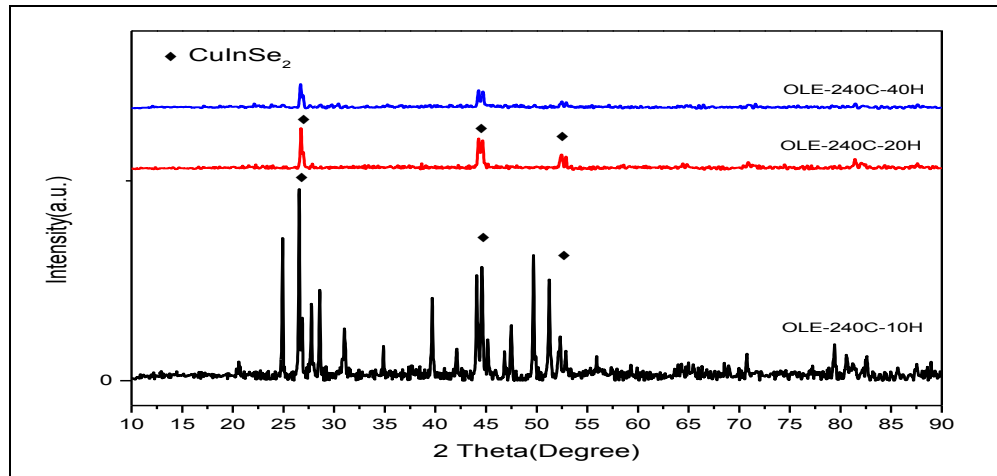


Şekil 4.39: OLE ile 200°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

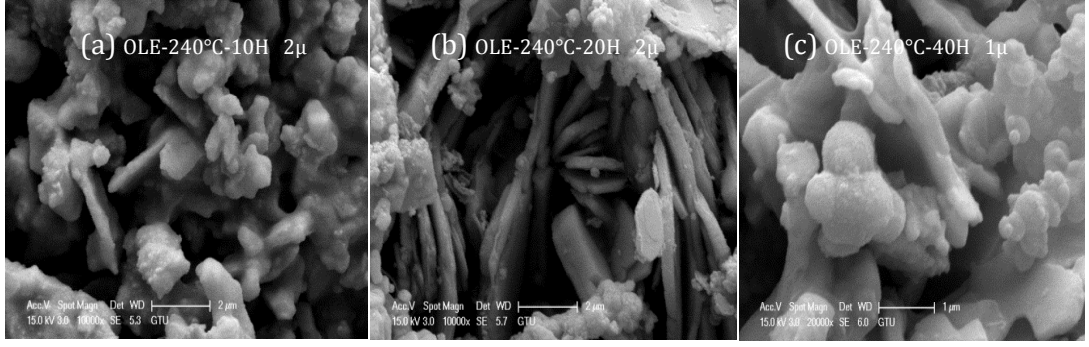


Şekil 4.40: OLE ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- OLE-200°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.39'daki XRD verilerine göre CuSe yapısı oluşmuştur. Şekil 4.40'daki Sem görüntülerinde ise küresel ve hegzagonal şekillerinde, farklı boyutlarda karışık yapılar gözlemlenmektedir.
- OLE-200°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.39'daki XRD verilerine göre, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.40'daki Sem görüntülerine göre ise, 1-10 mikron büyüklükleri arasında karışık şekilli yapılar gözlemlenmiştir.
- OLE-200°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.39'daki XRD verilerine $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuSe yapılarının pik şiddetleri azalırken, selenyum piklerinin şiddeti artmıştır. Şekil 4.40'daki Sem görüntülerinde ise karışık şekilli birçok yapı gözlemlenmiştir. Sürenin uzaması ile taneler büyümüş ve iç içe geçmiştir.

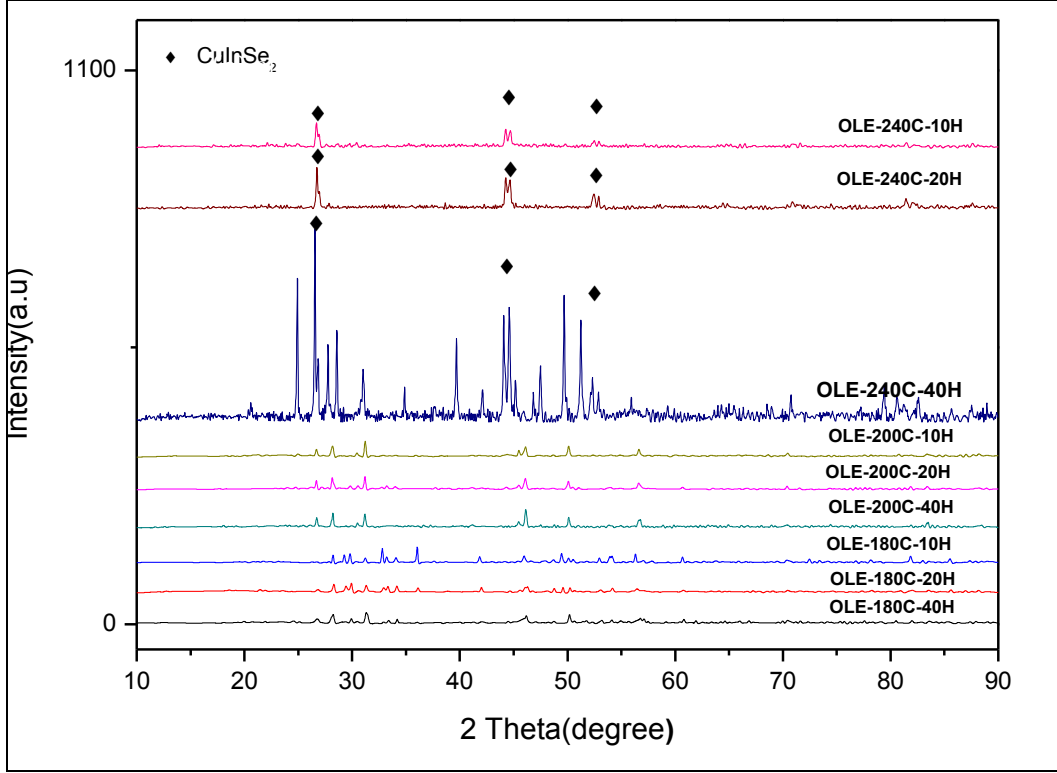


Şekil 4.41: OLE ile 240°C'de 10, 20 ve 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

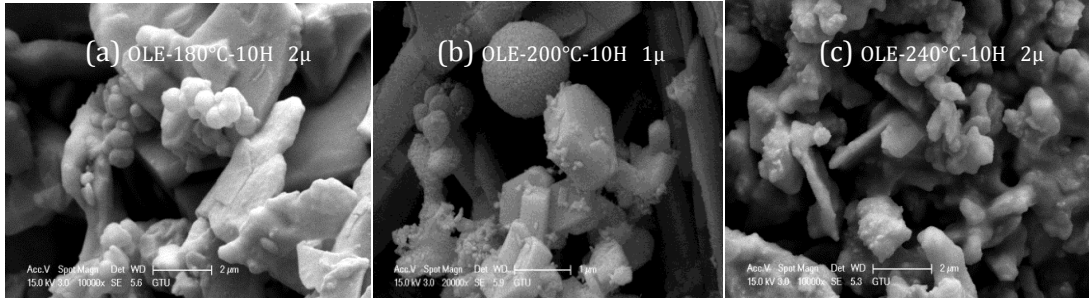


Şekil 4.42: OLE ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- OLE-240°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.41'deki XRD verilerine göre, tetragonal CuInGaSe_2 , tetragonal CuInSe_2 ve tetragonal Cu_3Se_2 fazları oluşmuştur. Şekil 4.42 a)'daki Sem görüntülerine göre ise karmaşık, düzensiz 1-2 mikron boyutlarında bir yapı gözlemlenmektedir.
- OLE-240°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.31'deki XRD verilerine göre, saf CuInSe_2 fazı gözlemlenmiştir. 20 saatlik reaksiyon süresince CuInSe_2 fazının yapısı Gu vd. [100] rapor ettiğine paralel olarak ve Şekil 4.42(b)'deki Sem görüntülerinde de görüldüğü üzere, plaka benzeri bir yapıya dönüşmüştür.
- OLE-240°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.41'deki XRD verilerine göre, CuInSe_2 fazının şiddeti oldukça düşmüştür, bunun sebebi ise makalemdede belirttiğim gibi uzayan reaksiyon süresinin İndiyum elementinin yapıyı terk etmesine sebep olmaktadır. Şekil 4.42 c)'deki Sem görüntülerinde ise CuInSe_2 toplanmış büyük parçacıklar halinde gözlemlenmektedir.

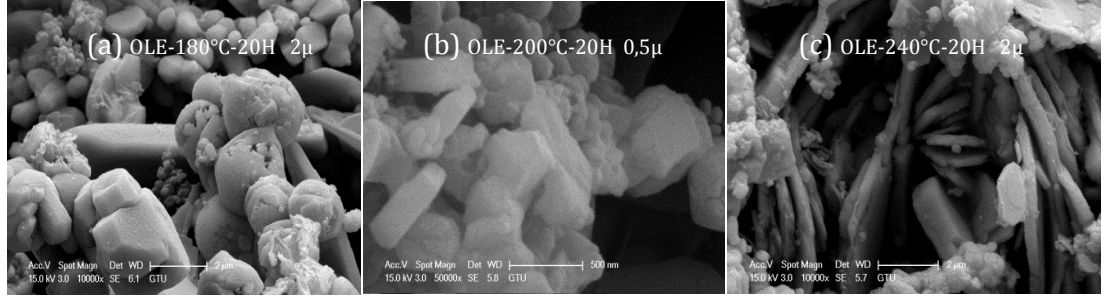


Şekil 4.43: OLE ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



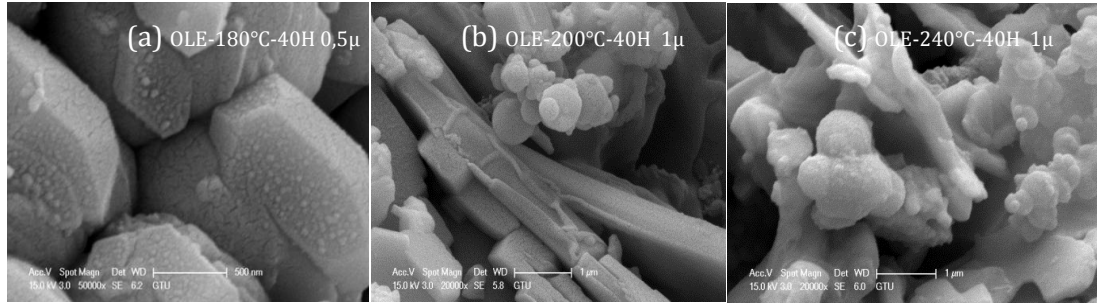
Şekil 4.44: OLE ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- Şekil 4.44'deki SEM verilerine göre, 10 saatlik çalışmalarda 180°C'de karmaşık, düzensiz yapı 200°C'de küresel ve hegzagonal şekillere ve farklı boyutlarda karışık yapıya dönüşmüştür. 240°C'de karmaşık, düzensiz 1-2 mikron boyutlarında bir yapı gözlemlenmektedir.



Şekil 4.45: OLE ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- Oleik asit Şekil 4.45’deki SEM verilerine göre, 20 saatlik çalışmalarda 180°C’deki küresel ve tetragonal yapılar 200°C’de topaklanarak iç içe girmiş. 240°C’de ise düzgün, ince plakalar oluşmuştur. En iyi sonuç 240°C’de 20 saatte elde edilmiştir.



Şekil 4.46: OLE ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- Oleik asit Şekil 4.46’daki SEM verilerine göre, 40 saatlik çalışmalarda 180°C’de 0,5-1 mikronluk parçacıklar 200°C’de topaklanmaya başlamış ve 240°C’de tamamen topaklanmıştır.

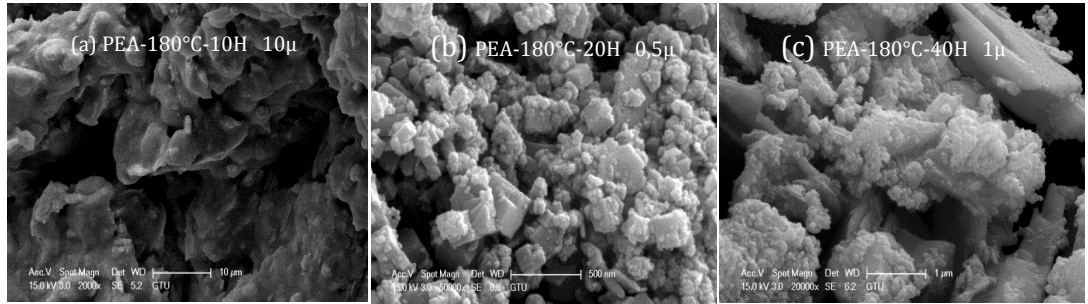
4.3.6. Polieteramin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması

In, Ga, Se ve Cu kimyasalları glove-box içinde 50 ml’lik vialle tartılır, glove-box dışına çıkarılıp çeker ocağa alınır. 1 ml su ve 2 ml etanol ve 17 ml polieteramin çözücüsü ilave edilip manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Çözelti Ultrasonik banyoda 5 dakika tutulduktan sonra mavi bir çözelti oluşur ama dibinde beyaz bir çökelti oluşur. Oluşan çözelti, çeker ocakta, Tablo 4.9’da gösterildiği üzere, otoklava alınarak 180°C ve 200°C’de 20 ve 40 saat bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra

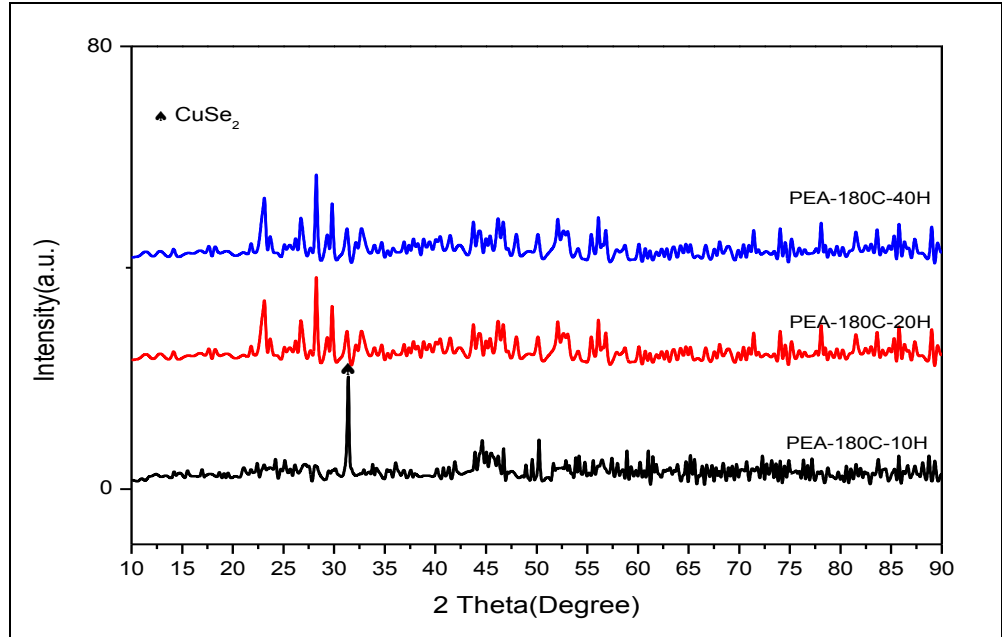
kendiliğinden soğuduğunda, siyah katısı dibinde sarı bir çözelti oluşur. Numuneye 20 ml etanol, aseton ve distile su karışımı ile 8000 rpm’de 6 dakika tutulur, katısı dibe çöker. Numuneler 80°C de 24 saat etüvde kurutulur. Numunelerin XRD ve SEM verileri alınır.

Tablo 4.9: PEA ile 180-200-240°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.

PEA(Polyeteramin)	180°C 10 H	180°C 20 H	180°C40 H
	200°C10 H	200°C20 H	200°C40 H
	240°C10 H	240°C20 H	240°C40 H

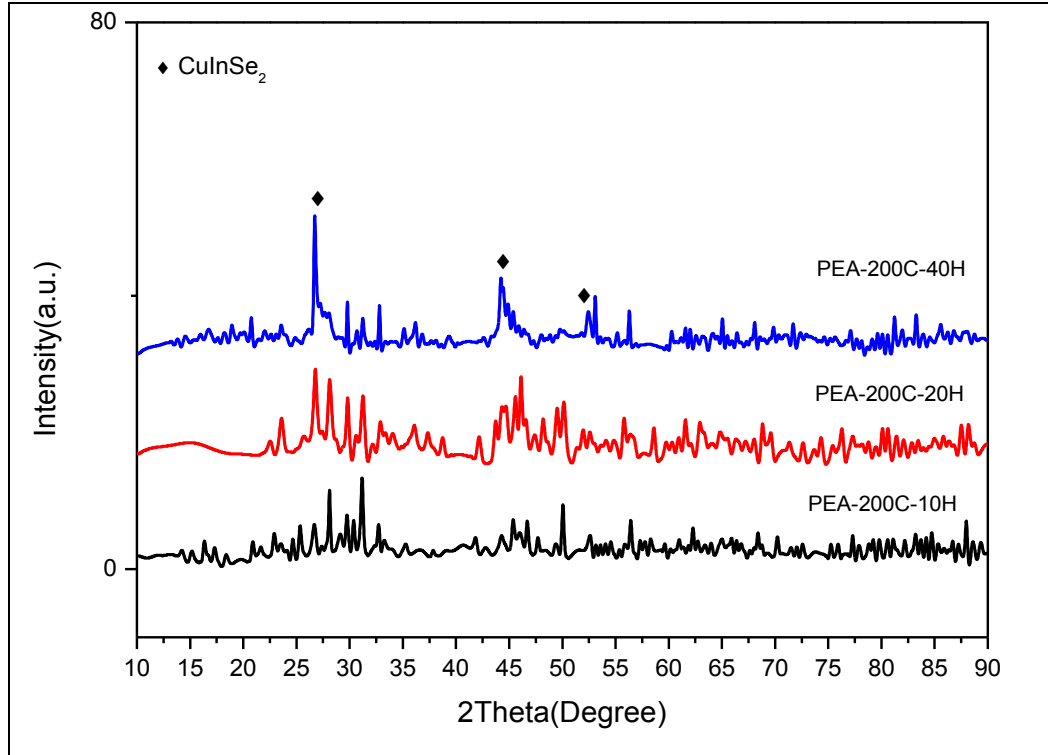


Şekil 4.47: PEA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

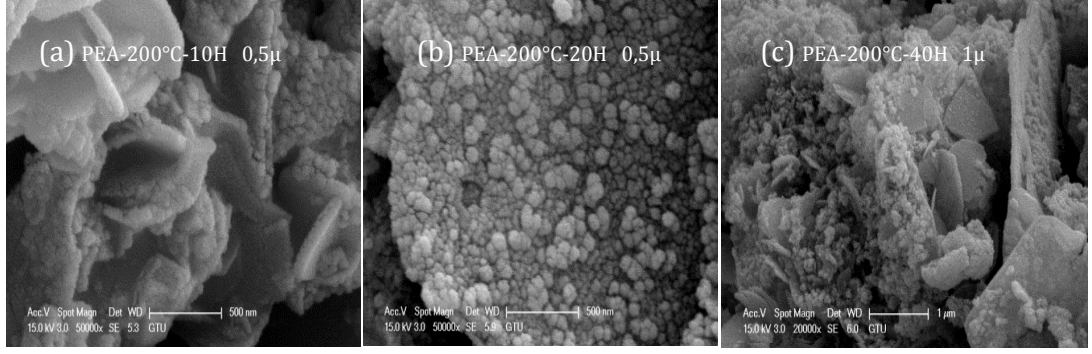


Şekil 4.48: PEA ile 180°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

- PEA-180°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.48'deki XRD verilerine göre, sadece selenyum fazı oluşmuştur. Şekil 4.47 a)'daki SEM görüntülerine göre ise, erğimiş katmanlı bir yapı gözlemlenmektedir.
- PEA-180°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.48'deki XRD verilerine göre, CuGa_3Se_5 , $\text{Cu In}_{0,28}\text{Se}_{2,72}$, Cu Se ve InSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.47 b)'daki SEM görüntülerine göre ise 20-50 nm büyüklüklerinde topaklanmış partiküller gözlemlenmiştir.
- PEA-180°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.48'deki XRD verilerine göre, sadece CuSe fazı kalmıştır, diğer fazlar yok olmuştur. Reaksiyon süresi uzadığında Ga ve In yapıdan ayrılmıştır. Şekil 4.47 c)'daki SEM verilerine göre ise, büyük hegzagonal yapılar ve topaklanmış küçük parçacıklar gözlemlenmiştir.

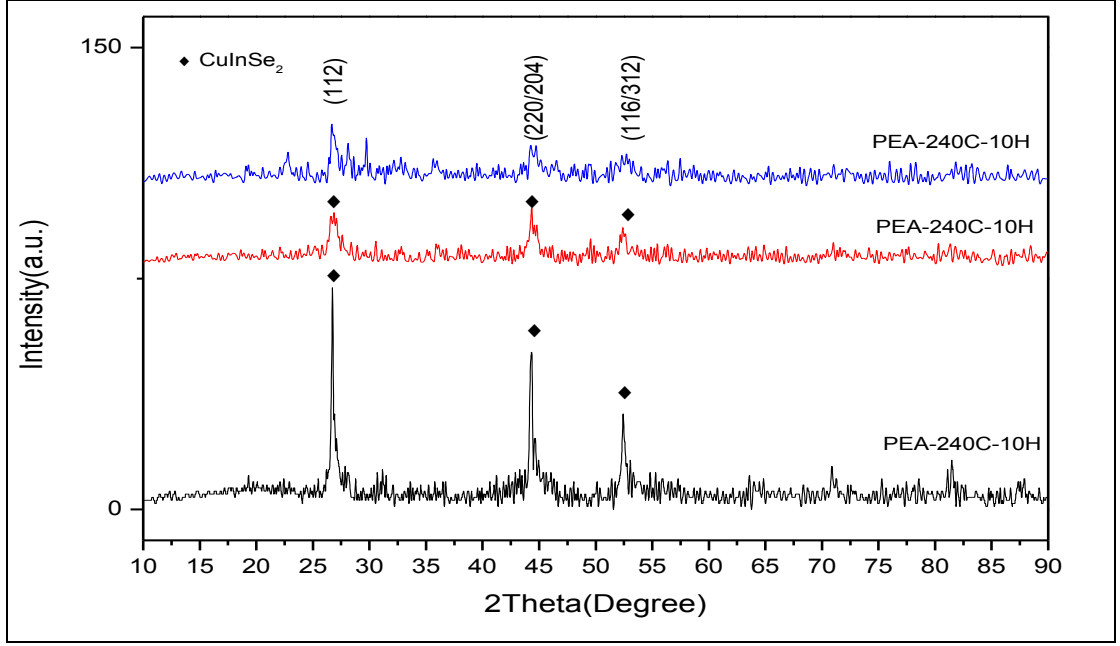


Şekil 4.49: PEA ile 200°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

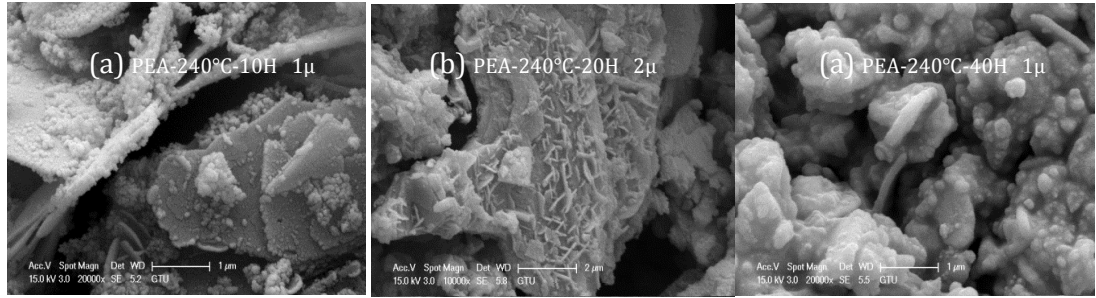


Şekil 4.50: OLE ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- PEA-200°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.49'daki XRD verilerine göre, düşük şiddetli ikincil fazlar olan CuSe_2 , $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 , CuSe ve CuSe_2 oluşmuştur. Şekil 4.50 a)'daki SEM görüntülerine göre ise, ince plakalar ve 50 nm boyutlarında küresel yapılar gözlemlenmiştir.
- PEA-200°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.49'daki XRD verilerine göre, düşük şiddette de olsa CuGaSe_2 , $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, ve CuSe fazları oluşmuştur. CuSe_2 fazı $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ fazının oluşması için kullanılmıştır. Şekil 4.50 b)'deki SEM verilerine göre Sem görüntülerine göre, 10-50 nm boyutlarında parçacıklar ve mikron büyüklüğünde plaka şeklinde yapılar oluşmuştur.
- PEA-200°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.49'daki XRD verilerine göre $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$, CuSe ve Se fazları oluşmuştur. Reaksiyon süresi uzadığında CuGaSe_2 fazı yok olmuştur. Şekil 4.50 c)'deki SEM verilerine göre Sem görüntülerine göre, 10-50 nm boyutlarında topaklanmış parçacıklar ve mikron büyüklüğünde hegzagonal plaka şeklinde yapılar oluşmuştur.



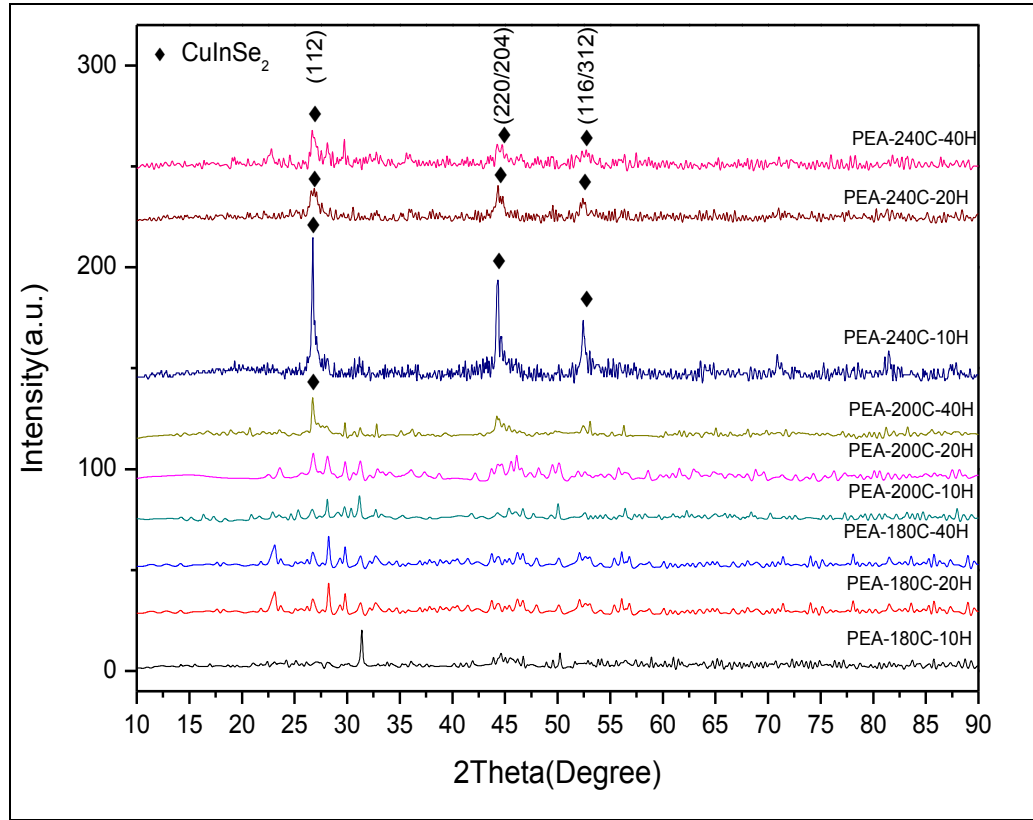
Şekil 4.51: PEA ile 240°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



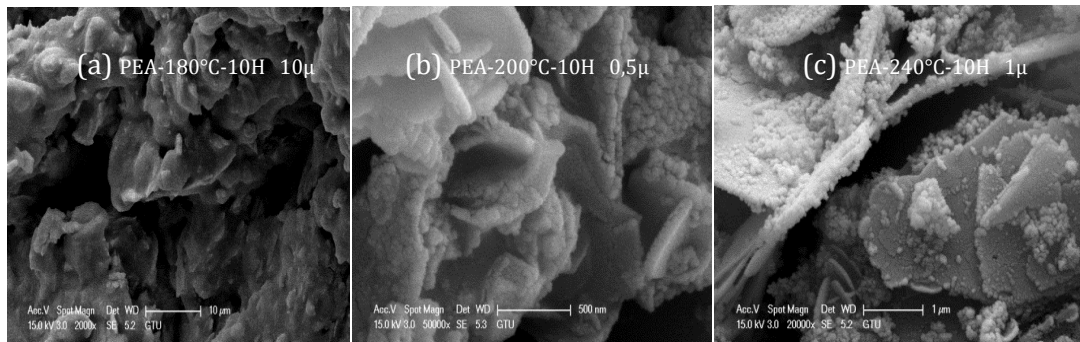
Şekil 4.52: PEA ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- PEA-240°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.51’deki XRD verilerine göre, tetragonal CIS(40-1487) ve CGS(031-0456) fazları oluşmuştur. Şekil 4.52 a)’daki Sem görüntülerine göre, plaka benzeri ve düzensiz yapılar oluşmuştur.
- PEA-240°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.51’deki XRD verilerine göre, tetragonal CuInSe_2 (40-1487) ve CuGaSe_2 (031-0456) fazlarının şiddeti düşmesine paralel olarak Şekil 4.52 b)’deki Sem görüntülerine göre partiküller büyüyerek topaklanmıştır.
- PEA-240°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.51’deki XRD verilerine göre, In ve Se yapıdan ayrılarak CuSe_2 ve InSe ikincil fazları oluşmuştur.

Şekil 4.52 c)'deki Sem görüntülerine göre ise, topaklanmış, büyümüş plaka benzeri yapılar gözlemlenmiştir[99].



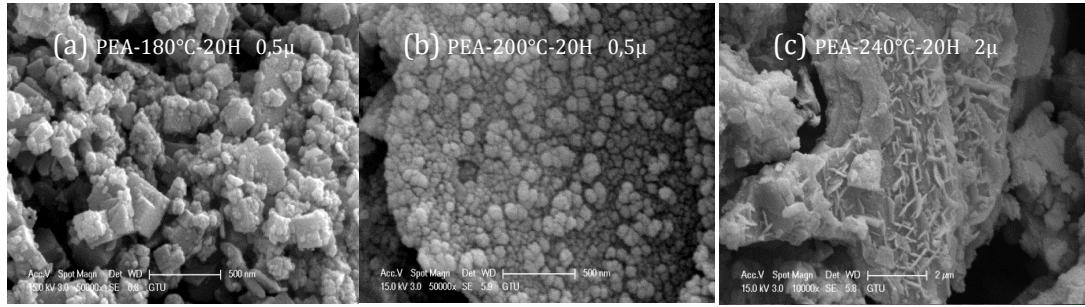
Şekil 4.53: PEA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



Şekil 4.54: PEA ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

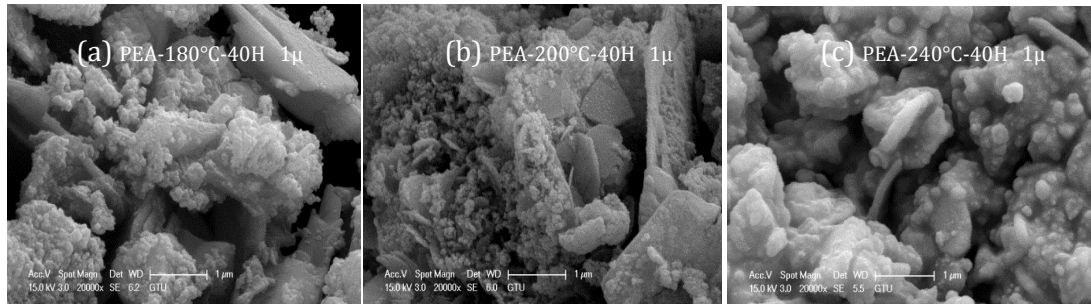
- Aynı sürede Şekil 4.54'deki SEM görüntülerine göre, 180°C sıcaklıkta 10 saatlik süre sonunda, erğimiş lamelli yapı gözlemlenmekte, 200°C'de lamelli yapıların

üzerinde nano boyutlarda partiküller oluşmuş ve 240°C’de ince plakalar üzerinde nano partiküllerin yoğunluğu artmıştır.



Şekil 4.55: PEA ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- Aynı sürede Şekil 4.55’deki SEM görüntülerine göre, 180°C sıcaklıkta 20 saatlik süre sonunda, 100 nm boyutlarında tetragonal yapılar gözlemlenmekte, 200°C’de lamelli yapıların üzerinde 50 nm’den küçük boyutlarda partiküller oluşmuş ve 240°C’de ince plakalar üzerindeki nano partiküller uzamış ve büyümüştür.



Şekil 4.56: PEA ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

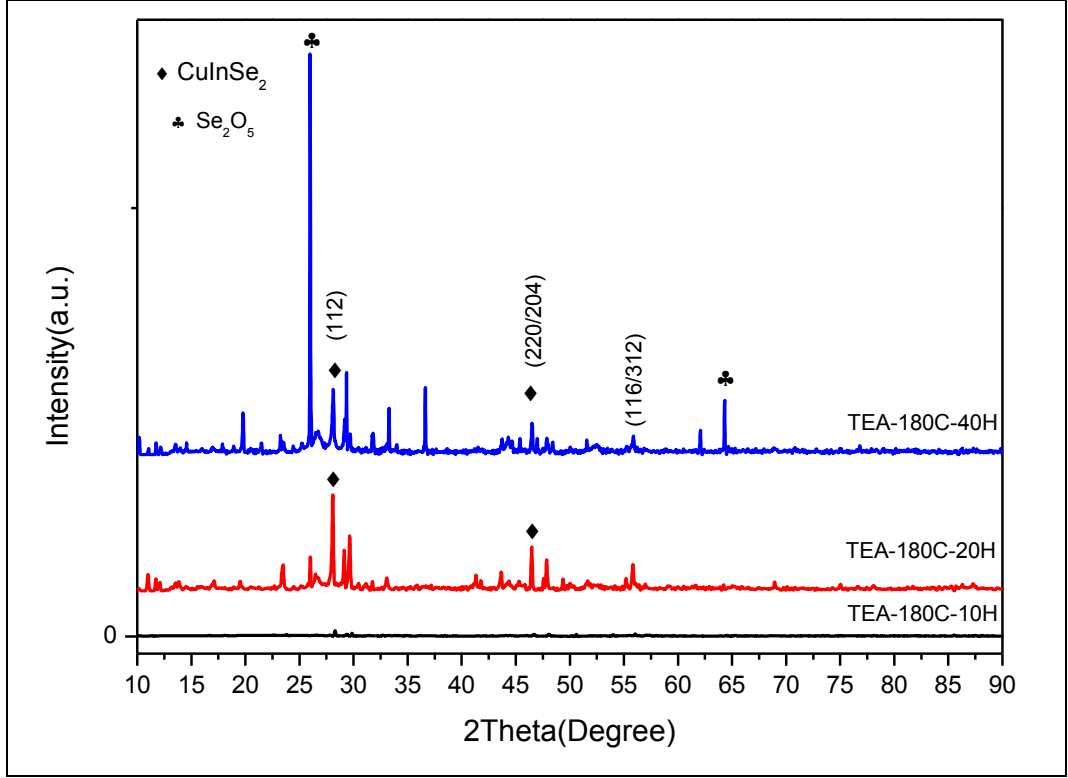
- Aynı sürede Şekil 4.56’daki SEM görüntülerine göre 180°C sıcaklıkta 40 saatlik süre sonunda, 1 mikron boyutlarında üzerinde nano boyutta partiküllerle kaplı tetragonal yapılar gözlemlenmekte, 200°C’de üzeri nano boyutta partiküllerle kaplı lamelli yapılar oluşmuş ve 240°C’de 1 ve mikron daha büyük boyutlarda topaklanmış yapılar oluşmuştur.

4.3.7. Trietanolamin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması

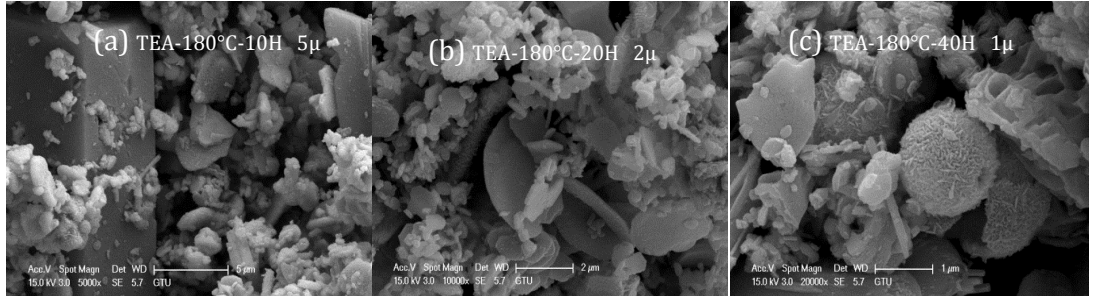
In, Ga, Se kimyasalları glove-box içinde 50 ml'lik vial tartılarak dışarı alınır. Vialin kapağı önceden iki yerinden delinmiş olarak cam vial kapatılıp parafilm ile sıkıca kapatılır. Çeker ocakta Cu etanolde çözündürüldüğünde açık yeşil renkte olur. 2 ml Trietanolamin çözücüsü, 1ml destile su Cu çözeltisine eklendiğinde renk zümrüt yeşiline dönüşür. Hazırlanan bu çözelti, tartımları alınmış numunenin üzerine enjekte edilir. Oluşan çözeltinin rengi çivit mavisine dönüşür. Manyetik karıştırıcıda 30 dakika karıştırılır. Çözelti ultrasonik banyoda 5 dakika tutulduktan sonra Tablo 4.10'da gösterildiği üzere, otoklava alınarak 180°C ve 200°C'de 20 ve 40 saat bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuduktan sonra 20 saat işlem görmüş numune çökmemiş siyah bir çözelti iken 40 saat işlem görmüş numune çökmüş ve koyu kahve-kızıl renkte şeffaf çözelti faz oluşmuştur. Numunelerin üst fazı atılır, etanol-destile su karışımı ile 4 defa santrifüjde 8000 rpm'de 5 dakika tutularak yıkatılıp, çöktürülür. Numuneler 80°C de 8 saat etüvde kurutulur. Numunelerin XRD ve SEM verileri alınır.

Tablo 4.10: TEA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.

TEA(Trietanolamin)		
180°C 10 H	200°C 10 H	240°C 10 H
180°C 20 H	200°C20 H	240°C20 H
180°C 40 H	200°C 40 H	240°C 40 H



Şekil 4.57: TEA ile 180°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

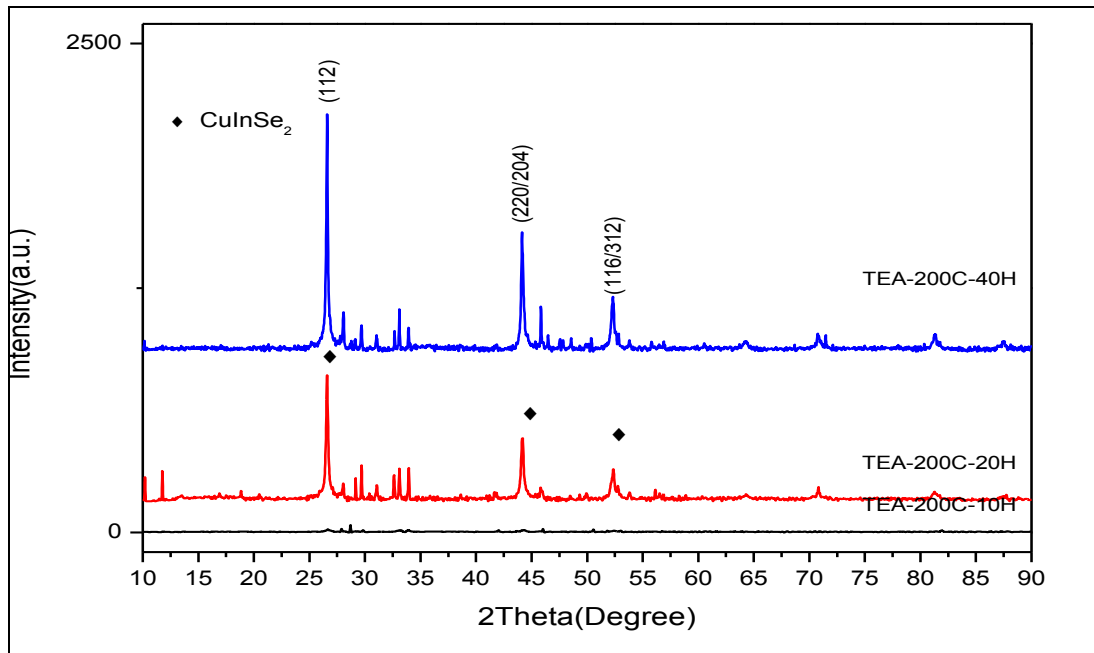


Şekil 4.58: TEA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

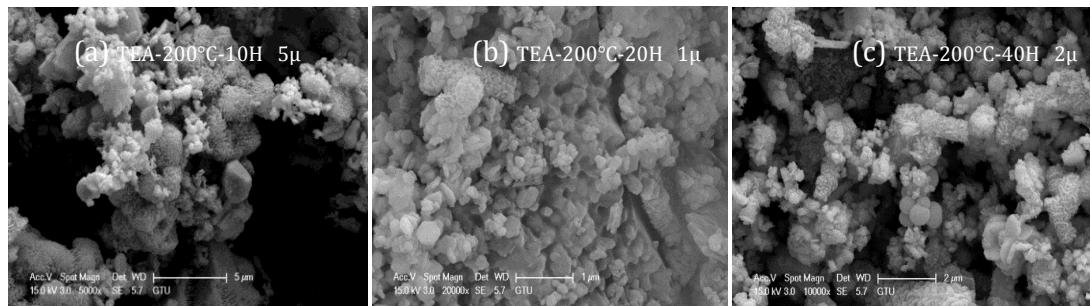
- TEA 180°C 10 saatlik çalışmasının Şekil 4.57’deki XRD verilerine göre, CuGa_3Se_5 , CuSeO_3 ve InSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.58 a)’daki SEM görüntülerine göre Düzensiz şekillerle birlikte 5-6 mikron boyutlarında tetragonal yapılar gözlenmektedir.
- TEA 180°C 20 saatlik çalışmasının Şekil 4.57’deki XRD verilerine göre, CuGa_3Se_5 , $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, CuInSe_2 ve CuSe , Se gibi fazlar oluşmuştur. Şekil 4.58 b)’deki Sem görüntülerine göre, üzerinde kurtçuk benzeri yapıların olduğu 2-3

mikron uzunluğunda çubuk şeklinde yapılar 50-200 nm boyutlarında parçacıklar ve 1-2 mikron boyutlarında plaka şeklinde yapılar gözlenmektedir.

- TEA 180°C 40 saatlik çalışmasının Şekil 4.57'deki XRD verilerine göre, CuGa_3Se_5 , $\text{CuGa}_{0.3}\text{In}_{0.7}\text{Se}_2$, CuInSe_2 piklerinin oluşmuştur. Şekil 4.58'deki SEM görüntülerine göre, 2 mikronluk çubuk şekilli yapılar, 1-2 mikron boyutlarında plakalar ve uzun kurtçuk şeklinde ve düzensiz yapılar oluşmuştur. Süre arttığında InSe ve CuSeO fazları kaybolup Se_2O_5 fazının pik şiddeti artmıştır.



Şekil 4.59: TEA ile 200°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

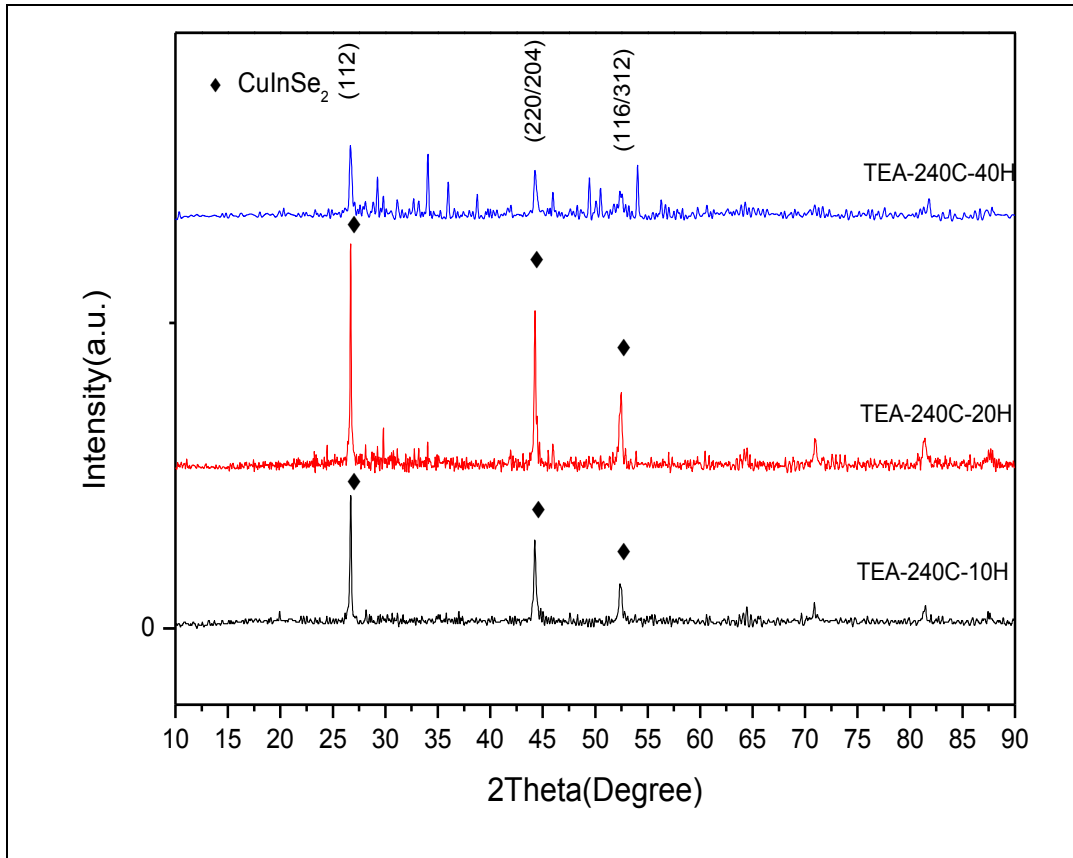


Şekil 4.60: TEA ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

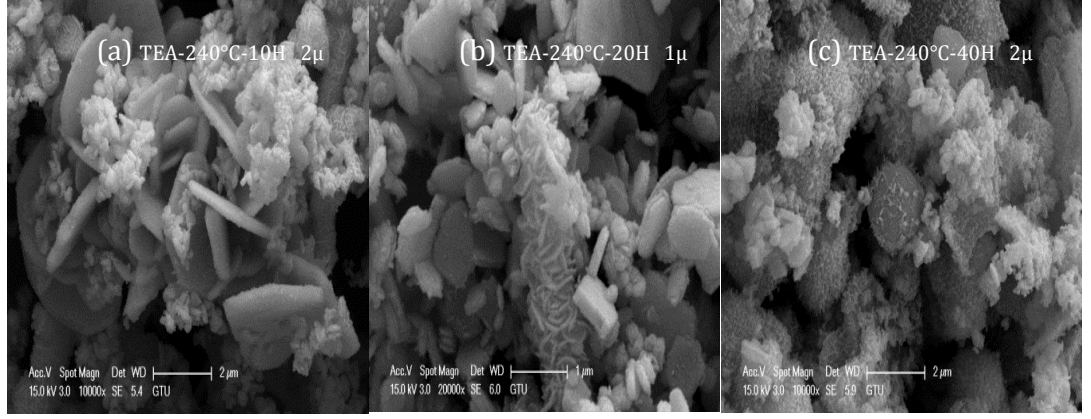
- TEA 200°C 10 saatlik çalışmasının Şekil 4.59'daki XRD verilerine göre, CuGaSe_2 , CuInSe ve CuSe_2 düşük şiddette pikler oluşmuştur. Şekil 4.60 a)'daki Sem görüntülerine göre ise, 50 nm'den 3 mikrona kadar düzensiz şekilli yapılar

oluşturmuştur. Üzerinde kurtçuk benzeri şekilli yapılar olan 1 mikron boyutlarında küresel yapılar gözlemlenmektedir.

- TEA 200°C 20 saatlik çalışmasının Şekil 4.59'daki XRD verilerine göre, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, CuInSe_2 , CuSe ikincil fazları oluşurken CuGaSe_2 fazı $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$ fazına dönüşmüştür. Şekil 4.60 b)'deki Sem görüntülerine göre ise, 50 nm ile 1 mikron boyutlarında partiküller ve 3-4 mikron boyutlarında çubuk şekilli yapılar oluşmuştur. Kurtçuk benzeri yapılar da sürenin artması ile büyümüştür.
- TEA 200°C 40 saatlik çalışmasının Şekil 4.59'daki XRD verilerine göre, CuInSe_2 pikinin şiddeti artarken $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$ fazının pik şiddeti düşmüştür. Şekil 4.60 c)'deki Sem görüntülerine göre ise, sürenin artması sonucunda tane büyümesi olmuştur. 0,5 mikron boyutlarında yün yumağı benzeri şekilli yapılar oluşmuştur. Çubuk şekilli yapıların üzerindeki kurtçuk şekilli yapılar büyümüştür.

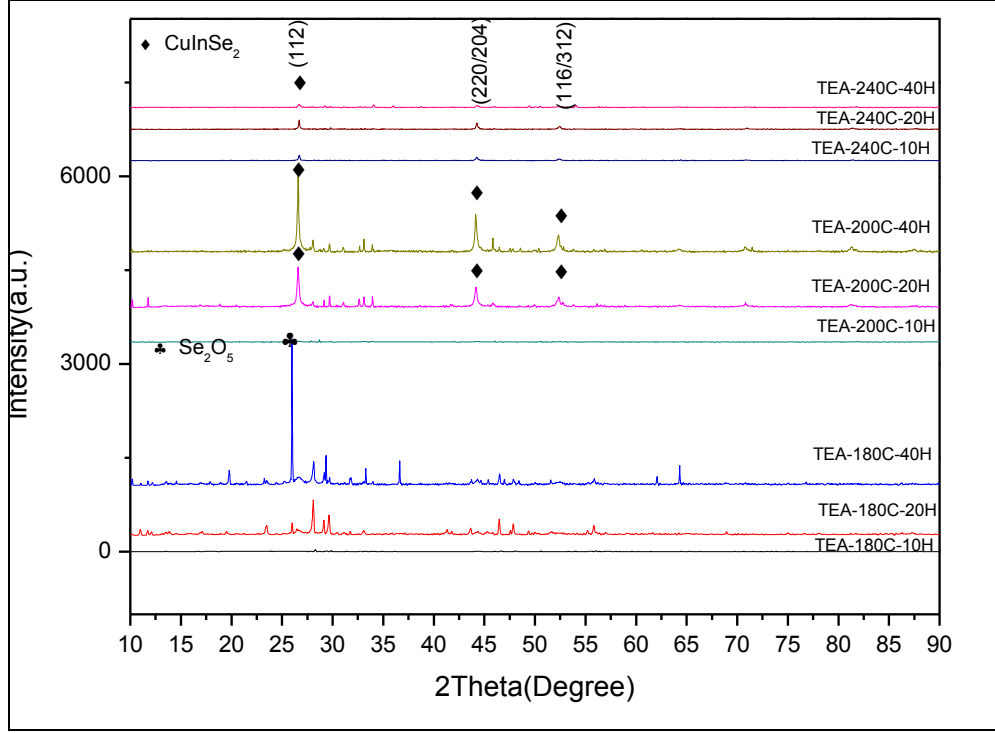


Şekil 4.61: TEA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

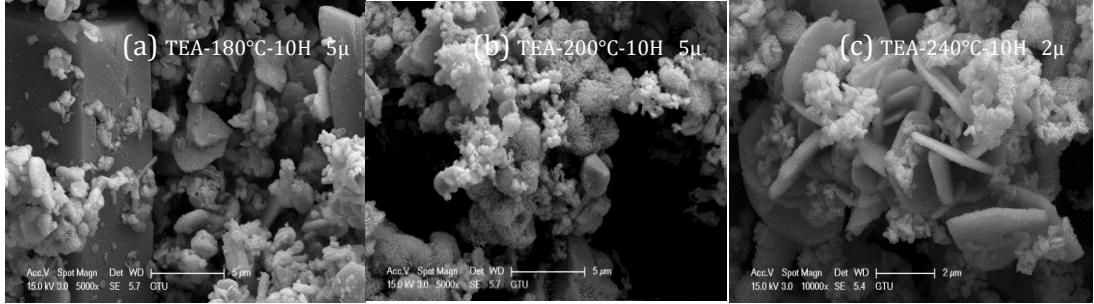


Şekil 4.62: TEA ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- TEA 240°C 10 saatlik çalışmasının Şekil 4.61'deki XRD verilerine göre, saf CuInSe_2 (040-1487) fazı oluşmuştur. Şekil 4.62 a)'daki Sem görüntülerinde ise, 0,5-1 mikron boyutlarında küresel yapılar, kurtçuk benzeri ve düzensiz şekilli yapılar gözlemlenmektedir.
- TEA 240°C 20 saatlik çalışmasının Şekil 4.61'deki XRD verilerine göre, saf CuInSe_2 (040-1487) fazının pik şiddeti artmıştır. Şekil 4.62 b)'deki Sem görüntülerine göre ise, 200-400 nm boyutlarında kurtçuk benzeri, düzensiz şekilli nano yapılar gözlemlenmiştir.
- TEA 240°C 40 saatlik çalışmasının Şekil 4.61'deki XRD verilerine göre, CuInSe_2 (040-1487) fazının pik şiddeti oldukça azalmıştır ve ikincil ortorombik ve kübik CuSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.61 c)'deki Sem görüntülerinde ise, Khanaki vd.[96] yaptıkları çalışmada belirttiklerine paralel olarak, yün topuna benzer yapılar gözlemlenmiştir.

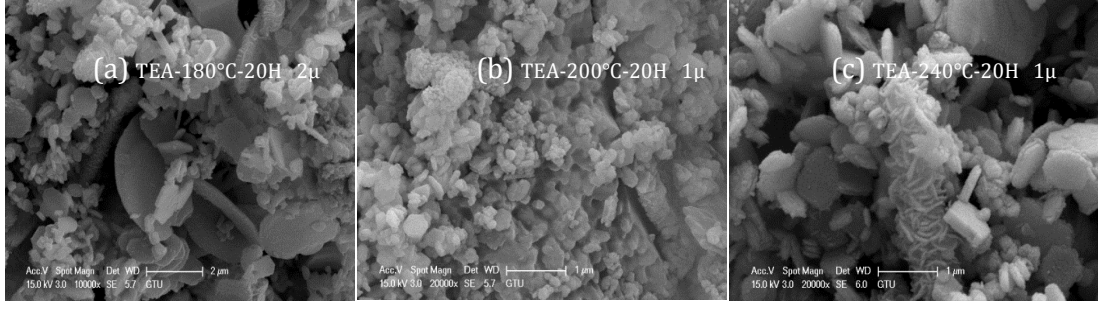


Şekil 4.63: TEA ile 240°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



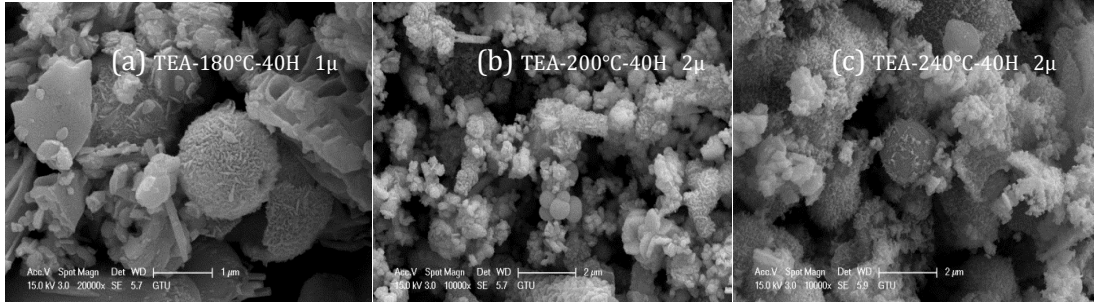
Şekil 4.64: TEA ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 10 saatlik süre sonunda Şekil 4.64’deki SEM görüntülerine göre, 180°C sıcaklıkta, Düzensiz şekillerle birlikte 5-6 mikron boyutlarında tetragonal yapılar gözlenmekte, 200°C’de düzensiz şekilli yapılar oluşmuştur. Üzerinde kurtçuk benzeri şekilli yapılar olan 1 mikron boyutlarında küresel yapılar gözlemlenmektedir. 200°C’de lamelli yapıların üzerinde nano boyutlarda partiküller oluşmuş ve 240°C’de ise 0,5-1 mikron boyutlarında küresel yapılar, kurtçuk benzeri ve düzensiz şekilli yapılar gözlemlenmektedir.



Şekil 4.65: TEA ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 20 saatlik süre sonunda Şekil 4.65’deki SEM görüntülerine göre, 180°C sıcaklıkta, üzerinde kurtçuk benzeri yapıların olduğu 2-3 mikron uzunluğunda çubuk şeklinde yapılar 50-200 nm boyutlarında parçacıklar ve 1-2 mikron boyutlarında plaka şeklinde yapılar, 200°C’de 50 nm ile 1 mikron boyutlarında partiküller ve 3-4 mikron boyutlarında çubuk şekilli yapılar ve 240°C’de ise 200-400 nm boyutlarında kurtçuk benzeri, düzensiz şekilli nano yapılar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.66: TEA ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

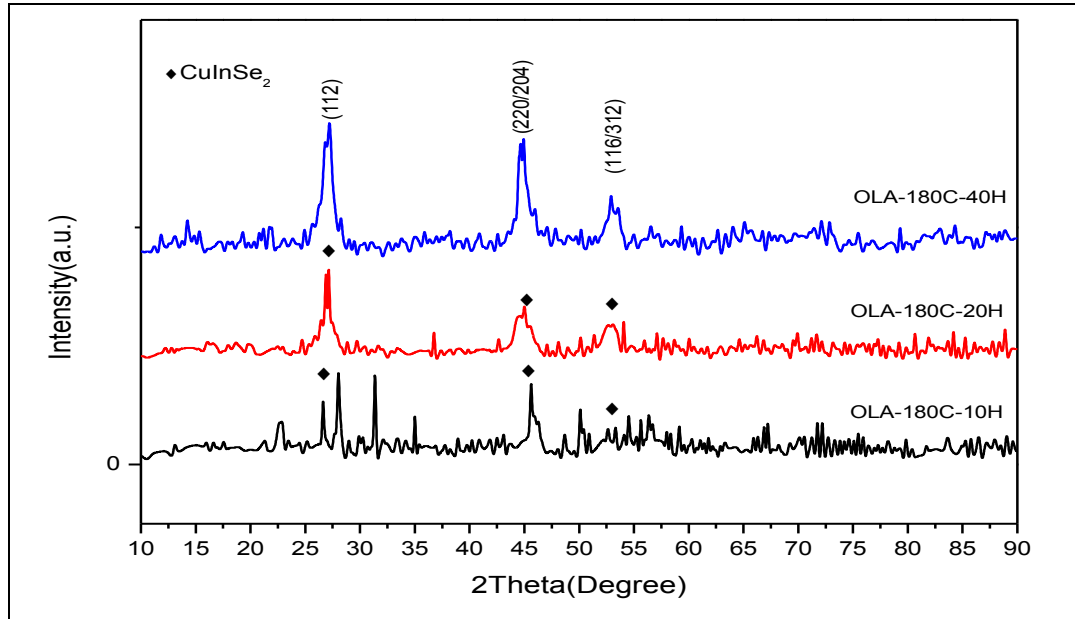
- 40 saatlik sürede sonunda Şekil 4.66’daki SEM görüntülerine göre 180°C sıcaklıkta, 2 mikronluk çubuk şekilli yapılar, 1-2 mikron boyutlarında plakalar ve uzun kurtçuk şeklinde ve düzensiz yapılar, 200°C’de tane büyümesi olmuştur. 0,5 mikron boyutlarında yün yumağı benzeri şekilli yapılar oluşmuştur. Çubuk şekilli yapıların üzerindeki kurtçuk yapıları büyümüştür. 240°C’de yün topuna benzer yapılar gözlemlenmiştir.

4.3.8. Oleyamin Çözücüsü ile CIGS Tozunun Hazırlanması

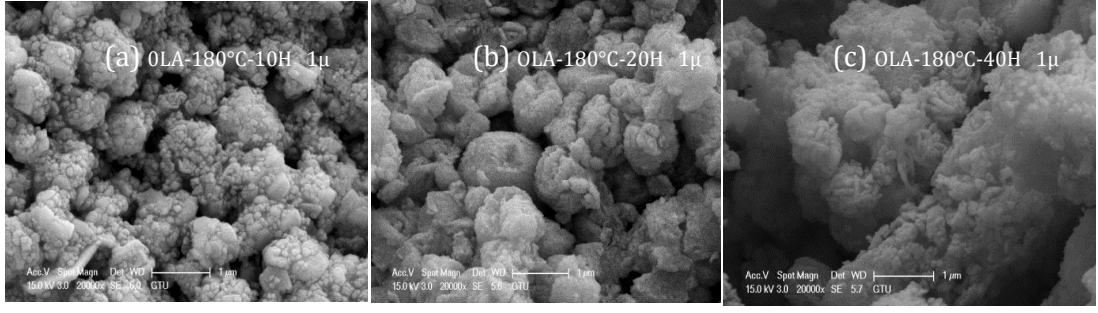
In, Ga, Se ve Cu kimyasalları glove-box içinde 50 ml'lik vial tartılır, glove-box içerisinde 20 ml oleyamin çözücüsü ilave edilip ısıtıcı manyetik karıştırıcıda 80°C'de 30 dakika karıştırılarak mavi renkli çözelti oluşur. Çözelti Ultrasonik banyoda 5 dakika tutulduktan sonra oluşan çözelti, çeker ocakta Tablo 4.11'de gösterildiği üzere, otoklava alınarak 180°C ve 200°C'de 20 ve 40 saat bekletilir. Fırından çıkarıldıktan sonra kendiliğinden soğuduğunda, siyah renkte, katılaşmış gres yağı kıvamında numune gözlemlenir. 4 defa santrifüjde 8000 rpm'de 5 dakika tutularak yıkatılıp, çöktürülür. Bu işlem aseton ile tekrar edilir. Numuneler 80°C de 24 saat etüvde kurutulur. Numunelerin XRD ve SEM verileri alınır.

Tablo 4.11: OLA ile 180-200-240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.

OLA(Oleyamin)		
180°C 10 H	200°C 10 H	240°C 10 H
180°C 20 H	200°C 20 H	240°C 20 H
180°C 40 H	200°C 40 H	240°C 40 H

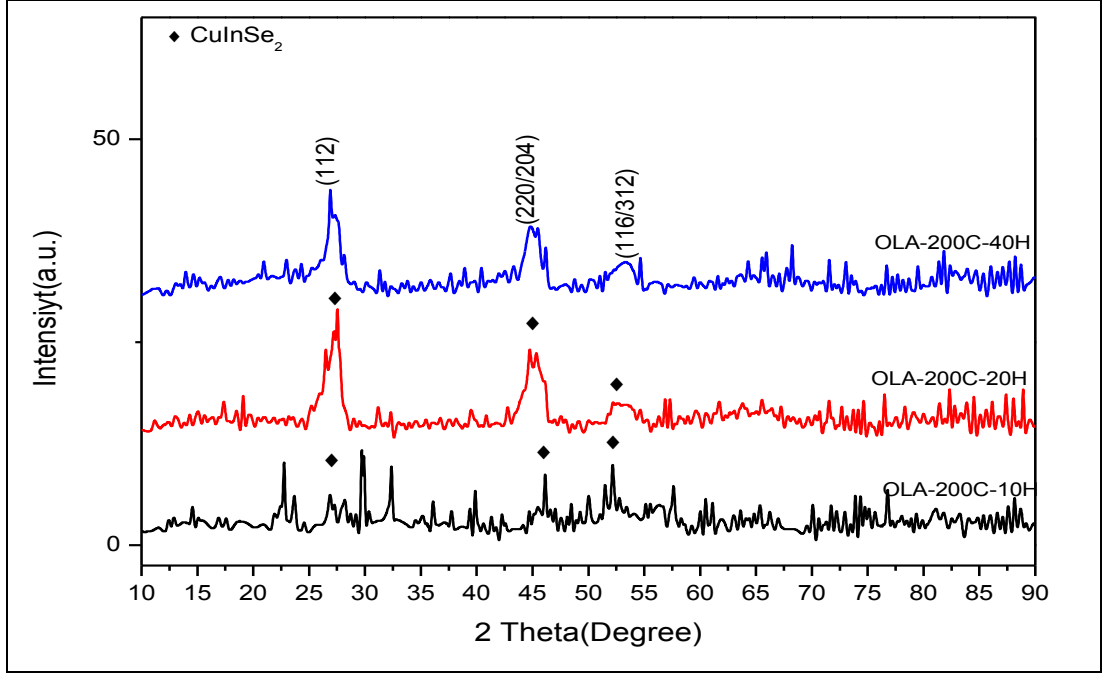


Şekil 4.67: OLA ile 180°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

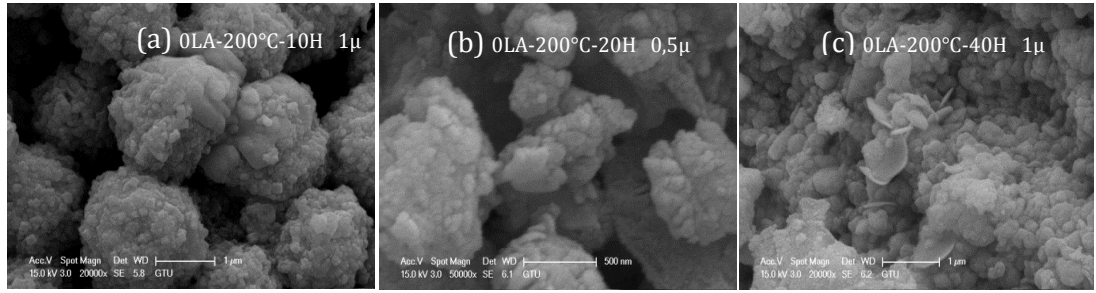


Şekil 4.68: OLA ile 180°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- OLA-180°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin Şekil 4.67'deki XRD verilerine göre, CuSe, GaIn, InSe gibi ara fazlar oluşmuştur. Şekil 4.68 a)'daki SEM görüntülerine göre ise karmaşık, düzensiz ve topaklanmış bir yapı gözlemlenmektedir.
- OLA-180°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin Şekil 4.67'deki XRD verilerine göre, düşük şiddette $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ ve CuSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.67 b)'deki SEM görüntülerine göre ise 0,5-1 mikron büyüklüğünde topaklanmış hepsi küresel yapılar gözlemlenmektedir.
- OLA-180°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.67'deki XRD verilerine göre, süre artması sonucunda 20 saatteki XRD verilerine kıyasla şiddeti daha yüksek $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ ve CuSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.67 c)'deki Sem görüntülerine göre ise, topaklanmış 50nm ile 1 mikron arasında küresel yapılar gözlemlenmiştir.



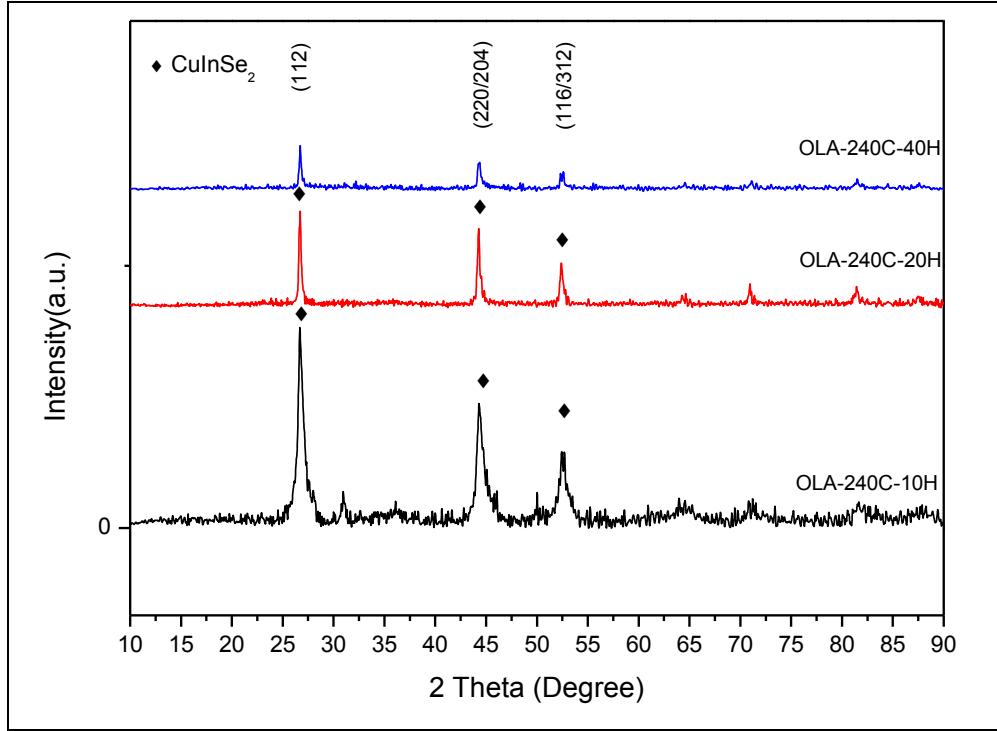
Şekil 4.69: OLA ile 200°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



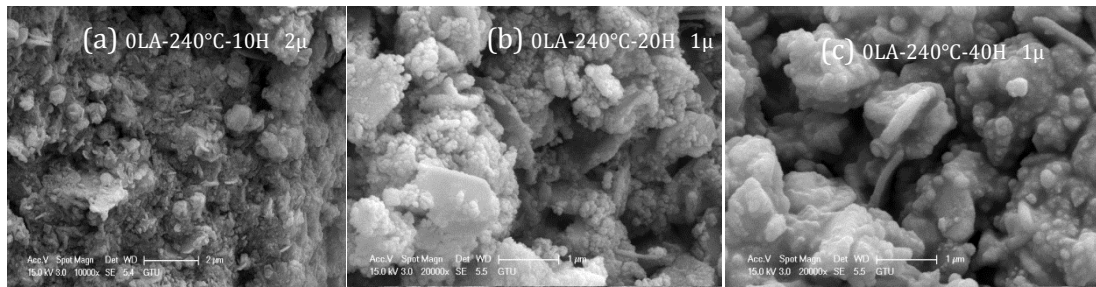
Şekil 4.70: OLA ile 200°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- OLA-200°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin Şekil 4.69’deki XRD verilerine göre, CuSe, GaIn, InSe gibi ara fazlar oluşmuştur. Şekil 4.70 a)’daki Sem görüntülerine göre ise karmaşık, düzensiz ve topaklanmış bir yapı gözlemlenmektedir.
- OLA-200°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin Şekil 4.69’deki XRD verilerine göre, düşük şiddette $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 ve CuSe fazları oluşmuştur. Şekil 4.70 b)’deki Sem verilerine göre ise 0,5-2 mikron büyüklüğünde topaklanmış küresel düzensiz yapılar gözlemlenmektedir.
- OLA-200°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.69’deki XRD verilerine göre, süre artması sonucunda 20 saatteki XRD verilerine kıyasla şiddeti

düşük $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 ve CuSe fazları mevcuttur. Şekil 4.70 c)'deki Sem görüntülerine göre ise, topaklanmış 4-5 mikron arasında kaya benzeri yapılar ve düzensiz şekilli farklı boyutlarda yapılar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.71: OLA ile 240°C'de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

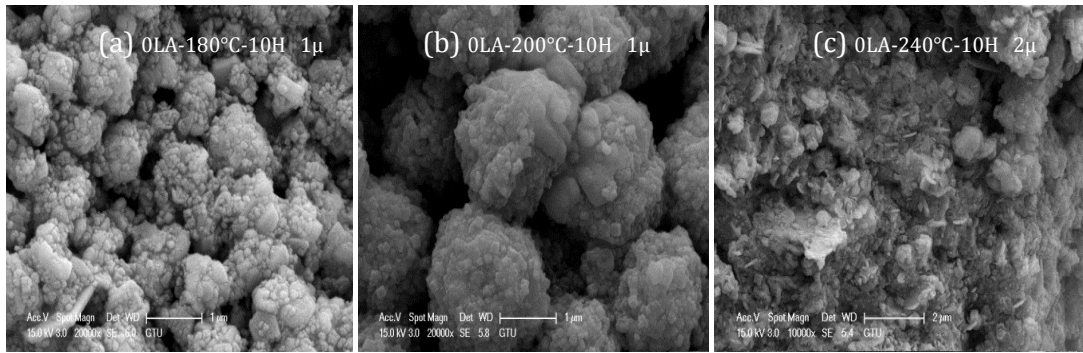


Şekil 4.72: OLA ile 240°C a) 10 saat, b) 20 saat, c) 40 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- OLA-240°C-10H şartlarında hazırlanan numunenin Şekil 4.71'deki XRD verilerine göre, yüksek şiddette saf CuInSe_2 (040-1487) fazı oluşmuştur. Şekil 4.72 a)'daki Sem görüntülerine göre ise 150-200 nm boyutlarda lamelli ve küresel şekilli, topaklanmış bir yapı gözlemlenmektedir.
- OLA-240°C-20H şartlarında hazırlanan numunenin Şekil 4.71'deki XRD verilerine göre, 10 saatte oluşan yapıya oranla düşük şiddette CuInSe_2 (040-1487) fazı ve

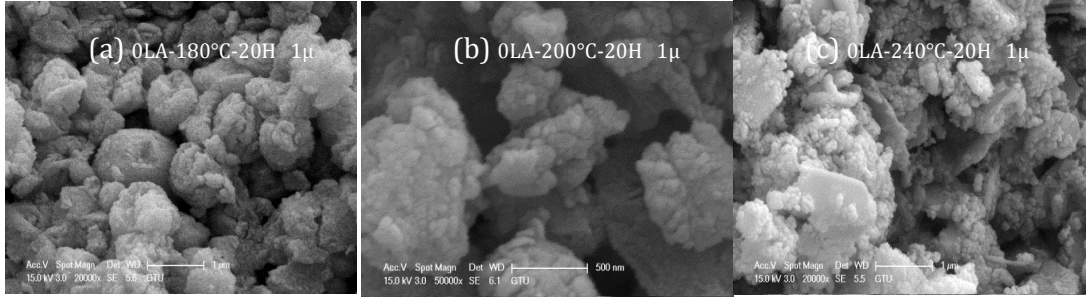
CuGaSe₂ fazları oluşmuştur. Şekil 4.71 b)'deki Sem verilerine göre ise sürenin artması ile tane büyümesi gerçekleşmiştir. 0,5-2 mikron büyüklüğünde topaklanmış küresel düzensiz yapılar gözlemlenmektedir.

- OLA-240°C-40H şartlarında hazırlanan numunenin, Şekil 4.71'deki XRD verilerine göre, süre artması sonucunda 20 saatteki XRD verilerine kıyasla şiddeti düşük CuInSe₂ (040-1487) fazı mevcuttur. CuGaSe₂ fazı yok olmuştur. Yaptığım çalışmaya paralel olarak, Hahn vd. [98] yaptıkları çalışmada, reaksiyon süresi arttığında yapıdaki Selenyum yüzde oranı düşerken Ga oranı yükseldiğini belirtmiştir. Şekil 4.72 c)'deki Sem görüntülerine göre ise, topaklanmış 4-5 mikron arasında kaya benzeri yapılar ve 1,5-2 mikron boyutlarında düzensiz yapılar gözlemlenmiştir.



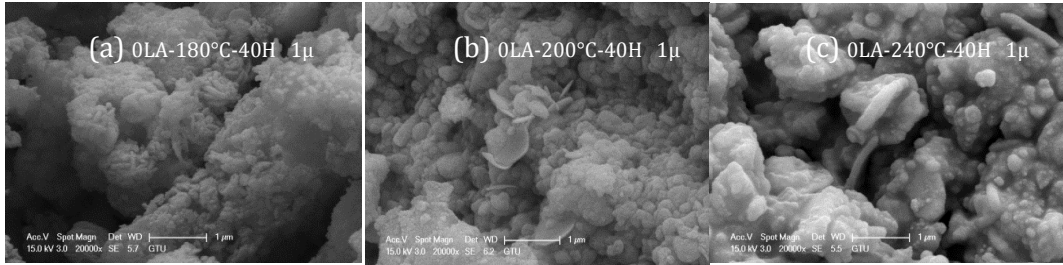
Şekil 4.73: OLA ile 10 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C'de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 10 saatlik süre sonunda, Şekil 4.73'deki SEM görüntülerine göre, 180°C'de karmaşık, düzensiz ve topaklanmış bir yapı, 200°C'de düzensiz şekilli yapılar oluşmuştur. Üzerinde kurtçuk benzeri şekilli yapılar olan 1 mikron boyutlarında küresel yapılar gözlemlenmektedir. Lamelli yapıların üzerinde nano boyutlarda partiküller oluşmuş ve 240°C'de ise 0,5-1 mikron boyutlarında küresel yapılar, kurtçuk benzeri ve düzensiz şekilli yapılar gözlemlenmektedir.



Şekil 4.74: OLA ile 20 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

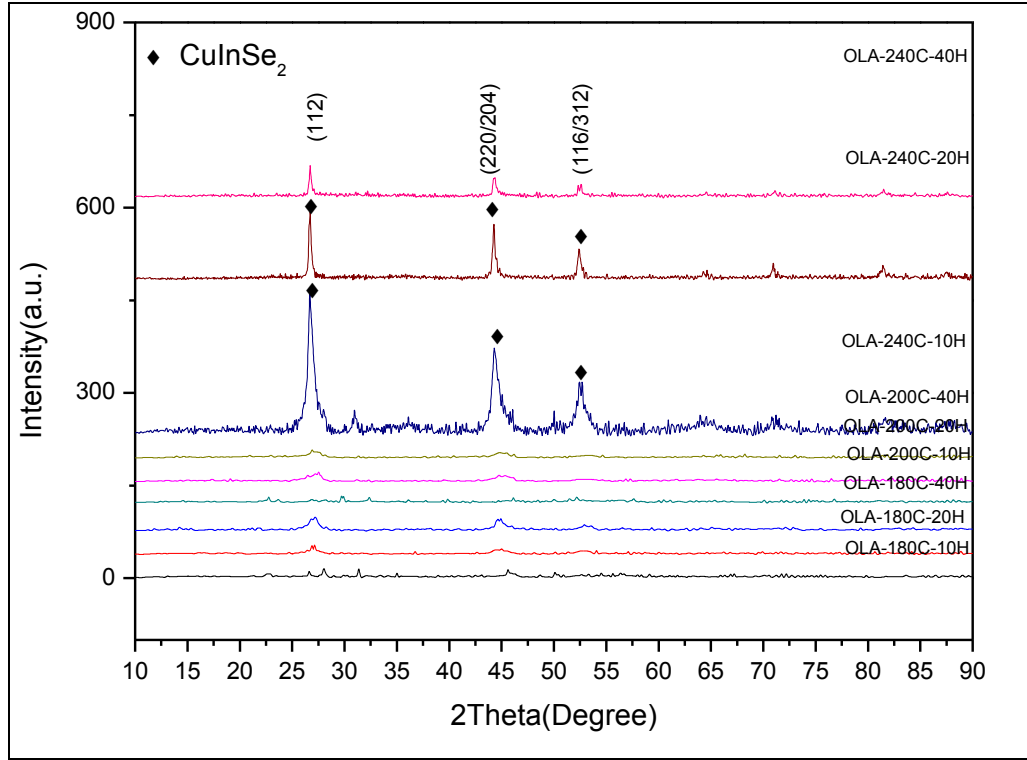
- 20 saatlik süre sonunda, Şekil 4.74’deki SEM görüntülerine göre, 180°C şartlarında hazırlanan numunenin XRD verilerine göre, düşük şiddette $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ ve CuSe fazları oluşmuştur. Sem verilerine göre ise 0,5-1 mikron büyüklüğünde topaklanmış hepsi küresel yapılar gözlemlenmektedir. 200°C’de CuGaSe_2 fazı oluşmuştur. Sem verilerine göre ise 0,5-2 mikron büyüklüğünde topaklanmış küresel düzensiz yapılar gözlemlenmektedir. 240°C’de düşük şiddette CuInSe_2 (040-1487) fazı ve CuGaSe_2 fazları oluşmuştur. Sem verilerine göre ise tane büyümesi gerçekleşmiştir.



Şekil 4.75: OLA ile 40 saat a) 180°C, b) 200°C, c) 240°C’de sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 40 saatlik süre sonunda, Şekil 4.75’deki SEM görüntülerine göre, 180°C şartlarında hazırlanan numunenin, XRD verilerine göre, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ ve CuSe fazları oluşmuştur. Sem görüntülerine göre ise, topaklanmış 50 nm ile 1 mikron arasında küresel yapılar gözlemlenmiştir. 200°C’de XRD verilerine göre ise düşük, CuGaSe_2 fazı oluşmuştur. Sem görüntülerine göre ise, topaklanmış 4-5 mikron arasında kaya benzeri yapılar ve düzensiz şekilli farklı boyutlarda yapılar gözlemlenmiştir. 240°C şartlarında

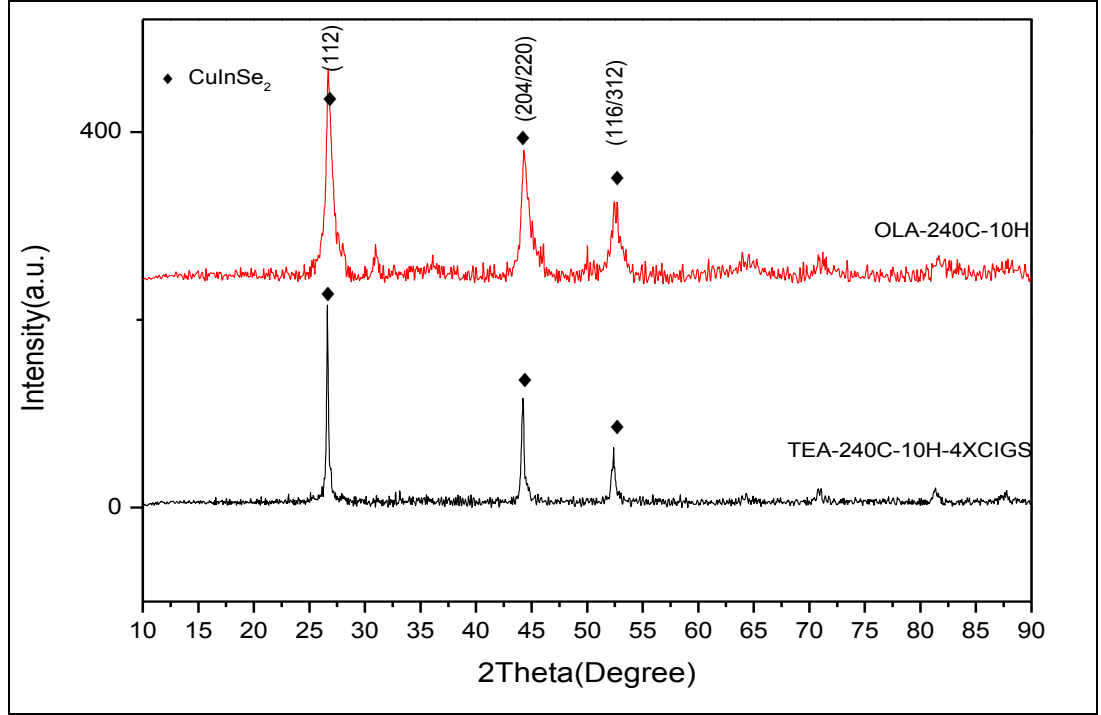
hazırlanan numunenin, XRD verilerine göre, süre artması sonucunda 20 saatteki XRD verilerine göre şiddeti düşük CuInSe_2 (040-1487) fazı mevcuttur. CuGaSe_2 fazı yok olmuştur. Sem görüntülerine göre ise, topaklanmış 4-5 mikron arasında kaya benzeri yapılar ve 1,5-2 mikron boyutlarında düzensiz yapılar gözlemlenmiştir.



Şekil 4.76: OLA ile 180-200-240°C’de 10, 20, 40 Saatte Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.

Tüm çalışmalardan elde edilen verilerden yola çıkıldığında;

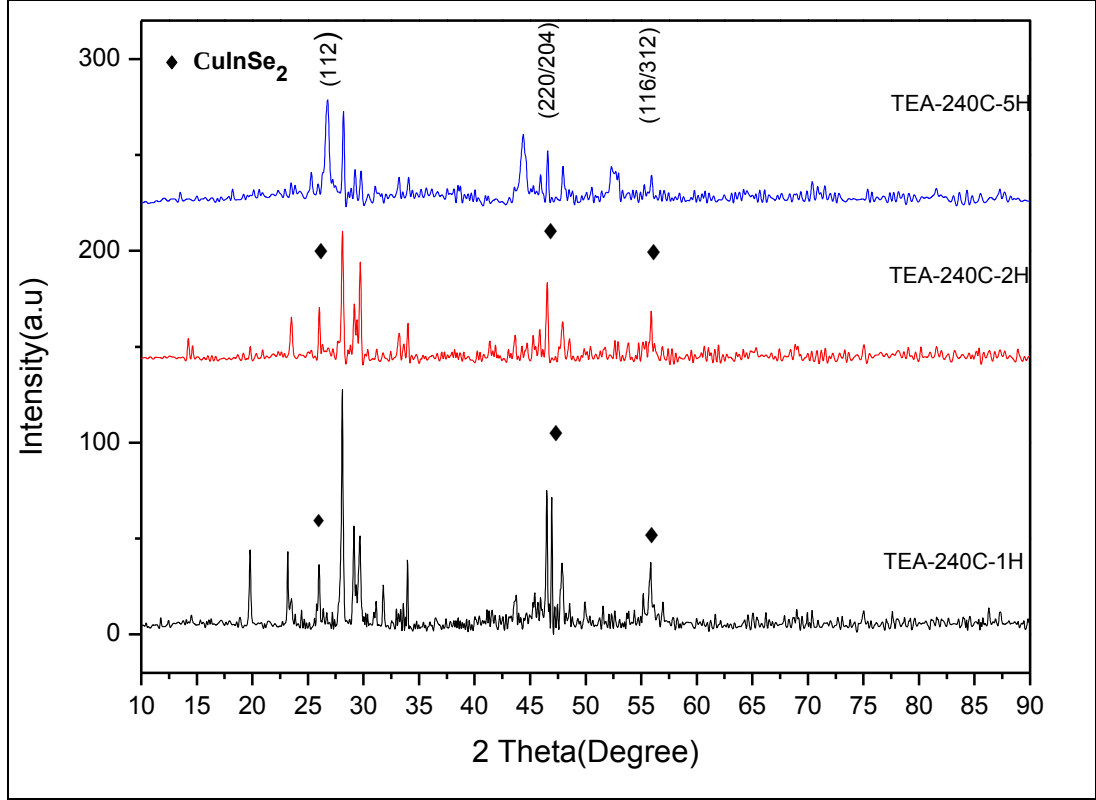
240°C Oleyamin ve Trietanolamin ile yapılan çalışmalar diğer çözücülere oranla daha iyi olduğundan bu çözücülerle daha kısa süreli çalışmalar yapılarak reaksiyon süresinin azaltılma imkanının olup olmadığı belirlenecektir. Bu amaçla Tablo 4.12’de gösterildiği üzere, 240°C sıcaklıkta 1,2 ve 5 saat tutularak denemeler yapıp, sonuçları değerlendirilecektir.



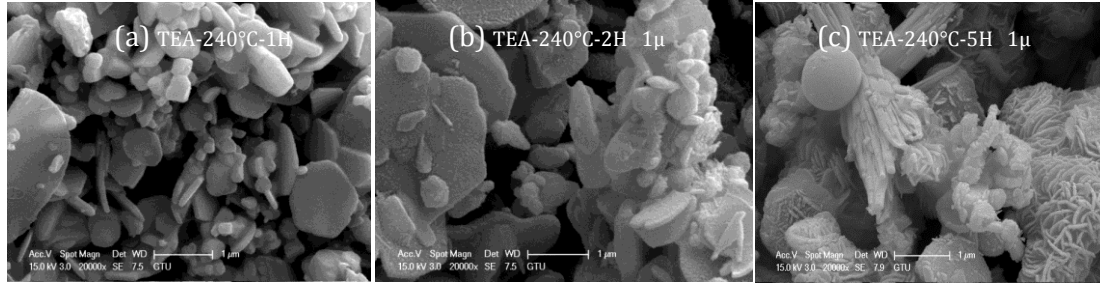
Şekil 4.77: En iyi sonuç alınan OLA ve TEA numunelerinin Karşılaştırılması.

Tablo 4.12: 240°C’de 1, 2, 5 Saatte OLA ve TEA ile Sentezlenecek Numunelerin Çalışma Planı.

TEA	OLA
240°C 1 H	240°C 1 H
240°C 2 H	240°C 2 H
240°C 5 H	240°C 5 H



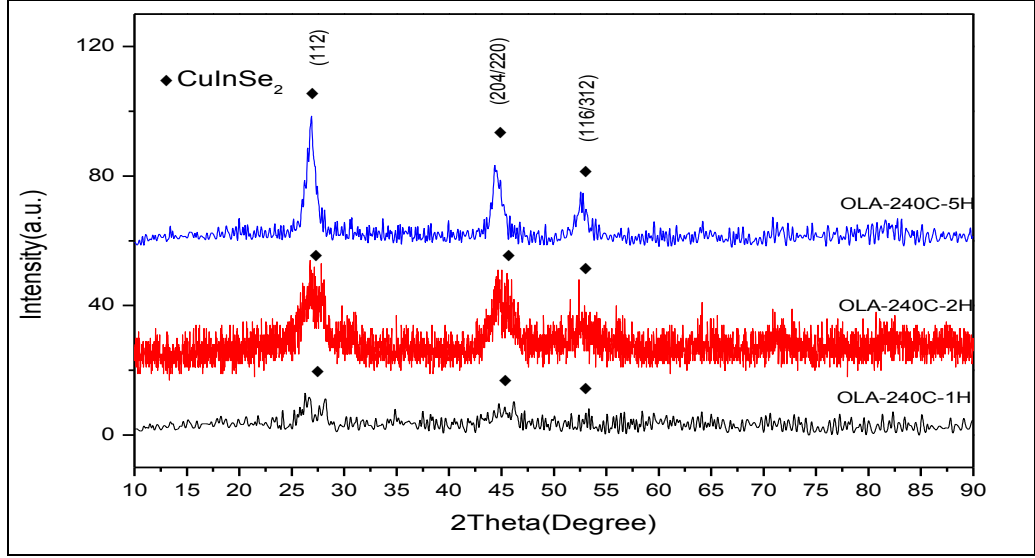
Şekil 4. 78: 240°C’de 1, 2, 5 Saatte TEA ile Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



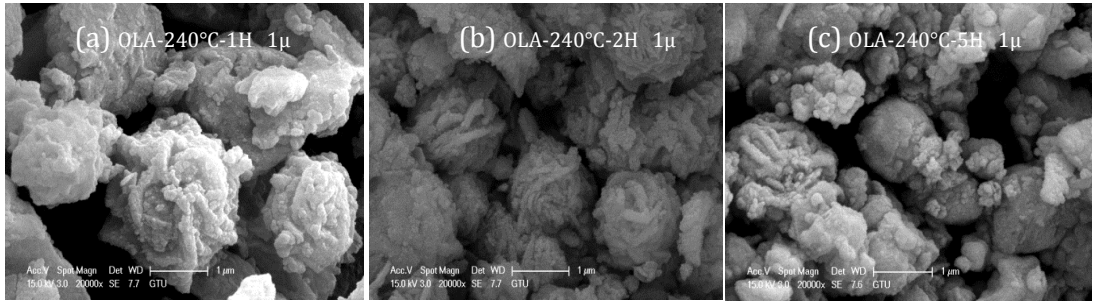
Şekil 4. 79: TEA ile 240°C a) 1 saat, b) 2 saat, c) 5 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 240°C’de 1 saat tutulan TEA ile sentezlenen numunenin Şekil 4. 78’deki XRD verilerine göre, CuGaSe_2 , CuSe , InSe ve Se fazları oluşmuştur. Şekil 4. 79 a)’daki Sem görüntülerine göre ise, farklı boyutlarda levha, çubuk, küresel farklı boyutlarda parçacıklar gözlemlenmektedir.
- 240°C’de 2 saat tutulan TEA ile sentezlenen numunenin Şekil 4. 78’deki XRD verilerine göre, CuGaSe_2 , CuSe , Se ve Se_2O_3 fazları oluşmuştur. Şekil 4. 79 b)’deki Sem görüntülerine göre ise, birkaç mikron büyüklüğünde plaka şekilli farklı boyutlarda parçacıklar gözlemlenmektedir.

- 240°C'de 5 saat tutulan TEA ile sentezlenen numunenin Şekil 4. 78'deki XRD verilerine göre, CuInSe_2 , Se ve CuSe_2 fazları oluşmuştur. Şekil 4. 79 c)'deki Sem görüntülerine göre ise, 1 mikron boyutlarında küresel şekilli yapılar ve kurtçuk benzeri yapılarla kaplanmış düzensiz şekilli yapılar gözlemlenmektedir.



Şekil 4. 80: 240°C'de 1, 2, 5 Saatte OLA ile Sentezlenen Numunelerin XRD verileri.



Şekil 4.81: OLA ile 240°C a) 1 saat, b) 2 saat, c) 5 saatte sentezlenen numunelerin SEM görüntüleri.

- 240°C'de 1 saat tutulan OLA ile sentezlenen numunenin Şekil 4. 80'deki XRD verilerine göre, çok düşük şiddette CuInSe_2 , CuGaSe_2 , Cu_2Se fazları oluşmuştur. Şekil 4. 81 a)'daki Sem verilerine göre ise, topaklanmış 1-2 mikron büyüklüğünde gül benzeri yapılar gözlemlenmektedir.
- 240°C'de 2 saat tutulan OLA ile sentezlenen numunenin Şekil 4. 80'deki XRD verilerine göre, düşük şiddette CuInSe_2 , CuGaSe_2 , Cu_2Se fazları oluşmuştur. Şekil

4. 81 b)'deki Sem verilerine göre ise, 1 saatlik numunedeki gibi topaklanmış 1-2 mikron büyüklüğünde gül benzeri yapılar gözlemlenmektedir.

- 240°C'de 2 saat tutulan OLA ile sentezlenen numunenin Şekil 4. 80'deki XRD verilerine göre, CuInSe_2 , Cu_2Se fazları mevcuttur. CuInSe_2 fazının şiddeti 2 saatlik numuneye oranla artmıştır. Şekil 4. 81 c)'deki Sem görüntülerine göre ise tane boyutu artmıştır.

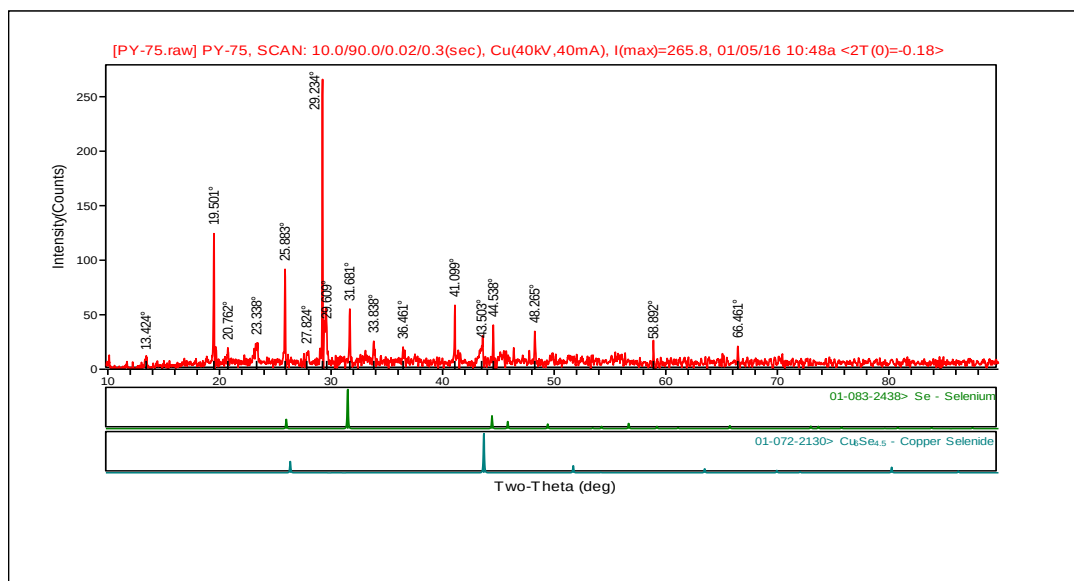
Tüm çalışma değerlendirildiğinde;

Trietanolamin en iyi sonuç alınan kompleksleştirici olduğundan, Tablo 4.13'de görüldüğü üzere, çalışılan çözücü ve elementel toz miktarları değiştirilerek optimum şartlar denenecektir.

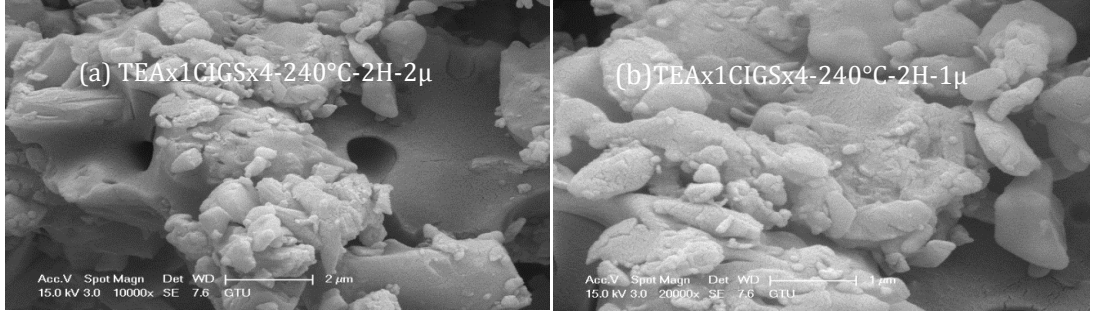
Tablo 4.13: 240°C'de TEA ve elementel toz miktarları değiştirilerek sentezlenecek numunelerin çalışma planı.

NUMUNELER 240°C	TEA	TARTIM ORANI	SÜRE(H)
1	X1	X4	2
2	X1	X4	10
3	X2	X4	2
4	X2	X4	10

Numune-1;



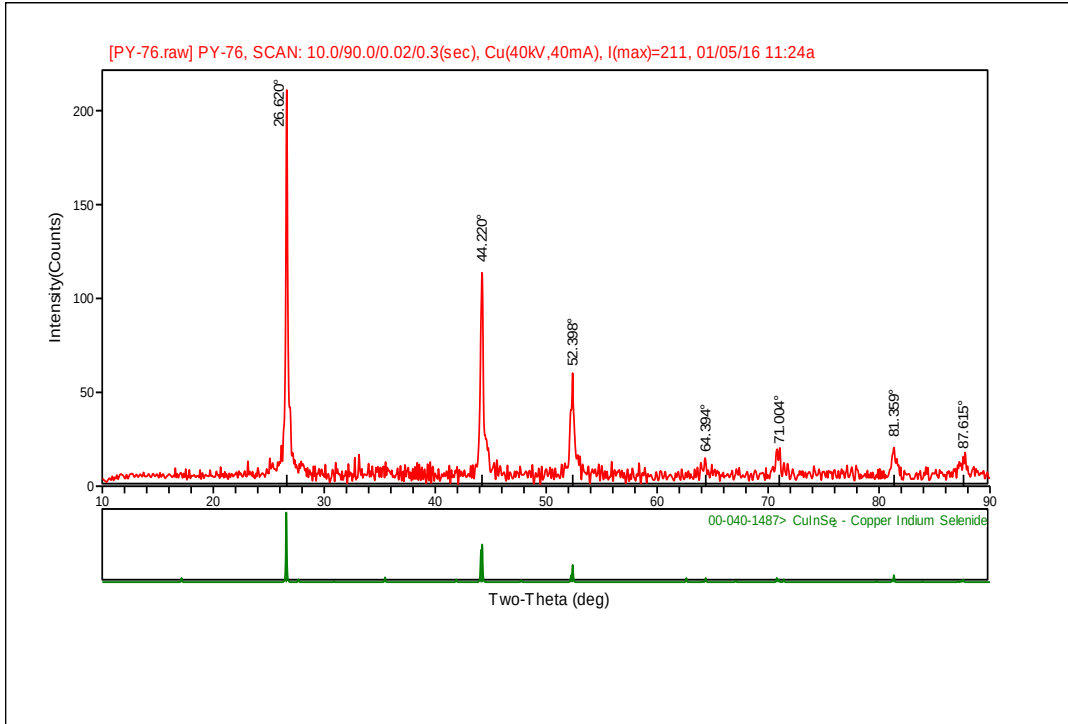
Şekil 4.82: 240°C'de 2 saatte TEA miktarını sabit tutup metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verileri.



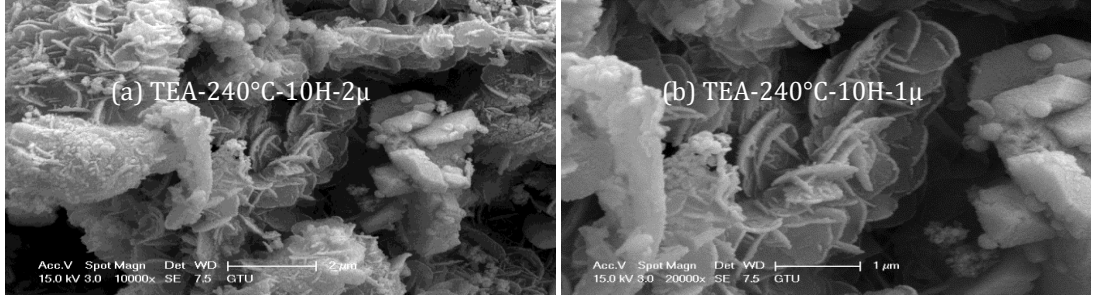
Şekil 4.83: 240°C’de 2 saatte TEA miktarını sabit tutup metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.

- Şekil 4. 81’deki XRD verilerine göre, sadece CuSe fazları oluşmuştur. Şekil 4. 83 a) ve b)’deki Sem görüntülerinde ise, 1 mikron büyüklüğünde düzensiz şekiller gözlemlenmektedir.

Numune-2;



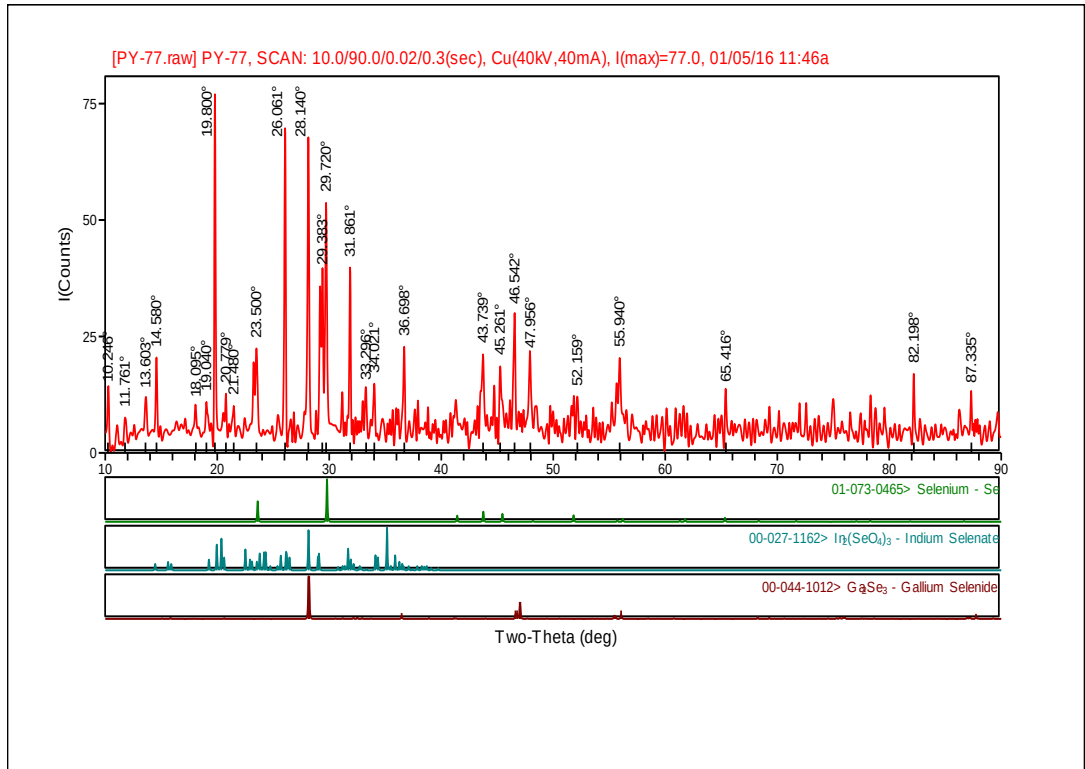
Şekil 4.84: 240°C’de 10 saatte TEA miktarını sabit tutup metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verileri.



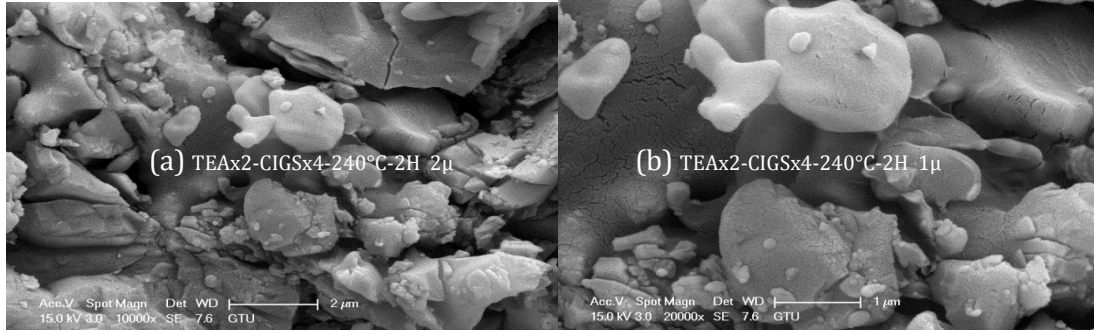
Şekil 4.85: 240°C’de 10 saatte TEA miktarını sabit tutup metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.

CIGS metal tuzlarının miktarı 4 katına çıkarıldığında net, saf CuInSe_2 fazı oluşmuştur. Sem verilerine göre ise, gül benzeri lamelli yapılar oluşmuştur.

Numune-3;



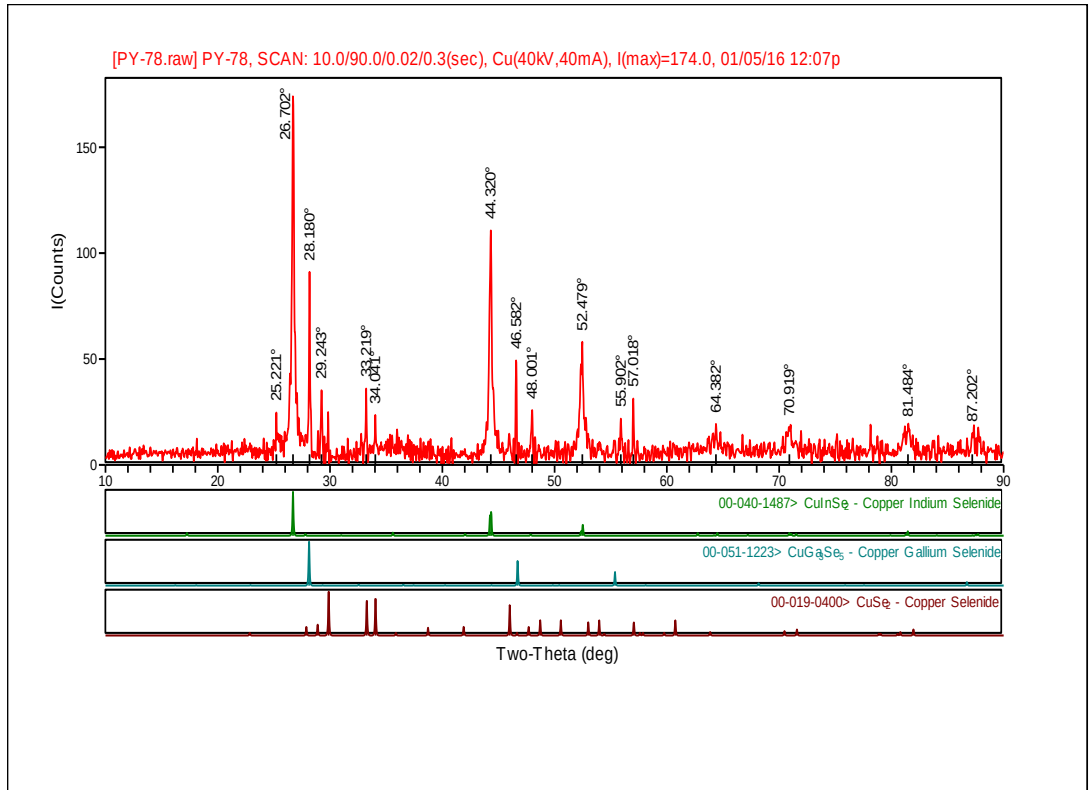
Şekil 4.86: 240°C’de 2 saatte TEA miktarı iki katına çıkarıp metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verileri.



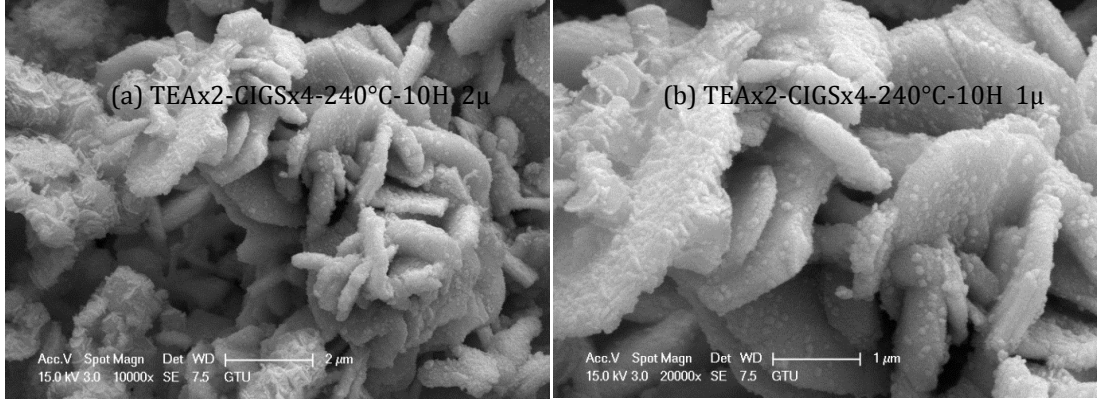
Şekil 4.87: 240°C'de 2 saatte TEA miktarını 2 katına çıkarıp, metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.

2 saatlik çalışmada, Şekil 4. 86'deki XRD verilerine göre, TEA miktarı iki katına çıkarıldığında GaSe, InSe ve Se fazları oluşmuştur. Şekil 4. 86'daki 1-2 mikron büyüklüğünde düzensiz yapılar oluşmuştur.

Numune-4;

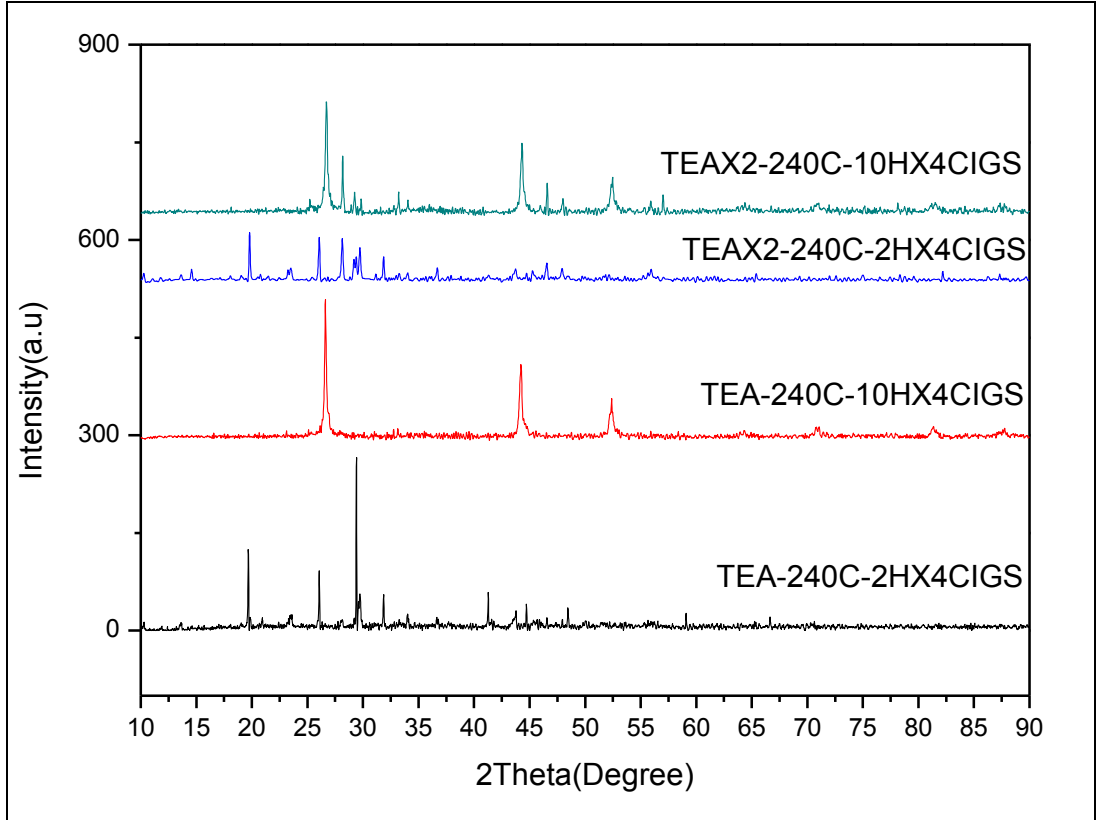


Şekil 4.88: 240°C'de 10 saatte TEA miktarı iki katına çıkarıp metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verileri.



Şekil 4.89: 240°C’de 10 saatte TEA miktarını 2 katına çıkarıp, metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın SEM görüntüleri.

Reaksiyon süresi 10 saate çıktığında, TEA miktarının 2 katına çıkmış olması Şekil 4. 88’deki XRD verilerine göre, CuInSe_2 pikinin şiddeti düşerken, CuGaSe_2 ve ikincil fazlar oluşmuştur. Şekil 4. 89’deki Sem görüntülerinde ise, yine gül benzeri yapılar gözlenmekte fakat üzerinde kurtçuk benzeri yapılar oluşmuştur.



Şekil 4.90: 240°C’de 2 ve 10 saatte TEA miktarı bir ve iki katına çıkarıp metal tuzlarının tartım oranı 4 katına çıkarılarak yapılan çalışmanın XRD verilerinin karşılaştırılması.

Şekil 4. 90'daki XRD verilerini değerlendirilirse, TEA miktarı sabit tutulduğunda, CIGS tuzlarının miktarı 4 katına çıktığında en iyi sonuçlar elde edilmektedir. Saf CuInSe_2 fazı oluşmuştur. TEA miktarını arttırdığımda kompleksleştirici miktarı numuneye fazla gelmekte ve farklı fazların oluşmasına neden olmaktadır. TEA ve CIGS tuzları için optimum şartlar denenerek bulunmuştur.

5. SONUÇLAR

Yapılan deneysel çalışmaların sonuçlarını altlık, elektro depolama ve solvotermal yöntem olarak üç başlık altında toplayabiliriz.

- Altlık olarak alüminyum kullanmak esneklik, iletkenlik, hafiflik, kolay şekil verilebilme ve temini kolay olması gibi avantajlarının yanında düşük eğrime sıcaklığı gibi de dezavantajı bulunmaktadır. Alüminyum üzerine elektrik geçirgen olmayan alumina tabakası mikro ark oksidasyon ile oldukça basit bir şekilde kaplanabilmektedir. Üzerine de tekrar iletken tabaka olarak Molibdenyum metali sputter ile kaplanabilmektedir. 600°C’de tavlama yapıldığında elektro depolama yöntemiyle kaplanmaya çalışılan CIGS tabakasında herhangi bir çatlama olmamıştır.
- Elektro depolama yöntemi ile sadece bir deneme yapabilmiş olduğum ve çalışma sonucunda elde ettiğim kaplamada CIS veya CIGS yapısı oluşmadığı, sadece CuSe gibi ikincil fazlar gözlemlendiği için bu konu hakkında bir genelleme yapamayacağım.
- Solvotermal yöntem kullanılarak 8 farklı solvent ile önce 2 farklı sıcaklıkta, 2 farklı süre kullanılarak elde edilen sonuçlar irdelenerek, iyi sonuç alınan 5 solventle ile toplamda 3 farklı sıcaklık ve 3 farklı sürede çalışmalara devam edilmiştir.

Etilen Diamin Tetra Asetik asit(EDTA) ile yapılan çalışmada;

-Bakır klorür selenid ve bakır selenid fazları oluşmuştur fakat CIS veya CIGS yapısı gözlemlenmemiştir.

Dodesil Sodyum Sülfat (DO) ile yapılan çalışmada;

-180°C 20 saatlik çalışmada, CuClSe₂ ve InSe yapıları oluşmuştur. 40 saatlik çalışmada ise CuClSe₂ yapısı yok olup CuSe₂ pikini şiddeti artmıştır. 200°C 20

saatlik çalışmada, Galyum Sülfat Hidroksi Hidrat ve CuSe_2 pikleri gözlemlenmiştir. 40 saatlik çalışmada ise Galyum Sülfat Hidroksi Hidrat fazının pik şiddeti artmıştır. Fakat hiçbir CIS veya CIGS yapısı gözlemlenmemiştir.

Sitrik asit(CA) ile yapılan çalışmada;

-180°C 20 saatlik çalışmada CuSe_2 , CuSe ve Se pikleri gözlemlenmiştir, 200°C 20 saatlik çalışmada düşük şiddette CIS (CuInSe_2), Bakır Selenid ve Selenyum fazları gözlemlenmiştir.

Etilendiamin (EDA) ile yapılan çalışmada;

-EDA 180°C 10H çalışmasında CuGa_3Se_5 yapısı oluşmuştur.

-EDA-180°C-20H çalışmasında düşük şiddette CIGS, CuInSe_2 ve CuGaSe yapıları oluşmuştur.

-EDA-180°C-40H çalışmasında CIGS ve Selenyum pikleri oluşmuştur.

-EDA-200°C-10H çalışmasında, çok düşük şiddette Ga_3Se_5 yapısı oluşmuştur.

-EDA-200°C-20H çalışmasında, CuGa_3Se_5 , In_2Se_3 ve selenyum piklerinin şiddetinin arttığı da görülmektedir.

-EDA-200°C-40H çalışmasında, CuGa_3Se_5 fazının şiddeti düşerken, amorf In_2Se_3 ve selenyum fazlarının şiddeti artmıştır.

-EDA 240°C 10H çalışmasında, tetragonal CGS, Hegzagonal GaSe, Se ve CuSe fazları oluşmuştur.

-EDA 240°C 20H çalışmasında, tetragonal CIGS, ve ortorombik CuSe_2 fazları çok düşük şiddettedir.

-EDA 240°C 40H çalışmasında, sadece ikincil fazlar olan In_2Se_3 , CuSeO_3 gözlemlenmiştir.

Etilendiamin için yapmış olduğum denemelerde 180°C'nin üzerindeki sıcaklıklarda CIGS oluşumu düşük düzeyde olmaktadır. Ayrıca 240°C'de 10 saatlik çalışmada elde edilen tetragonal CGS 20 saatlik çalışmada tetragonal CIGS'e dönüşmüştür.

Polieteramin(PEA) ile yapılan çalışmada;

- PEA-180°C-10H çalışmasında, sadece selenyum fazı oluşmuştur.
- PEA-180°C-20H çalışmasında, CuGa_3Se_5 , $\text{Cu In}_{0,28}\text{Se}_{2,72}$, Cu Se ve InSe fazları oluşmuştur.
- PEA-180°C-40H çalışmasında, sadece CuSe fazı kalmıştır.
- PEA-200°C-10H çalışmasında, düşük şiddetli ikincil fazlar olan CuSe_2 , $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 , CuSe ve CuSe_2 oluşmuştur.
- PEA-200°C-20H çalışmasında, düşük şiddette de olsa CuGaSe_2 , $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, ve CuSe fazları oluşmuştur. CuSe_2 fazı $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ fazının oluşması için kullanılmıştır.
- PEA-200°C-40H çalışmasında, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$, CuSe ve Se fazları oluşmuştur. Reaksiyon süresi uzadığında CuGaSe_2 fazı yok olmuştur.
- PEA-240°C-10H çalışmasında, tetragonal CIS(40-1487) ve CGS(031-0456) fazları oluşmuştur.
- PEA-240°C-20H çalışmasında, tetragonal CuInSe_2 (40-1487) ve CuGaSe_2 (031-0456) fazlarının şiddeti düşmüştür.
- PEA-240°C-40H çalışmasında, In ve Se yapıdan ayrılarak CuSe_2 ve InSe ikincil fazları oluşmuştur.

PEA için düşük sıcaklıklarda 20 saatte düşük şiddette de olsa CIGS, CIS, CGS oluşmaktadır. Süre uzadığında yapı bozulmaktadır. Sıcaklık 240°C'ye yükseldiğinde sadece 10 saatlik çalışmada CIS ve CIGS oluşmaktadır. 200°C 20 saat en uygun koşullardır.

Oleik asit(OLE) ile yapılan çalışmada;

- OLE-180°C-10H çalışmasında, sadece CuSe yapısı oluşmuştur.
- OLE-180°C-20H çalışmalarında, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, CuSe ve Selenyum yapıları oluşmuştur.

- OLE-180°C-40H çalışmasında, sürenin artması sonucunda Selenyum ve CuSe fazlarının şiddeti artmış, diğer fazlar yok olmuştur.
- OLE-200°C-10H çalışmasında, CuSe yapısı oluşmuştur.
- OLE-200°C-20H çalışmasında, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuSe fazları oluşmuştur.
- OLE-200°C-40H çalışmasında, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuSe yapılarının pik şiddetleri azalırken, selenyum piklerinin şiddeti artmıştır.
- OLE-240°C-10H çalışmasında, tetragonal CuInGaSe_2 , tetragonal CuInSe_2 ve tetragonal Cu_3Se_2 fazları oluşmuştur.
- OLE-240°C-20H çalışmasında, saf CuInSe_2 fazı gözlemlenmiştir.
- OLE-240°C-40H çalışmasında, CuInSe_2 fazının şiddeti oldukça düşmüştür.

Oleik asit ile yaptığım çalışmalarda 180°C-200°C sıcaklıklarda, 20 saatlik çalışma süresinde CIGS sentezlenmiştir. Süre 40 saate yükseldiğinde yapı selenyum ve CuSe fazlarına dönüşmektedir. Ayrıca tez çalışmamda literatürde ilk kez otoklav kullanarak oleik asit ile CIGS sentezlenmesi yapılmıştır.

-Oleyamin (OLA) ile yapılan çalışmada;

- OLA-180°C-10H çalışmasında, CuSe, GaIn, InSe gibi ara fazlar oluşmuştur.
- OLA-180°C-20H çalışmasında, düşük şiddette $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ ve CuSe fazları oluşmuştur.
- OLA-180°C-40H çalışmasında, süre artması sonucunda 20 saatteki XRD verilerine kıyasla şiddeti daha yüksek $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$ ve CuSe fazları oluşmuştur.
- OLA-200°C-10H çalışmasında, CuSe, GaIn, InSe gibi ara fazlar oluşmuştur.
- OLA-200°C-20H çalışmasında, düşük şiddette $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 ve CuSe fazları oluşmuştur.
- OLA-200°C-40H çalışmasında, şiddeti düşük $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, $\text{Cu}_{0,39}\text{In}_{1,20}\text{Se}_2$, CuGaSe_2 ve CuSe fazları mevcuttur.
- OLA-240°C-10H çalışmasında, yüksek şiddette saf CuInSe_2 (040-1487) fazı oluşmuştur.

-OLA-240°C-20H çalışmasında, 10 saatte oluşan yapıya oranla düşük şiddette CuInSe_2 (040-1487) fazı ve CuGaSe_2 fazları oluşmuştur.

-OLA-240°C-40H çalışmasında, süre artması sonucunda 20 saatteki XRD verilerine kıyasla şiddeti düşük CuInSe_2 (040-1487) fazı mevcuttur. CuGaSe_2 fazı yok olmuştur.

OLA ile yaptığım çalışmalarda, saf CIS fazı 240°C 10 saatte elde edilmiştir. Çalışma süresi arttığında yapı bozunmaktadır. 180°C-200°C sıcaklıklarda 10 saatte sadece ikincil fazlar oluşmuştur.

TEA (Trietanolamin) ile yapılan çalışmada;

-TEA 180°C 10H çalışmasında, CuGa_3Se_5 , CuSeO_3 ve InSe fazları oluşmuştur.

-TEA 180°C 20H çalışmasında, CuGa_3Se_5 , $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, CuInSe_2 ve CuSe , Se gibi fazlar oluşmuştur.

-TEA 180°C 40H çalışmasında, CuGa_3Se_5 , $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, CuInSe_2 piklerinin oluşmuştur.

-TEA 200°C 10H çalışmasında, CuGaSe_2 , CuInSe ve CuSe_2 düşük şiddette pikler oluşmuştur.

-TEA 200°C 20H çalışmasında, $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$, CuInSe_2 , CuSe ikincil fazları oluşurken CuGaSe_2 fazı $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$ fazına dönüşmüştür.

-TEA 200°C 40H çalışmasında, CuInSe_2 pikinin şiddeti artarken $\text{CuGa}_{0,3}\text{In}_{0,7}\text{Se}_2$ fazının pik şiddeti düşmüştür.

-TEA 240°C 10H çalışmada, saf CuInSe_2 (040-1487) fazı oluşmuştur.

-TEA 240°C 20H çalışmasında, CuInSe_2 (040-1487) fazının pik şiddeti artmıştır.

-TEA 240°C 40H çalışmasında, CuInSe_2 (040-1487) fazının pik şiddeti oldukça azalmıştır ve ikincil ortorombik ve kübik CuSe fazları oluşmuştur.

TEA ile 180°C-200°C'de düşük şiddette CIGS fazı oluşurken 240°C'de sadece saf CIS fazı oluşmuştur. CIS için optimum şartlar 200°C 20 saattir.

Sonuç olarak;

Solvotermal yöntemle sentezlenen numuneler arasında en saf CIS numunesi OLA ve TEA solventlerinden elde edilmiştir. Maliyet açısından ve otoklavdan çıkan numuneye yapılan işlemlerin kolaylığı açısından düşündüğümde ise TEA ile sentezlemek çok daha düşük maliyetli ve kolay olacaktır. Çünkü 20 ml numune çözeltisinde 20 ml oleyamin solventi harcanırken, TEA için yaklaşık 1-2 ml harcanmakta, geri kalanı ise etanolden oluşmaktadır. TEA'nın çok az bir miktarı bile ciddi bir etki yarattığı için aynı miktarda TEA ile CIGS madde tartımını 4 katına çıkararak yaptığım çalışmada XRD verilerine göre saf CIS yapısı elde edildi. 350mg civarında CIS nano tozu elde edilmiştir.

CIS ve CIGS nanotozları ticari olarak satılmaktadır. 20 ml numune çözeltisinden yaklaşık 350mg CIS nano tozu üretildiğine göre 1000ml çözeltiden yaklaşık 17 gram kadar CIS nano toz üretilir.

6. ÖNERİLER

Otoklavdan çıkarılan numuneler tam olarak çözeltiden alınamamıştır. 20 ml'lik çözeltiye 1 gramdan fazla numune tartılmıştır fakat 350 mg kadarı geri alınabilmektedir. Bu konu üzerinde durulup, geliştirilebilir.

Yapılan çalışmalarda CIGS yapısı çok az gözlemlenebilmiştir. Yapıya galyum katılımını sağlamak için ısı işlemi iki kademeli yaparak önce 180°C'de 2 saat bekletip sonrasında 8 saat 240°C'de bekletilerek Galyumun yapıya katılması denenebilir. Otoklav içerisine 1x1 cm² lik Mo kaplı cam ve alüminyum numuneleri de yerleştirilerek CIGS veya CIS kaplanması denenebilir.

Basınç ve sıcaklık kontrollü büyük otoklavda çalışma büyük miktarda nano CIS/CIGS üretimi denenebilir.

Güneş panellerinin üst yüzeyi etraftaki toz ve kirin yapışması sonucu %8'lik bir kayıp olmaktadır. Bunu engellemek için panellerin çerçevesine tozun konup yapışmasını engelleyen bir üfleme sistemi tasarlanarak verimi artırılabilir.

KAYNAKLAR

- [1] Web 1, (2018), <https://assets.kpmg.com/content/dam/kpmg/tr/pdf/2018/02/sektorel-bakis-2018-enerji.pdf>. (Erişim Tarihi: 07/12/2018).
- [2] Kaamanav M., (2007), “Güneş Enerjisi Ve Güneş Pilleri”, Yüksek Lisans Tezi, Sakarya Üniversitesi.
- [3] Bhattacharya R.N.,(2007) “Preperation of CIGS-Based Solar Cells Using a Buffered Electrodeposition Bath”, U.S.Patent 7,297.868.
- [4] Web 2, (2012), <https://www.elektrikport.com/universite/gunes-pilleri-nasil-calisir/10272#ad-image-0>, Erişim Tarihi: (07/12/2018).
- [5] Day J., Senthilarasu S, K. Mallick T. K., (2019), “Improving spectral modification for applications in solar cells: A review”, Renewable Energy, 132, 186-205.
- [6] Kartopu G., Williams B.L., Zardetto V., Gürlek A.K., ClaytonA.J., Jones S., Kessels W.M.M, Creatore M., Irvine S.J.C., (2019), “Enhancement of the photocurrent and efficiency of CdTe solar cells suppressing the front contact reflection using a highly-resistive ZnO buffer layer”, Solar Energy Materials and Solar Cells, 191, 78-82.
- [7] Romeo A., Artegiani E., Menossi D., (2018), “Low substrate temperature CdTe solar cells: A review”, Solar Energy, 175, 9-15.
- [8] Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. (2016), “Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to.6%” Phys Status Solidi–R, 10 (8), 583-586.
- [9] Fan W. L., Yao H.Y. ,Wang Y.L. ,Ban S.L., (2019), “Fabrication of a Ti-substituted CuGaS₂ intermediate band material by alternate sputtering”, Materials Letters, 236, 23-25.
- [10] Web 3, (2018), <http://www.reuk.co.uk/wordpress/solar/multi-junction-solar-cells> (Erişim Tarihi: 07/12/2018).
- [11] Öztürk H., (2013), “Yenilenebilir Enerji Kaynakları”, 1. baskı. İstanbul:Birsen Yayınevi, 112-133. ISBN: 978-975-511-589-4.
- [12] Sáenz C. A., Machado A.M. , Tercjak A, (2019), “Antireflective mesoporous silica coatings by optimization of water content in acid-catalyzed sol-gel method for application in glass covers of concentrated photovoltaic modules”, Journal of Colloid and Interface Science, 534, 370-380.

- [13] Kusuma J., Balakrishna R.G., Patil S., Jyothi M.S., Chandan H.R., Shwetharani R., (2018), "Exploration of graphene oxide nanoribbons as excellent electron conducting network for third generation solar cells", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 183, 211-219.
- [14] Web 4, (2011), <http://acikerisim.selcuk.edu.tr:8080/xmlui/bitstream/handle/123456789/1902/291272.pdf?sequence=1>, (Erişim Tarihi: 07/12/2018).
- [15] Lee C.P., Ho K.C., (2018), "Poly(ionic liquid)s for dye-sensitized solar cells: A mini-review", *European Polymer Journal*, 108, 420-428.
- [16] Web 5, (2012), <https://www.elektrikport.com/universite/ yeni- nesil- seffaf- gunes- pilleri/8711#ad-image-0>, (Erişim Tarihi: 07/12/2018).
- [17] Web 6, (2012), <http://www.muhsendix.com/bilimsel-makale-arsivi/220-polimer-gunes-paneli-verimliliginde-dunya-rekoru>. (Erişim Tarihi: 07/12/2018).
- [18] Web 7, (2018), http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/g_enj_tekno.aspx, (Erişim Tarihi: 07/12/2018).
- [19] B. (2011), "Composition Control for Fotovoltaik Thin Film Web, (2012), Manufacturing", U.S. Patent 7,897, 416 B2.
- [20] Hsu W.H., Hsing-Hsiang, Yu S., (2015), "Crystallite formation mechanism of CuIn(Se,S)₂ synthesized using solvothermal method", *Ceramics International* 41(2), 3208-3213.
- [21] Chen S.C., Wu K.H., Li J.X., A. Yabushita, S.H. Tang, C.W. Luo, J.Y. Juang, H.C. Kuo, Y.L. Chueh, (2015), "In-situ probing plasmonic energy transfer in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells by ultrabroadband femtosecond pump-probe spectroscopy" *Sci. Rep.*, (5), 18354.
- [22] Chen S.C., Y.J. Chen, W.T. Chen, W.T., Yen Y.T, T.S. Kao T.S., Chuang T.Y., Liao Y.K., Wu K.H., Yabushita A., Hsieh T.P., Charlton M.D.B., Tsai D.P., Kuo H.C., Chueh Y.L., (2014), "Toward omnidirectional light absorption by plasmonic effect for high-efficiency flexible nonvacuum Cu(In,Ga)Se₂ thin film solar cells", *ACS Nano*, (8), 9341-9348.
- [23] Rockett A., Birkmire R.W., (1991), "CuInSe₂ for photovoltaic applications", *Journal of Applied Physics*, 70(7), 81-97.
- [24] Sibiński M., Znajdek K., (2017), "Degradation of flexible thin-film solar cells due to a mechanical strain" *Opto-Electronics Review*, 25(1), 33-36.
- [25] Sheu H.H., Hsu Y.T., Jian S.Y., and Liang S.C., (2016), "The effect of Cu concentration in the photovoltaic efficiency of CIGS solar cells prepared by co-evaporation technique," *Vacuum*, 131, 278–284.

- [26] Yan L., Bai Y., Yang B., Chen N., Tan Z., Hayat T., Alsaed A., (2018) "Extending absorption of near-infrared wavelength range for high efficiency CIGS solar cell via adjusting energy band" *Current Applied Physics*, 18(4), 484-490.
- [27] Yan G., Yang J., Nguyen T., Yoon S., Nam J., Lee D., Kim D., Kwon M., Jeon C., Kim Y., Lee S., Kim M., Jo W., (2017), "High photo-conversion efficiency in double-graded Cu(In,Ga)(S,Se)₂ thin film solar cells with two-step sulfurization post-treatment ", *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25, 139-148.
- [28] Kessler F., Rudmann D. (2004), "Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules", *Solar Energy*, 77(6), 685-695.
- [29] Prabhakar T., Jampana N., (2011), "Effect of sodium diffusion on the structural and electrical properties of Cu₂ZnSnS₄ thin films", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 1001–1004.
- [30] Khelifi S., Belghachi A., Lauwaert J., Decock K., Wienke J, Caballero R., Kaufmann C.A. and Burgelman M., (2010), "Characterization of flexible thin film CIGSe solar cells grown on different metallic foil substrates", *Energy Procedia* 2, 109–117.
- [31] Herz K., Eicke A., Kessler F., Wächter R., Powalla M., (2003), "Diffusion – barriers for CIGS solar cells on metallic substrates", *Thin Solid Films*, 431–432, 392–397.
- [32] Carciap. F. , McLean R.S., Hegedus S., (2010), "Encapsulation of Cu(InGa)Se₂ solar cell with Al₂O₃ thin-film moisture barrier grown by atomic layer deposition", *Solar Energy Materials & Solar Cells* 94, 2375–2378.
- [33] Brémaud D. , Rudmann D. , Kaelin M., Ernits K. , Bilger G. , Döbeli M. , Zogg H. Tiwari A.N., (2007), "Flexible Cu(In,Ga)Se₂ on Al foils and the effects of Al during chemical bath deposition", *Thin Solid Films* 515, 5857–5861.
- [34] Zachmann H., Puttnins S., Yakushev M.V., Luckert F., Martin R.W., Karotki A.V., Gremenok V.F., Mudryi A.V., (2011), "Fabrication and characterisation of Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on polyimide", *Thin Solid Films*, 519(21), 7264-7267.
- [35] Blösch P. , Güttler D., Chirila A., Tiwari A.N., (2011), "Optimization of Ti/TiN/Mo back contact properties for Cu(In,Ga)Se₂ solar cells on polyimide foil", *Thin Solid Films*, 519(21), 7453-7457.
- [36] Caballero R., Kaufmann C.A., Eisenbarth T., Cancela M., Hesse R. , Unold T., Eicke A., Klenk R., Schock H.W., (2009), "The influence of Na on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates", *Thin Solid Films*, 517, 2187–2190.

- [37] Lincot D., Guillemoles J.F., Taunier S., Guimard D., Sicx J., Kurdi, Chaumont A., Roussel O., Ramdani O., Hubert C., Fauvarque J.P., Bodereau N., Parissi L., Panheleux P., Fanouillere P., Naghavi N., Grand P.P., Benfarah M., Mogensen P., Kerrec O., (2004), "Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition", *Solar Energy*, 77(6), 725-737.
- [38] Suryavanshi P.S., H. Khunt H., Rehani B., Panchal C.J., (2017), "Texture Analysis of Flash Evaporated CIGS Thin Films for Photovoltaic Devices (flash evaporated met)", *Materialstoday proceedings*, 4(14), 12500-12504.
- [39] Alamri S.N., Alsadi H.F., (2017), "Preparation of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ solar cells by electron beam evaporation of powdered evaporants method summary", *Materials Science in Semiconductor Processing*, 66, 15-20.
- [40] Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. (2016), "Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 22.6%", *Phys Status Solidi-R*, 10 (8), 583-586.
- [41] Liu J., Zhuang D., Luan H., Cao M., Xie M., Li X., (2013), "Preparation of Cu(In,Ga)Se_2 thin film by sputtering from Cu(In,Ga)Se_2 quaternary target", *Progress in Natural Science Materials International*, (2), 133-138.
- [42] Park J.C., Al-Jassim M., Shin S.W., Kim J.H., Kim T.W., (2018), "Comprehensive characterization of CIGS absorber layers grown by one-step sputtering process" *Ceramics International*, In Press, Corrected Proof.
- [43] Ayachi B., Aviles T., Vilcot J.P., Sion C., Miska P., (2018), "Room temperature pulsed-DC sputtering deposition process for CIGS absorber layer- Material and device characterizations", 660, 175-179.
- [44] Sun S., Batabyal K., Tran P. D., Wong L. H., (2014), "Electro deposition of single phase CuInSe_2 for solar energy harvesting: Role of different acidic additives", *Journal of Alloys and Compounds* 591, 127-131.
- [45] Guillemoles J.F., (2000), "Stability of Cu(In,Ga)Se_2 solar cells. A thermodynamic approach, *Thin solid films*", 361-362, 338-345.
- [46] Ren T., Yu R., Zhong M., Shi J., Li J., (2011), "Microstructure evolution of CuInSe_2 thin films prepared by single-bath electro deposition", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 95, 510-520.
- [47] Li Y., Shaikh S.S., Menezes S., (2012) "Film growth mechanism for electro deposited copper indium selenide compounds", *Thin solid Films*, 524, 20-25.
- [48] Liu W., Hsieh S., Chen W., Wei P., and Lee J., (2009), "Synthesis of the CuInSe_2 thin film for solar cells using the electro deposition technique and Taguchi method", *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials* 16(1), 101.

- [49] Chaure N.B., Young J., Samantilleke A.P., Dharmadasa I.M., (2004), "Electro deposition of p-i-n type CuInSe₂ multilayers for photo voltaic applications", Solar Energy Materials & Solar Cells, 81, 125-133.
- [50] Ugarte R., Schrebler R., Cordoba R., Dalchiele E.A., Gomez H., (1999), "Electro deposition of CuInSe₂ thin films in a glycine acid medium", Solid Films 340, 117-124.
- [51] Yanqinglai, Lui F., Zhang Z., Lui J., Yi L., Sanshuang, Li J., Lui Y., (2009), "Cyclic Voltametry study of electrodeposition of Cu(In, Ga)Se₂ thin films", Electro chimica acta, 54, 3004-3010.
- [52] Hamrounia S., AlKhalifah M.S., Boujmilb M.F., Ben Saada K., (2014), "Preparation and characterization of CuInSe₂ electro deposited thin films annealed in vacuum". Applied Surface Science 292, 231– 236.
- [53] Valderrama R.C., Hern´andez M.M., Sebastian P.J., Ocampo A.L., (2008), "Electrodeposition of indium onto Mo/Cu for the deposition of Cu(In,Ga)Se₂ thin films, Electro chimica Acta, 53, 3714–3721.
- [54] Liu F., Huang C., Lai Y., Zhang Z., Li J., LiuY., (2011), "Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ thin films by pulse electro deposition", Journal of Alloys and Compounds, 509, 129–133.
- [55] Guillemoles J.F., Kronik L., Cahen D., Rau U., Jasenek A., Schock H.W., (2000), "Stability Issues of Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells", J. Phys. Chem, 104, 4849-4862.
- [56] Bouabid K., Ihlal A., Manar A., Outzourhit A., Ameziane E.L., (2005), "Effect of deposition and annealing parameters on the properties of electro deposited CuIn_{1-x}GaxSe₂ thin films", Thin Solid Films, 488, 62–67.
- [57] Ihlal A., Bouabid K., Souabid D., Nya M., Ait-Taleb-Ali O., Amira Y., Outzourhit A., Nouet G., (2007), "Comperative study of sputtered and electrodeposites Cl(S,Se) and ClGSe thin film", Thin Solid Films, 515, 5852-5856.
- [58] Ganchev M., Kois J., Kaelin M., Bereznev S., Tzvetkova E., Volobujeva O., Stratieva N., Tiwari A., (2006), "Preparation of Cu(In,Ga)Se₂ layers by selenization of electrodeposited Cu–In–Ga precursors", Thin Solid Films, 511–512, 325-327.
- [59] Duchatelet A., Sidali T., Loones N., Savidand G., Lincot D., (2013), "12.4% Efficient Cu(In,Ga)Se₂ solar cell prepared from one step electrodeposited Cu–In–Ga oxide precursor layer", Solar Energy Materials and Solar Cells, 119, 241-245.

- [60] Bhattacharya R.N., Hiltner F., Batchelor W., Contreras M.A., Sites J.R., (2000), "15.4% $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based photovoltaic cells from solution-based precursor films", *Thin Solid Films*, 361–362, 396-399.
- [61] Saji V.S., Choi I., Lee C.W., (2011), "Progress in electrodeposited absorber layer for $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) solar cells", *Solar Energy*, 85(11), 2666-2678.
- [62] Abermann S., (2013), "CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one step ed in alcohol solution", *Solar Energy*, 94, 37-70.
- [63] Pottier, D., Maurin G., 1989. "Preparation of polycrystalline thin films of CuInSe_2 by electrodeposition", *J. Appl. Electrochem.* 19, 361–367.
- [64] Bhattacharya, R.N., Rajeshwar, K., 1986. Electrodeposition of CuInX ($X = \text{Se}, \text{Te}$) thin films. *Solar Cells* 16, 237–243.
- [65] Pern F.J., Nou R., Mason A., Franz A., (1991), "Thin Solid Films", 202 , 299.
- [66] Long F., Wang W., Du J., Zou Z., (2009), "CIS(CIGS) thin films prepared for solar cells by one-step electrodeposition in alcohol solution", *Journal of Physics: Conference Series*, 152, 1.
- [67] Donglin X., Jangzhuang L., Man X., Xiujian Z., (2008), "Electrodeposited and selenized CIGS thin films for solar cells", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(12-13), 1447-145.
- [68] Bensebaa F., Durand C., Aouadou A., Scoles L., Du X., Wang D., Le Page Y., (2010), "A new green synthesis method of CuInS_2 and CuInSe_2 nanoparticles and their integration into thin films" *Nanopart. Res.*, 12, 1897-1903.
- [69] Rohom A.B., Londhe P.U., Han J.I., Chaure N.B., (2019), "Studied on the graded band-gap copper indium diselenide thin film solar cells prepared by electrochemical route", *Applied Surface Science*, 466, 358-366.
- [70] Badgujar A.C., Dusane R.O., Dhage S.R., (2018), "Sonochemical synthesis of $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ nanoparticles for thin film photo absorber application" *Materials Science in Semiconductor Processing*, 81, 17-21.
- [71] Cha J.H., Noh S.J., Jung D.Y., (2015), "Synthesis and nanostructures of metal selenide precursors for $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin-film solar cells", *Chem Sus Chem*, 8, 2407-2413.
- [72] Wada T., Kinoshita H., Kawata S., (2003), "Preparation of chalcopyrite-type CuInSe_2 by non-heating process", *Thin Solid Films*, (431–432), 11-15.
- [73] Cho A., Ahn S.J., Yun J.H., Eo Y.J., Song H., (2013), "Carbon layer reduction via a hybrid ink of binnary anoparticles in non-vacuum-processed CuInSe_2 thin films) *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 110, 126-132.

- [74] Liang X., Cai Q., Xiang W., Chen Z., Zhong J., Wang Y., Shao M., Li M., (2013), "Preparation and Characterization of Flower-like Cu_2SnS_3 Nanostructures by Solvothermal Route", *Journal of Materials Science & Technology*, 29(3), 231-236.
- [75] Luo P., Liu Z., Ding Y., Cheng J., (2015), "A novel non-vacuum process for the preparation of $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ thin-film solar cells from air-stable, eco-friendly, metal salts based solution ink", *Journal of Power Sources*, 274, 22-28.
- [76] Zhuang M.X., Wei A.X., Zhao Y., Liu J., Yan Z.Q., Liu Z., (2015), "Morphology-controlled growth of special nano structure CuInS_2 thin films on an FTO Substrate and their application in thin film solar cells", *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(1), 806-814.
- [77] Todorov T.K., Gunawan O., Gokmen T., Mitzi D.B., (2013), "Solution-processed $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ absorber yielding a 15.2% efficient solar cell", *photovolt:Res.Appl.*, 21, 82-87.
- [78] Chun Y.-G., Kim K.-H., Yoon K.-H. (2004). "Synthesis of CuInGaSe_2 nanoparticles by solvothermal route", *Thin Solid Films*, 480-481, 46-49.
- [79] Gu S., Hong S., Shin H., Hong Y., Yeo D., Kim J., Nahm S., (2011), "Phase analysis of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ prepared by solvothermal method", *Ceramics International Supplement*, 38, 521-523.
- [80] Alexander R.U., Yaroslav E.R., Ayodhya N.T. (2011). "Thin film $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells processed from solution pastes with polymethyl methacrylate binder", *Thin Solid Films*, 519, 7259-7263.
- [81] Li B., Xie Y., Huang J., Qian Y. (1999), "Solvothermal synthesis to Cu_2SnSe_4 nanoparticles by solvothermal route", *Solid State Ionics*, 126, 359-362.
- [82] Zhang B.,Cao M., Li L., Sun Y., Shen Y., Wang L. (2012), "Facile synthesis of $\text{Cu}_2\text{FeSnSe}_4$ sheets with a simple solvothermal method", *Materials Letters*, 93, 111-114.
- [83] Liang X.,Cai Q., Xiang W., Chen Z., Zhong J., Wang Y., Shao M., Li Z.,(2012). "Preparation and Characterization of Flower-like Cu_2SnS_3 Nano structures by Solvothermal Route", *Journal of Materials Science & Technology*, 29(3), 231-236.
- [84] Park J.Y., (2015), "One pot solvothermal synthesis of colloidal $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ (CIGS) Quantum Dots for solar cell applications", *Journal of Alloys and Compounds*, 629, 162-166.

- [85] Hahn J.S., Lee S.H., Seo M.S. , Choi D.K., Lee J. , Shim J., (2013), "Synthesis of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ nanoparticles in organic solvent for thin film solar cells", *Thin Solid Films*, 546, 279–283
- [86] Tang J., Hinds S., Kelley S.O., Sargent E.H., (2008), "Synthesis of Colloidal CuGaSe_2 , CuInSe_2 , and Cu(InGa)Se_2 Nanoparticles", *Chemistry of Materials*. , 20, 6906–6910.
- [87] Panthani M., Akhavan V., Goodfellow B., Schmidtke J.P., Dunn L., Dodabalapur A., Barbara P.F. and Korgel B.A.,(2008), "Synthesis of CuInS_2 , CuInSe_2 , and $\text{Cu(In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS) Nanocrystal "Inks" for Printable Photovoltaics", *J. American Chem. Soc.* , 130, 16770–16777.
- [88] Chiang M.Y., Chang S.H., Chen C.Y., Yuan F.W., Tuan H.Y.(2011) "Quaternary $\text{CuIn(S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ Nanocrystals: Facile Heating-Up Synthesis, Band Gap Tuning, and Gram-Scale Production" *J. Phys. Chem.*, 115, 1592–1599.
- [89] Liua Y., Konga D., Lia J., Zhao C., Chen C., (2012), "Preparation of Cu(In,Ga)Se_2 Thin Film by Solvothermal and Spin-coating Process", *Juergen Bruggerc Energy Procedia*, 16, 217 – 222.
- [90] Zhang L., Zhang W., Liu J., Ma Q., Ma X., (2014), "Solvothermal synthesis of chalcopyrite $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ nanoparticles and the studies on reaction mechanism and structure defects ",*Materials Chemistry and Physics*, 147(3), 390-394.
- [91] Gu, Shin H.S., Yeo D.H., Hong Y.W., Nahmb S., Wu R., Song H., Song D., Zhang L., Zhang H., (2014), "Synthesis of the single phase CIGS particle by solvothermal method for solar cell application", *Materials Chemistry and Physics* 147, 390-394.
- [92] Mousavi S.H., Müller T.S., Karos R., Oliveira P.W., (2016), "Faster synthesis of CIGS nanoparticles using a modified solvothermal method", *Journal of Alloys and Compounds* 659, 178-183.
- [93] Hsua W.H, HsiangaH., Yua S., (2015), "Crystallite formation mechanism of CuIn(Se,S)_2 synthesized using solvothermal method *Ceramics International*", 41, 3208–3213.
- [94] Wu C.H., Chen F.S., Lin S.H., Lu C.H., (2011), "Preparation and characterization of CuInSe_2 particles via the hydrothermal route for thin-film solar cells " *Journal of Alloys and Compounds*, 509 5783–5788.
- [95] Hahn J.S., Park G., Lee J., Shim J., (2015), "Synthesis of CuInSe_2 nanoparticles in an oleic acid solution for application in thin film solar cells", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21, 754-759.

- [96] Khanaki A., Abdizadeh H., and Golobostanfard M.R., (2013), "Effects of process parameters on the synthesis and characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ nanopowders produced by new modified solvothermal method," *Materials Science in Semiconductor Processing*, 16(6), 1397–1404
- [97] Ahmadi M., Pramana S.S., Xi L., Boothroyd C., Lam Y.M., and Mhaisalkar S., (2012), "Evolution pathway of CIGSe nanocrystals for solar cell applications," *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(14), 8202–8209.
- [98] Chen H., Yu S.M., Shin D.W., and Yoo J.B., (2010) "Solvothermal synthesis and characterization of chalcopyrite CuInSe_2 nanoparticles," *Nanoscale Research Letters*, vol. 5(1), 217–223.
- [99] Soydan A., Yilmaz P., Tunaboğlu B., (2018), "Synthesis of CIS (CuInSe_2) Based Materials for Solar Applications", *Hindawi Journal of Chemistry*, 1, 1-7.
- [100] Gu S.I., Shin H.S., Yeo D.H., Hong Y.W., Nahm S., (2011), "Synthesis of the single phase CIGS particle by solvothermal method for solar cell application," *Current Applied Physics*, vol.11(1), 99–102.

ÖZGEÇMİŞ

Ben Pınar Yılmaz, Erzincan'ın Çayırlı ilçesinde 1978 yılında doğdum. 14 yıldır evliyim ve 11, 5 ve 3 yaşlarında üç çocuğum var. Lisans eğitimimi 2003 yılında Yıldız Teknik Üniversitesi Kimya Mühendisliği bölümünde tamamladım. 2004-2007 yılları arasında Sandoz İlaç A.Ş.'nin AR-GE biriminde uzman olarak görev yaptım. 2008-2010 yılları arasında Gebze Yüksek Teknoloji Enstitüsü'nün Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Bölümü'nde yüksek lisans eğitimimi yakıt pilleri için katalizör konusunda çalışarak başarı ile tamamladım. Doktora eğitimime 2011-2019 yılları arasında Gebze Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Malzeme Bilimi ve Mühendisliği Anabilim Dalında güneş pilleri konusunda çalışmalar yaparak tamamladım.

EKLER

Ek A: Tez Çalışması Kapsamında Yapılan Yayınlar

Soydan A., Yilmaz P., Tunaboşlu B., (2018), "Synthesis of CIS (CuInSe_2) Based Materials for Solar Applications", Hindawi Journal of Chemistry, 1, 1-7, Article ID 5187960.