



İSKENDERUN TEKNİK

ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

**YÜKSEK
LİSANS
TEZİ**

**Sb₂Se₃ İNCE FİLMLERİNİN
SÜLFÜRİZASYONU İLE
ÜRETİLEN Sb₂(S,Se)₃
SOĞURUCU KATMANLARININ
KARAKTERİZASYONUMESİ**

Memduh Emirhan EKREN

**METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ
ANABİLİM DALI**

MAYIS 2022



İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ



**Sb₂Se₃ İNCE FİLMLERİNİN SÜLFÜRİZASYONU İLE ÜRETİLEN
Sb₂(S,Se)₃ SOĞURUCU KATMANLARININ KARAKTERİZASYONU**

Memduh Emirhan EKREN

YÜKSEK LİSANS TEZİ

METALURJİ VE MALZEME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ

LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

MAYIS 2022

Memduh Emirhan EKREN tarafından hazırlanan “Sb₂Se₃ İNCE FİLMLERİNİN SÜLFÜRİZASYONU İLE ÜRETİLEN Sb₂(S,Se)₃ SOĞURUCU KATMANLARININ KARAKTERİZASYONU” adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından OY BİRLİĞİ ile İskenderun Teknik Üniversitesi Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalında YÜKSEK LİSANS TEZİ olarak kabul edilmiştir.

Danışman: Dr. Öğr. Üyesi Fulya KÖSEOĞLU

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

.....
.....

Başkan: Prof. Dr. Mehmet Eyyuphan YAKINCI

Metalurji ve Malzeme Mühendisliği Anabilim Dalı, İskenderun Teknik Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum

.....
.....

Üye: Doç. Dr. Mehmet Ali OLĞAR

Fizik Anabilim Dalı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi

Bu tezin, kapsam ve kalite olarak Yüksek Lisans Tezi olduğunu onaylıyorum/onaylamıyorum.

.....
.....

Tez Savunma Tarihi: 16/05/2022

Jüri tarafından kabul edilen bu tezin Yüksek Lisans Tezi olması için gerekli şartları yerine getirdiğini onaylıyorum.

.....

Doç. Dr. Ersin BAHÇECİ

Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Müdürü

ETİK BEYAN

İskenderun Teknik Üniversitesi Lisansüstü Eğitim Enstitüsü Tez Yazım Kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- Tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu,
- Tez içinde sunduğum verileri, bilgileri ve dokümanları akademik ve etik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- Tüm bilgi, belge, değerlendirme ve sonuçları bilimsel etik ve ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- Tez çalışmada yararlandığım eserlerin tümüne uygun atıfta bulunarak kaynak gösterdiğimi,
- Kullanılan verilerde herhangi bir değişiklik yapmadığımı,
- Bu tezde sunduğum çalışmanın özgün olduğunu,

bildirir, aksi bir durumda aleyhime doğabilecek tüm hak kayıplarını kabullendiğimi beyan ederim.

Memduh Emirhan EKREN

16/05/2022

**Sb₂Se₃ İNCE FİLMLERİNİN SÜLFÜRİZASYONU İLE ÜRETİLEN Sb₂(S_xSe)₃
SOĞURUCU KATMANLARININ KARAKTERİZASYONU
(Yüksek Lisans Tezi)**

Memduh Emirhan EKREN

İSKENDERUN TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
LİSANSÜSTÜ EĞİTİM ENSTİTÜSÜ

Mayıs 2022

ÖZET

Antimon triselenid (Sb₂Se₃), günümüzde büyük ilgi gören inorganik yarı iletkenler arasında en umut verici soğurucu malzeme seçeneklerinden biridir. Ancak, Sb₂Se₃ güneş hücreleri için kaydedilen en yüksek verimlilik değerleri hala ideal değerden daha düşüktür. Cihaz performansını artırmak için Antimon selenosülfid (Sb₂(S_xSe_{1-x})₃) bir seçenektir çünkü alaşımly Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ 'ün bant aralığı ve bant konumu gibi bazı özellikleri bileşime bağlıdır. Bu çalışmada, Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmlerin büyütülmesi için iki aşamalı bir yöntem kullanılmıştır. İlk aşamada, doğru akım (DC) miknatıssal saçtırma tekniğı kullanılarak soda kireç camı (SLG) altlıkları üzerine Sb₂Se₃ ince filmleri biriktirilmiştir. İkinci aşamada, Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmler elde etmek için Sb₂Se₃ ince filmler kuvars ampulde sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Karakterizasyon sonuçları, sunulan yöntemle büyütülen Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmlerinin morfolojik, optik ve yapısal özelliklerinin, sülfürleme sırasında kullanılan sülfür tozu miktarlarına büyük ölçüde bağlı olduğunu göstermiştir. Sülfürün ayarlanmasıyla fotovoltaiik uygulamalar için uygun bant aralığına, uygun yönlendirmeye ve kompakt morfolojiye sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ soğurucu malzemeler elde edilebilir.

Yukarıda bahsedildiğı gibi, alaşımly Sb₂(S_xSe_{1-x})₃'ün bileşimsel manipölasyonu, Sb₂(S_xSe_{1-x})₃'teki Se oranını basitçe artırarak veya azaltarak I_{SC} veya V_{OC}'yi iyileştirme fırsatı sunar. Bu açıdan detaylı optimizasyon ile maksimum verimlilik elde edilebilir. Ancak bu yaklaşım, bant aralığı azalmasının bir sonucu olarak I_{SC}'deki iyileştirmeye V_{OC} kaybının eşlik ettiğı veya bunun tersi olduğı bir ikileme karşı karşıyadır. Kademeli yapıya sahip güneş hücrelerinin, I_{SC} ve V_{OC} arasındaki bu ikilemi önleyebilir. Bu çalışmada, kademeli bileşime sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmleri üretmek için kolay ve etkili bir yöntem sunarak, üretilen ince filmlerin özellikleri incelenmiştir. Kademeli bileşime sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmini üretmek amacıyla miknatıssal saçtırma tekniğı ile üretilen Sb₂Se₃ filmlerinin üzerine hidrotermal biriktirme yöntemi ile Sb₂S₃ ince filmleri büyütülerek üretilen yapı ısıll işleme tabi tutulmuştur. Analiz sonuçları, çalışmamızda üretilen kademeli bileşime sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmlerin yüksek verimliliğe sahip güneş hücreleri elde etmek için potansiyel bir aday olduğunu göstermiştir.

Anahtar Kelimeler : DC miknatıssal saçtırma, Sb₂(S_xSe_{1-x})₃, hidrotermal biriktirme, ince film güneş hücresi
Sayfa Adedi : 58
Danışman : Dr. Öğr. Üyesi Fulya KÖSEOĞLU

CHARACTERIZATION OF $Sb_2(S,Se)_3$ ABSORBER LAYERS FABRICATED BY
SULFURIZATION OF Sb_2Se_3 THIN FILMS
(M. Sc. Thesis)

Memduh Emirhan EKREN

ISKENDERUN TECHNICAL UNIVERSITY
INSTITUTE OF GRADUATE STUDIES

May 2022

ABSTRACT

Antimony triselenide (Sb_2Se_3) is one of the most promising absorber material choices among the inorganic semiconductors that has attracted much attention today. However, the highest recorded efficiencies for Sb_2Se_3 solar cells are still lower than ideal. Exploring antimony selenosulfide ($Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$) to increase device performance is one option because some features of alloyed $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ depend on composition such as band gap and band position. In this study, two-step process was used to grow $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ thin films. In the first stage, Sb_2Se_3 thin films were deposited on soda lime glass (SLG) substrates using direct current (DC) magnetron sputtering technique. In the second stage, Sb_2Se_3 thin films were exposed to sulfurization process in a quartz ampoule to obtain $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ thin films. Characterization results showed that morphological, optical, and structural properties of $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ thin films grown by presented method were highly dependent on amounts of sulfur powder used during sulfurization. By the adjustment of the sulfur, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ absorber materials with suitable band gap, favorable orientation and compact morphology can be obtained for photovoltaic applications.

As discussed above, compositional manipulation of the alloyed $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ provides an opportunity to improve the I_{SC} or V_{OC} by simply increasing or decreasing the Se ratio in $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$. In this respect, maximum efficiency can be achieved with detailed optimization. However, this approach faces a dilemma where improvement in I_{SC} as a result of bandgap reduction is accompanied by V_{OC} loss or vice versa. Graded solar cells can avoid this dilemma between I_{SC} and V_{OC} . In this study, an easy and effective method to fabricate $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ thin films with graded composition was also presented and the properties of the fabricated thin films were investigated. In order to produce $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ thin film with gradual composition, the structure fabricated by Sb_2S_3 thin films grown by hydrothermal deposition method on Sb_2Se_3 films grown by magnetron sputtering technique was subjected to heat treatment. The results of the analysis showed that the graded composition $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ thin films fabricated in our study are a potential candidate for obtaining high efficiency solar cells.

Key Words : DC magnetron sputtering, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, hydrothermal deposition, thin film solar cell
Page Number : 58
Supervisor : Asst. Prof. Dr. Fulya KOSEOGLU

TEŞEKKÜR

İlk olarak, bu tezin yürütölmesi sırasında sahip olduğu bilgi birikimi ve tecrübesi ile çalışmayı yönlendiren, desteklerini bir an olsun benden esirgemeyen danışman hocam Dr. Öğr. Üyesi Fulya KÖSEOĞLU'na sonsuz saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmamın çeşitli aşamalarında deneyimlerini paylaşan ve yardımcı olan Dr. Öğr. Üyesi Kübra YAKINCI'ya Öğr. Gör. Dr. Ayten CANTAŐ'a ve Öğr. Gör. Dr. Hasan KÖSEOĞLU'na tezime katkılarından dolayı ayrıca teşekkür ederim. Son olarak, Metalurji ve Malzeme Mühendisliği bölüm hocalarıma, İSTE Bilim ve Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezine (İSTE-BTM) ve çalışmam sırasında küçük veya büyük emeği geçen, yardımımı esirgemeyen herkese teşekkürlerimi sunarım.



İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET	iv
ABSTRACT.....	v
TEŞEKKÜR.....	vi
İÇİNDEKİLER	vii
ÇİZELGELERİN LİSTESİ.....	ix
ŞEKİLLERİN LİSTESİ.....	x
RESİMLERİN LİSTESİ.....	xii
SİMGELER VE KISALTMALAR.....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. GÜNEŞ HÜCRELERİNİN TEMEL KAVRAMLARI	5
2.1. Fotovoltaik Etki.....	6
2.2. p-tipi ve n-tipi Yarı İletkenler	7
2.3. p-n Eklemi.....	7
2.3.1. Denge koşulu altında p-n eklemi.....	7
2.3.2. Bias altında p-n eklemi	8
2.3.3. Aydınlatma altında p-n eklemi.....	10
2.4. İnce Film Güneş Hücreleri	11
2.5. Uygun Malzemeler.....	12
2.6. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmleri.....	14
2.7. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmlerinin Optoelektronik Özellikleri	16
2.8. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ İnce Filmler ve Güneş Hücrelerinin Sentez Teknikleri	17
3. DENEYSEL.....	20
3.1. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmlerin Üretimi	20

	Sayfa
3.1.1. Sb_2Se_3 ince filmlerinin büyütülmesi.....	21
3.1.2. Sb_2Se_3 ince filmlerin sülfürlenmesi	23
3.2. Kademeli Bileşime Sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Film Üretimi.....	26
3.3. Karakterizasyon Teknikleri.....	31
3.3.1. Profilometre.....	31
3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM).....	31
3.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)	32
3.3.4. X-ışını kırınımı (XRD).....	32
3.3.5. Raman spektroskopisi	33
3.3.6. Spektrofotometri	33
4. TARTIŞMA	34
4.1. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmlerin Karakterizasyonu	34
4.1.1. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin morfolojik analizi	35
4.1.2. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin XRD analizleri	38
4.1.3. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ve bant aralıkları.....	41
4.1.4. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin Raman spektrum analizleri	41
4.2. Kademeli Bileşime Sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmin Karakterizasyonu.....	44
4.2.1. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin SEM analizi.....	44
4.2.2. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yanal kesit EDS analizi.....	45
4.2.3. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin XRD analizi	46
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	49
KAYNAKLAR	52

ÇİZELGELERİN LİSTESİ

Çizelge	Sayfa
Çizelge 2.1. Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 yarıiletken bileşiklerinin kafes parametreleri.....	15
Çizelge 2.2. Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 yarıiletkenleri için ölçülen bazı fiziksel özellikler ve güneş hücrelerine uygulamaları	16
Çizelge 3.1. Sb_2Se_3 kaplama parametreleri	23
Çizelge 3.2. Sb_2Se_3 ince filmleri sülfürleme parametreleri.....	26
Çizelge 4.1. Üretilen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin ortalama atomik oranları	38

ŞEKİLLERİN LİSTESİ

Şekil	Sayfa
Şekil 1.1. İnce film güneş hücrelerinin üretiminde kullanılan çeşitli elementlerin yerkağundaki bolluk ve maliyetinin karşılaştırılması	3
Şekil 2.1. Güneş hücresinin şematığı	6
Şekil 2.2. Denge koşulu altında p-n eklemi. Elektronlar (kırmızı parçacıklar), boşluklar (mor parçacıklar), verici atomlar (mavi parçacıklar), alıcı atomlar (yeşil parçacıklar)	8
Şekil 2.3. Ters besleme koşulu altında p-n eklemi	9
Şekil 2.4. İleri besleme koşulu altında p-n eklemi	9
Şekil 2.5. Uygulanan voltaj V nedeniyle bant bükülmesi. (a) ters besleme koşulu, (b) ileri besleme koşulu	10
Şekil 2.6. Güneş ışığı altında tek eklemli bir güneş hücresinin maksimum dönüşüm verimliliği	11
Şekil 2.7. Daha yüksek ve daha düşük gruplardan elementlerin kademeli olarak yer değiştirmesiyle elde edilen çeşitli olası bileşik yarı iletkenler	13
Şekil 2.8. Ga, Sb, In, S, Se ve Te'nin fiyatı ve toprak bolluğu	14
Şekil 2.9. a) [010] yönü boyunca görüntülenen Sb_2S_3 'ün kristal yapısı. Sb-S kovalent bağları düz çizgilerle ve zayıf van der Waals bağları siyah kesikli çizgilerle gösterilir. b) Sb_2Se_3 'ün kristal yapısı, mor toplar antimonu ve sarı toplar seleniyumu temsil eder	15
Şekil 2.10. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ tabanlı güneş hücreleri için bant yapı şeması	17
Şekil 3.1. Çok hedefli DC mıknatıssal saçtırma sisteminin şematik üstten görünümü	22
Şekil 3.2. Sülfürizasyonun sıcaklık profili	25
Şekil 3.3. Sb_2Se_3 ince filmleri sülfürlenmesinin şematik gösterimi	26
Şekil 3.4. Hidrotermal yöntemi ile ince film üretiminin şematik gösterimi	27
Şekil 3.5. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin üretim sürecinin şematik gösterimi	31
Şekil 4.1. Sülfür içeriği $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin XRD spektrumları	39

Şekil	Sayfa
Şekil 4.2. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin kırınım modellerinin yapı katsayıları (TC) (iç grafik: kırınım desenlerinin TC (221)/TC (020) oranının değişimi).....	40
Şekil 4.3. Sülfür içeriği $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik bant aralığı enerjisi (iç grafik: $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları)	41
Şekil 4.4. Sülfür içeriği $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin Raman spektrumları	43
Şekil 4.5. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin XRD desenleri.	47
Şekil 4.6. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin $14-18^\circ$ arası XRD desenleri.....	47

RESİMLERİN LİSTESİ

Resim	Sayfa
Resim 3.1. İçerisinde sülfür ve Sb_2Se_3 bulunan kapatılmış kuvars ampulün resmi.....	25
Resim 3.2. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi üretmek için kullanılan a) teflon ve b) otklavın resimleri	28
Resim 3.3. a) Manyetik karıştırma ile solüsyonun hazırlanması ve b) pH ölçümü.....	29
Resim 3.4. a) Sb_2Se_3 ince filmin çözeltiye yerleştirilmesi b) Teflonun çelik otoklav içerisine yerleştirilmesi c) otoklav'ın Fırın içerisine konulması	30
Resim 3.5. a) İçerisinde Sb_2Se_3 üzerine Sb_2S_3 ince filmi biriktirilmiş malzeme bulunan kapatılmış kuvars ampul b) Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filminin resmi.....	30
Resim 4.1. Sülfür içeriği a) $x = 0$, b) $x = 0,12$, c) $x = 0,35$, d) $x = 0,48$ ve e) $x = 0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin SEM görüntüleri	36
Resim 4.2. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin a) yüzey morfolojisi b) yanal kesiti	45
Resim 4.3. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yanal kesiti boyunca stokiyometri değişimi.....	45
Resim 4.4. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yanal kesitinin EDS haritalaması	46

SİMGELER VE KISALTMALAR

Bu çalışmada kullanılmış simgeler ve kısaltmalar, açıklamaları ile birlikte aşağıda sunulmuştur.

Simgeler

Açıklamalar

ev	Eletron volt
Ω	Ohm
μm	Mikrometre
nm	Nanometre
j	Joule
w	Watt
s	Saniye
α	Yarı iletkenin malzemenin soğurma katsayısı
voc	Açık devre voltajı
e _v	Değerlik bandı
e _c	İletim bandı
e _g	Band aralığı

Kısaltmalar

Açıklamalar

CB	İletim bandı
CBD	Kimyasal banyo biriktirme
CIGS	Bakır indiyum galyum diselenid
CVD	Kimyasal buhar biriktirme
CZTS	Bakır çinko kalay sülfür

Kısaltmalar**Açıklamalar**

EDS	Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi
HD	Hidrotermal biriktirme
PCE	Güç dönüştürme verimliliği
PV	Fotovoltaik
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
QNR	Yarı nötr bölge
RTE	Hızlı termal buharlaştırma
Sccm	Dakikadaki standart kübik santimetre
SCR	Tükenme bölgesi
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
SLG	Soda kireç camı
TMP	Turbo moleküler pompa
VBD	Eğerlik bandı
XRD	X-ışını kırınımı

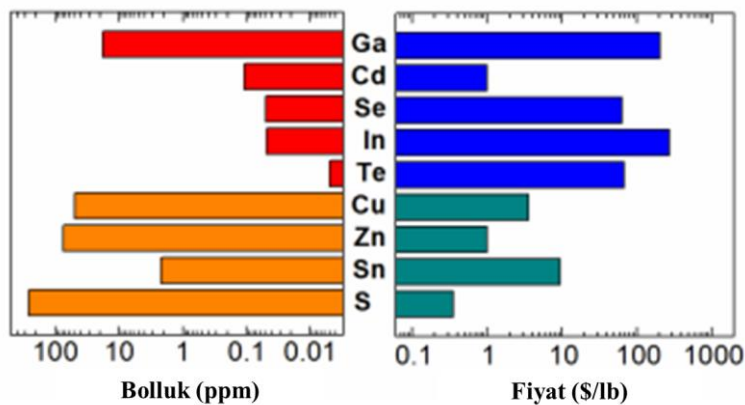
1. GİRİŞ

Enerji, bir ülkenin ekonomik ve sosyal ilerlemesinde oldukça etkili olan bir unsurdur. Gerek dünya genelinde gerekse ülkeler bazında, sürekli artan nüfus ve sanayileşme sonucu ortaya çıkan enerji ihtiyacı, ciddi ve derhal tedbir alınması gereken evrensel bir sorun haline gelmiştir. Bu ihtiyacı karşılamak amacıyla da fosil yakıtların ve radyoaktif kaynakların kullanımını ne yazık ki kaçınılmaz olarak görmektedir. Halihazırda enerji ihtiyacının çok büyük bir bölümü fosil yakıtlardan karşılanmaktadır. Aşırı derecede artan fosil yakıt fiyatları, fosil yakıtların kullanımını sonucu ortaya çıkan zehirli gazların atmosfere ve insan sağlığına zararlı etkileri ve fosil yakıtların devamlılığının olmamasından dolayı yaşanması muhtemel olan enerji krizi senaryoları dünya çapında gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeleri yenilenebilir enerji konusuna odaklamıştır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi, yüksek kapasitesi ile diğer enerji kaynakları arasında en ekonomik ve en etkili yenilenebilir enerji kaynağıdır. Yenilenebilir enerji kaynaklarından güneş enerjisi, dünya genelinde tüketilen terawattlık enerjiyi karşılayabilecek tek enerji kaynağı olmasından dolayı, diğer enerji kaynakları arasında özel bir öneme sahiptir. Güneşin bu bitmez tükenmez enerjisinin etkin bir şekilde kullanımı sonucu yeryüzünde enerji üretiminden kaynaklanan kirliliğin tamamen önüne geçileceği ve fosil yakıt kullanımı gerekliliğinin ortadan kalkacağı öngörülmektedir. Bazı gelişmiş ülkelerde yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımını teşvik ettirmek ve güneş enerjisi teknolojisinin geniş çapta kullanılmaya başlanması amacıyla bu enerjinin kullanılmasının kanunlaştırılması yolunda ilk adımlar atılmıştır [1]. Ülkemizde de 2005 yılında kabul edilen 5346 No'lu kanunun kabulü ile yenilenebilir enerji üretimi ve tüketimi konusuna gereken önem vurgulanmıştır. Endüstride, tarımda ve günlük hayatta güneş enerjisi kullanımını sağlayacak olan fotovoltaik sistemlerin geniş çapta üretimi, bir ülkenin geleceği için çok büyük avantajlar sağlar.

Fotovoltaik sistemlerin çalışma prensibini güneş hücresi içindeki üç temel bileşen oluşturur. Bunlardan ilki, güneş ışınlarının soğurulup elektron-deşik çiftlerinin oluşturulduğu, soğurucu tabaka olarak adlandırılan p-tipi yarıiletken özellikli katmandır. İkincisi ise, oluşan bu elektron-deşik çiftlerinin, birbirinden ayrılmasını sağlayan p-n yarıiletken eklemdir. Üçüncüsü ise, oluşan akımın dış devre boyunca akışını sağlayan, güneş hücresinin ön ve arka yüzlerinde bulunan iletken kontaklardır. Fotovoltaik teknolojisinde güneş hücresi sistemleri, hücre içerisinde kullanılan yarıiletkenlere göre belirlenerek; kristal silikon (c-Si) ya

da yarıiletken bileşiklerden oluşan ince film güneş hücreleri olmak üzere 2 ayrı grup oluştururlar. c-Si güneş hücreleri, ince film güneş hücrelerine kıyasla daha düşük soğurma katsayılı ve dolaylı (indirek) bant aralıklı olduklarından daha büyük kalınlıklarda malzeme (yüz mikron mertebesinde) kullanımı, dolayısıyla da yüksek bütçe gerektirmesine rağmen, kararlı bir yapıda olması ve %26'lık yüksek elektrik enerjisi çevirim verimi sayesinde uzun yıllardır en yaygın kullanılan güneş hücresi sistemleridir [2]. c-Si bazlı güneş hücrelerinin oldukça yüksek maliyet gerektirmesi endüstride daha düşük maliyetli yarıiletken güneş hücresi malzemesi arayışını başlatmıştır. Bu sebeple, 2000'li yılların başında ince film güneş hücresi çalışmalarına yoğunluk verilmiştir. Yüksek foton soğurma katsayılarına bağlı olarak sadece 1-2 mikrometre kalınlığında yarıiletken malzeme içerisinde gerekli fotonun soğurulması yani az miktarda malzeme kullanımı sonucu çok daha düşük maliyet, yüksek enerji çevirim verimi, geniş çapta üretime uygunluk, gibi avantajlarından dolayı ince film güneş hücrelerinin fotovoltaiik endüstrisindeki üretim oranını ise yıl geçtikçe artırmaktadır. Kullanılacak ince film yarıiletken malzemenin istenen yöntemle, çeşitli altaşlar üzerinde geniş yüzeylere kaplanabilmesi, üretim kolaylığı ve kullanım alanı genişliği bakımından ince film güneş hücreleri, büyütülen kristalin boyutları ile sınırlı kalan silisyum güneş hücrelerine kıyasla birçok avantaj sağlamaktadır. Günümüzde başlıca dört inorganik yarıiletken ince film güneş hücresi malzemesi yaygın olarak kullanımdadır. Bunlar CdTe, $CuIn_xGa_{1-x}(S,Se)_2$ (CIGS), Cu_2ZnSnS_4 (CZTS), ve amorf silikondur. Bunların yanında, antimon triselenid (Sb_2Se_3) ve antimon selenosülfid ($Sb_2(S,Se)_3$, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$) yarıiletken bileşikleri son yıllarda yoğun olarak çalışılan ve sahip oldukları üstün özellikleri nedeniyle bu dört inorganik bileşiğin yerine geçeceği düşünülen yarıiletken bileşiklerdir. CdTe ve CIGS kullanılarak üretilen güneş hücreleri günümüzde ticari olarak üretimlerine geçilmiştir. Son yıllarda CdTe ve CIGS güneş hücrelerinde ulaşılan verim değerlerinin sırasıyla %22,1 [3] ve %23,35'e [4] ulaşmasına rağmen, içeriklerindeki Cd gibi zehirli ağır metallerin kullanımındaki zorunlu kısıtlamalar olması; indiyum (In), kadmiyum (Cd) ve tellur (Te) elementlerinin ise limitli yeraltı rezervleri olması sonucunda maliyetlerinin çok yüksek olması, doğada bol bulunmasına rağmen Ga elementinin işlenebilir hale gelmesinin oldukça yüksek bir maliyet gerektirmesi bu güneş hücrelerinin üretimini ve kullanımını sınırlamaktadır. Şekil 1.1, bu malzemelerin yerkabuğundaki maliyetini ve bolluğunu göstermektedir. CdTe ve CIGS'e alternatif olarak, zehirli olmayan ve pahalı elementlerden oluşmayan CZTS gibi dört bileşikli soğurucularda çalışılmasına rağmen, daha basit üç bileşenli $Sb_2(S,Se)_3$ yarıiletken ince film güneş hücreleri konusundaki çalışmalar son birkaç yıldır oldukça ilgi çekmektedir. $Sb_2(S,Se)_3$ yarı iletken bileşiği ise oldukça düşük maliyetli,

toksik olmayan ve yüksek yeryüzü rezervlerine sahip, Sb, Se ve S elementlerinden oluşmaktadır. İnce film güneş hücrelerinin kullanımının yaygınlaştırılması için düşük maliyet ile yüksek verimlilikte yarıiletken ince filmlerin üretilmesi gerekir. $Sb_2(S,Se)_3$ yarıiletken bileşiği bazlı ince film güneş hücrelerinin, fotovoltaik endüstrisinde geniş alanda üretimlerine başlanmasıyla bu durum mümkün olabilecektir. Sb_2Se_3 ve $Sb_2(S,Se)_3$ ince film güneş hücrelerinin günümüze ulaşan laboratuvar verimlilikleri sırasıyla %6,5 [5] ve %10,0 [6] değerindedir.



Şekil 1.1. İnce film güneş hücrelerinin üretiminde kullanılan çeşitli elementlerin yerkabuğundaki bolluk ve maliyetinin karşılaştırılması

İnce film güneş hücrelerinde soğurucu tabaka olarak kullanılan p-tipi yarıiletken malzeme, güneş ışığı spektrumunun büyük bir bölümünü soğurabilecek özellikte olmalıdır. Malzemenin güneş ışınlarını soğurabilme kapasitesi, malzemenin yasak bant aralığına (E_g) dayalı bir özelliktir. Güneş ışınlarının enerji dağılımı 0,5 ile 3,3 eV arasındaki değerleri kapsayan bir aralıktadır. Bu sebepten dolayı yasak enerji aralığı bu bölgede olan bir malzeme, soğurucu tabaka olarak kullanılabilir. Maksimum verim sağlayacak yarıiletken malzemenin E_g değeri teorik olarak Shockley-Queisser tarafından hesaplanarak, ideal ince film güneş hücresinde 1,52 eV yasak bant aralıklı yarıiletken malzeme kullanılarak %32'lik bir elektrik enerjisi çevirim verimine ulaşılacağı ispatlanmıştır [7]. İnce film güneş hücresinde soğurucu katman olarak adlandırılan p-tipi yarıiletken bileşiğin, üzerine düşen güneş ışığını birkaç mikrometre kalınlık içerisinde tamamen soğurabilmesi için yüksek soğurma katsayılı olması gerekir. Ayrıca, güneş hücresindeki ideal soğurucu katmanın direkt yasak bant değeri 1,45-1,6 eV aralığında olan bir yarıiletken, yüksek optik soğurma katsayılı, uyarılan taşıyıcıların yüksek kuantum verimliliğine sahip olduğu, difüzyon uzunluğu yüksek, düşük rekombinasyon hızında ve iyi elektronik eklem oluşturabilen yapıda olması

gerekir. Bu yüzden yüksek soğurma katsayılı Sb_2Se_3 ve $Sb_2(S,Se)_3$ yarıiletkenlerini kullanarak daha ince kalınlıkta yüksek verimli güneş hücreleri üretilebilmektedir. Sb_2Se_3 yüksek VIS/NIR (görünür-yakın kızılötesi) ışığın emilimine izin veren ideal düşük bant aralığı ($E_g = 1,0-1,2$ eV) değerine ve yüksek optiksel emilim katsayısına ($>10^5$ cm⁻¹) sahiptir [8]. Sb_2Se_3 'e sülfür katkılanarak üretilen $Sb_2(S,Se)_3$ soğurucu katmanını bant aralığı ayarlanabilir ($E_g=1,08-1,62$ eV) [9]. Bu ayarlamayla güneş hücresi için gereken ideal değerler (1,5 eV civarı) elde edilebilir.

Silisyum kristal güneş hücrelerinin etkin olduğu piyasada ince film teknolojisi ile üretilen CdTe ve CIGS gibi güneş hücrelerinin pazar payları rutin olarak artmaktadır. CdTe ve CIGS'e alternatif olarak, zehirli olmayan ve pahalı elementlerden oluşmayan $Sb_2(S,Se)_3$ yarıiletken bileşiğinin ince film güneş hücrelerindeki uygulamaları ise dünya fotovoltaiik (PV) endüstrisinde son yıllarda oldukça ilgi çekmektedir. Bu tezde asıl amacımız, $Sb_2(S,Se)_3$ yarıiletken bileşiğini üretilip, $Sb_2(S,Se)_3$ ince film güneş hücresi uygulamaları için optimize etmektir. Düşük bütçeli ve toksik olmayan malzemeler kullanılarak üretilen $Sb_2(S,Se)_3$ soğurucu katmanının geliştirilmesine yönelik çalışmaları gerçekleştirilmesi doğa dostu düşük bütçeli ince film güneş hücrelerinin üretimi için oldukça etkili olacaktır. Literatürde $Sb_2(S,Se)_3$ yarıiletken bileşiği üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda, $Sb_2(S,Se)_3$ bileşiğinin üretimi için genel olarak tek aşamalı yaş kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [9]. Bu şekilde bir üretim yöntemiyle çok fazla kimyasal atık ortaya çıkmaktadır. Bununla birlikte, bu tek aşamalı yöntemle üretilen filmler, filmlerde oluşan boşluklar ile zayıf morfolojiden muzdariptir [9]. Çevre kirliliğini önlemek için $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin sentezlenmesi için doğa dostu ve basit iki aşamalı bir süreç geliştirmek istenmektedir. İki aşamalı süreç üretilen Sb_2Se_3 ince filmlerinin sülfürlenmesine dayanmaktadır. Sülfürleme işlemi genellikle H_2S atmosferi altında gerçekleştirilmektedir. H_2S gazı pahalıdır, zehirlidir ve rahatsız edici kokulara neden olmaktadır [10]. Bu sebeple sülfürleme işlemi sülfür tozu kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu amaçla, $Sb_2(S,Se)_3$ soğurucu tabakasını sentezlemek için Sb_2Se_3 ince filmlerinin sülfürizasyonu Ar atmosferi altında tüp fırında gerçekleştirilebilir. Bu yöntemle, istenilen kompozisyonda $Sb_2(S,Se)_3$ filmleri elde edebilmek için çok fazla sulfur tozuna ve ayrıca sulfur buharını metalik öncü yığının üzerine iletmek amacıyla Ar gazına ihtiyaç duyulmaktadır. Bu aynı zamanda sülfürün havaya salınmasında sebep olur. Sülfür buharı H_2S kadar olmasa da zehirlidir. Çalışmamızda, farklı S/S+Se içeriğine sahip $Sb_2(S,Se)_3$ soğurucu katmanları üretilirken, miknatıssal saçtırma tekniğiyle üretilen Sb_2Se_3 ince filmler içinde farklı miktarlarda sülfür tozu bulunan kuartz tüplere yerleştirilmiş, kuartz tüpler

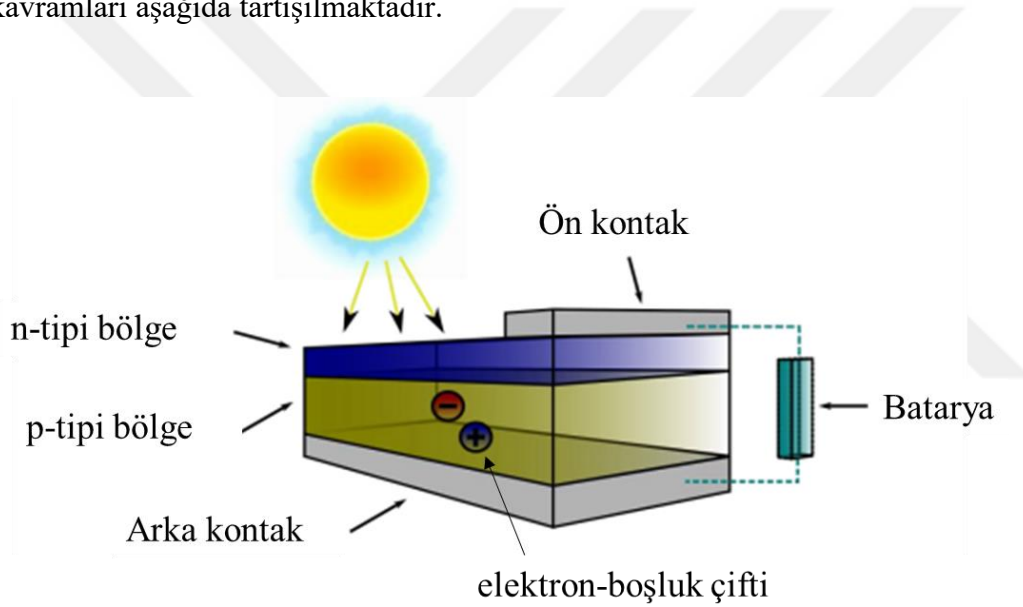
vakum altında kapatılmış ve sonrasında bu ampuller belirli bir sıcaklık profili ile küp fırında tavlantıdır. Sülfür tozu ve ince filmi bir kuvars ampulün içine yerleştirmek, vakum altında kapamak ve ardından ısı işlem uygulamak uygun bir yöntemdir. Bu yöntem sayesinde toksik olan malzemelerden korunulur, düşük erime sıcaklığına sahip olan malzemenin kuartz cam içerisinde buhar basıncı oluşturması sağlanarak yapıdan kısa sürede uzaklaşması engellenir. Böylelikle, sülfürleme aşamasında açığa çıkan toksik gazların havaya yayılımının engellenerek doğa dostu bir üretim yöntemi amaçlanmaktadır.

Yukarıda bahsedildiği gibi, S/S+Se oranı değiştirilerek $Sb_2(S,Se)_3$ soğurucu katmanının bant aralığı ayarlanabilir ve bu şekilde güneş hücresi için gereken ideal bant aralığı elde edilebilir [7]. Ancak bu yaklaşım, bant aralığı azalmasının bir sonucu olarak I_{SC} 'deki iyileştirmeye V_{OC} kaybının eşlik ettiği veya bunun tersi olduğu bir ikileme karşı karşıyadır. Buda ulaşılabilir maksimum verimlilik değerlerini sınırlandırabilir. Kademeli veya tandem bant yapısına sahip güneş hücrelerinin, I_{SC} ve V_{OC} arasındaki bu ikilemi önleyerek spektral tepkiyi ve açık devre voltajını aynı anda iyileştirebilir. Bu çalışmada ayrıca, kademeli bileşime sahip $Sb_2(S,Se)_3$ ince filmleri üretmek için kolay ve etkili bir yöntem sunarak, üretilen ince filmlerin özellikleri incelenmiştir. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S,Se)_3$ ince filmini üretmek amacıyla miknatıssal saçtırma tekniği ile üretilen Sb_2Se_3 filmlerinin üzerine hidrotermal biriktirme yöntemi ile Sb_2S_3 ince filmleri büyütülerek üretilen yapı ısı işlemi tabii tutulmuştur.

2. GÜNEŞ HÜCRELERİNİN TEMEL KAVRAMLARI

Diğer yenilenebilir enerji kaynakları arasında, güneş enerjisi, potansiyel olarak dünyanın enerji tüketimini karşılayabilecek tek yenilenebilir kaynak olması nedeniyle ilgi çekicidir. Güneş tarafından 10^{26} W gibi büyük miktarda güç üretilir [11]. Bu gücün Dünya yüzeyine ulaşan yaklaşık 1000 W/m^2 'lık küçük bir kısmı bile enerji talebini fazlasıyla karşılayabilir [12].

Güneş hücresi, güneş enerjisini fotoelektrik etki ile doğrudan elektriğe dönüştüren bir opto-elektronik cihazdır. Tüm güneş hücreleri p-n yarı iletken eklemlerine dayanmaktadır. Güneş ışığı emildiğinde, elektron-boşluk çifti üretilerek eklem tarafından ayrılır ve bu kontaklar boyunca akım akışı ve voltaj üretimini sağlar (Şekil 2.1). Güneş hücrelerinin temel kavramları aşağıda tartışılmaktadır.



Şekil 2.1. Güneş hücresinin şematığı

2.1. Fotovoltaik Etki

Fotovoltaik etki, bir fotovoltaik hücrede ışığın doğrudan elektriğe dönüştürülmesi işlemidir. Gelen fotonların enerjisi yarı iletkenin bant aralığına eşit veya ondan daha yüksek olduğunda ışık emilir ve bir elektron arkasında bir boşluk bırakarak yarı iletkenin değerlik bandından (E_v) iletim bandına (E_c) uyarılır ve. Bu, bir elektron boşluk çiftinin yaratıldığı anlamına gelir. Uyarılmış elektron muhtemelen bir boşlukla hızla yeniden birleşir. p-n bağlantısı tarafından oluşturulan elektrik alan rekombinasyonu önler, böylece malzeme üzerinde elektrik akımı ve voltaj farkı oluşur.

2.2. p-tipi ve n-tipi Yarı İletkenler

Yarı iletken, metallere ve yalıtkanlar arasında elektriksel iletkenliğe sahip bir malzemedir. Bir yarı iletkenin bant aralığındaki atomların enerji seviyesinin konumuna göre, iki ana safsızlık türü vardır: vericiler ve alıcılar. Vericiler yarı iletkenin iletim bandına bir elektron verirken, alıcılar valans bandından bir elektron kabul eder ve bu şekilde bir boşluk oluşturur. Bu nedenle, Bu nedenle, iyonize edilmiş safsızlıklarla katkılı bir yarı iletken, serbest yük taşıyıcıları içermektedir. n-tipi yarı iletken olarak adlandırılan bir yarı iletkende iyonize olmuş vericiler serbest elektron sağlarken, p-tipi yarı iletken malzemede iyonize olmuş alıcılar serbest boşluklar sağlar.

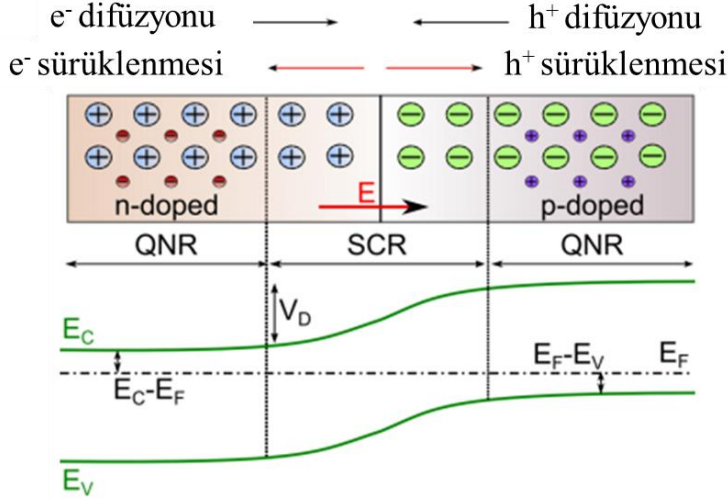
2.3. p-n Eklemi

p-tipi ve n-tipi yarı iletken birbiriyle temas ettirildiğinde, iki malzeme arasında bir p-n eklemi oluşur.

2.3.1. Denge koşulu altında p-n eklemi

İki yarı iletken temas ettiğinde, serbest elektronların rastgele termal hareketi nedeniyle, n-tipi bölgeden gelen elektronlar p-tipi bölgeye difüze olur ve geride pozitif yüklü verici atomlar bırakır. Benzer şekilde, p-tipi bölgeden gelen boşluklar, n-tipi bölgeye difüze olur ve geride negatif yüklü alıcı atomlar bırakır. Bu difüzyon süreci nedeniyle, eklem noktasına yakın bölge, mobil yük taşıyıcılarından neredeyse tamamen tükenmiş hale gelir. Bu bölge yüklenir ve tükenme bölgesi (SCR) olarak adlandırılır. Tükenme bölgesi dışındaki bölgelerde yük nötrlüğü korunur, bu bölgeler yarı nötr bölgeler (QNR) olarak adlandırılır.

Eklem noktasında tükenme bölgesinin oluşumunun sonucu, eklem boyunca taşıyıcıların difüzyon akımına zıt yönde sürüklenmesine sebep olan bir elektrik alan oluşur. Yani, boşluklar alanın aynı yönünde hızlanır ve elektronlar alanın zıt yönünde hızlanır. Bir denge koşuluna ulaşıldığında, sürüklenme akımı difüzyon akımını dengeler ve net akım sıfır olur. Şekil 2.2. denge koşulunda p-n eklemi şematiğini göstermektedir.

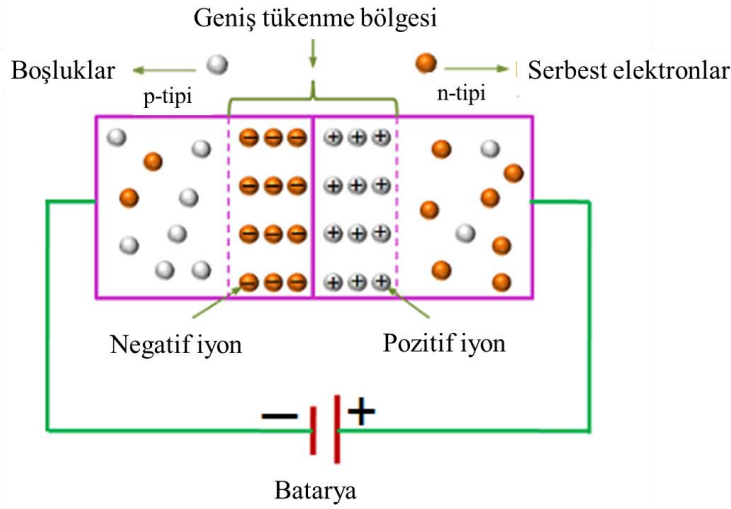


Şekil 2.2. Denge koşulu altında p-n eklemi. Elektronlar (kırmızı parçacıklar), boşluklar (mor parçacıklar), verici atomlar (mavi parçacıklar), alıcı atomlar (yeşil parçacıklar)

Fermi seviyesi ile iletim/değerlik bantları arasındaki enerji boşluğu QNR'de aynıdır ve izole p ve n tipi yarı iletkenlerdeki ile aynıdır. SCR'de iletkenlik/değerlik bantları kavislidir ve bu bir elektrik alanının varlığını gösterir. p-n eklemının içindeki dahili elektrik alanının varlığı, SCR boyunca V potansiyel farkı olduğuna işaret eder. n-tipi bölge elektronları verdiğiinden ve p-tipi bölge elektronları aldığıından, n-tipi bölge p-tipi bölgeye göre pozitif olur.

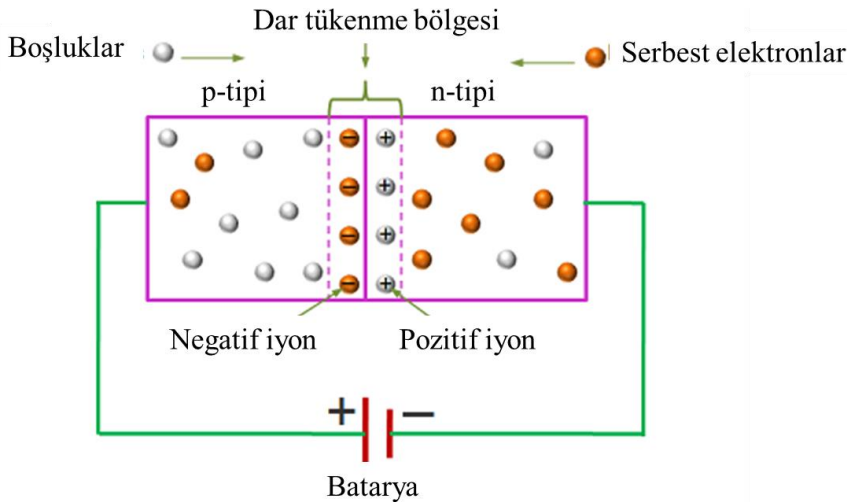
2.3.2. Bias altında p-n eklemi

Eklem boyunca harici bir voltaj (V) uygulandığında, artık denge yoktur, böylece sürüklenme ve difüzyon akımları artık birbirini telafi edemez ve net bir akım akabilir. p-tipi bölgeye negatif voltaj uygulanırsa, uygulanan voltaj p-n eklemi boyunca (Şekil 2.3 ve Şekil 2.5a) potansiyel farkını, yani eV değerini, artıracaktır. Buna ters besleme denir. Eklem noktasındaki potansiyel engel arttıkça, difüzyon akımı bir noktada kaybolur. Bununla birlikte, sürüklenme akımı, p-n eklemının her iki tarafındaki azınlık taşıyıcılarının sayısı ile sınırlandırıldığıından, artan voltaj tarafından nispeten değişmez. Tükenme bölgesinin genişliğindeki küçük artış nedeniyle, sürüklenme akımı küçük bir artış yaşar. Bu artış, silikon güneş hücrelerinde ikinci dereceden bir etkidir. Bununla birlikte, eklem bölgesinin güneş hücrelerinin kalınlığının yaklaşık yarısı kadar olduğu birçok ince film güneş hücresinde, eklem bölgesinin genişliğindeki voltaj ile değişimin hücre çalışması üzerinde büyük etkisi vardır.

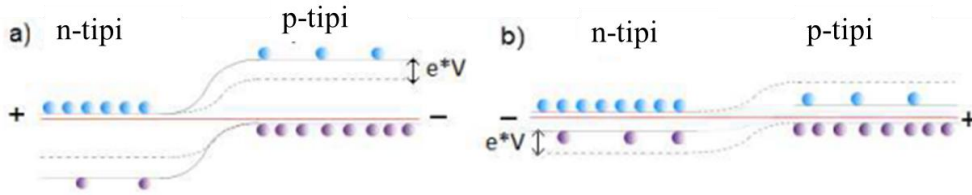


Şekil 2.3. Ters besleme koşulu altında p-n eklemi

p-tipi bölgeye pozitif voltaj uygulanırsa, uygulanan voltaj p-n eklemi boyunca potansiyel farkı azaltacaktır (Şekil 2.4 ve Şekil 2.5b), yani eklemdeki elektrik alanı azaltılır. Buna ileri besleme koşulu denir. Eklem boyunca potansiyel bariyer azaldıkça, n-tipi bölgeden daha fazla serbest elektron artık p- tarafına gidebilir. Bu, difüzyon akımının arttığı anlamına gelir. Aynı zamanda, sürüklenme akımı, tükenme bölgesinin difüzyon uzunluğu içinde üretilen taşıyıcıların sayısına bağlı olduğu için değişmez. Tükenme bölgesinin genişliği yalnızca küçük bir miktar azaldığından, eklem boyunca geçen azınlık taşıyıcılarının sayısı büyük ölçüde değişmez.



Şekil 2.4. İleri besleme koşulu altında p-n eklemi



Şekil 2.5. Uygulanan voltaj V nedeniyle bant bükülmesi. (a) ters besleme koşulu, (b) ileri besleme koşulu

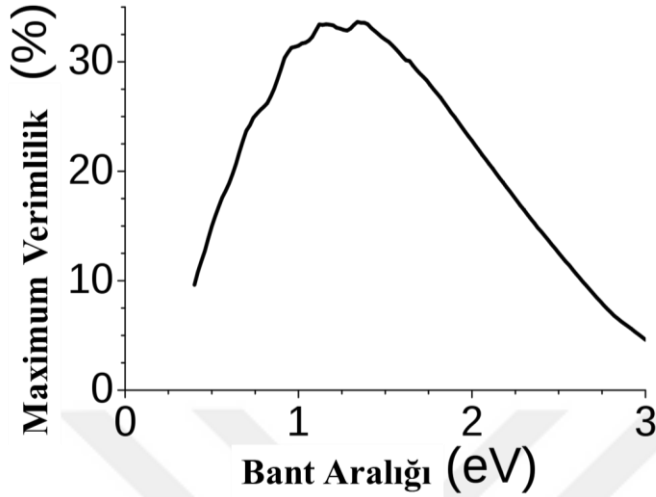
2.3.3. Aydınlatma altında p-n eklemi

Eklem aydınlatıldığında, yarı iletkenlerin bant aralığı enerjisinden daha yüksek enerjiye sahip fotonlar emilir, bu sebeple SCR ve QCR'de ek elektron-boşluk çiftleri üretilir. SCR'de üretilen taşıyıcılar, eklemdeki elektrik alan tarafından kolayca sürüklenir. Elektronlar n-tipi bölgeye doğru hareket eder ve boşluklar p-tipi bölgeye doğru hareket eder. QCR'de üretilen taşıyıcılardan difüzyon uzunluğu için olanlar eklem noktasına ulaşabilir ve diğer tarafa çekilebilir. Sadece azınlık taşıyıcıları eklemi geçebilir. p tarafındaki elektronlar n tarafına doğru ve n tarafındaki delikler p tarafına doğru geçecektir. Böylece, n tarafında negatif yükte ve p tarafında pozitif yükte net bir artış olur. Bu, eklem aydınlatılması nedeniyle p-n eklemi boyunca bir potansiyele neden olur. Aydınlatma altında, akım akışının yönü n-tarafından p-tarafına doğrudur. Bu akım, ışıkla üretilen akım (I_L) olarak bilinir.

Aydınlatılmış p-n eklemine voltaj uygulandığında, eklem hem optik hem de elektriksel biasa maruz kalır. Foto-oluşumlu (photo-generated) akımın sadece bir kısmı dış devreden geçer. n-tipi ve p-tipi bölgeler arasındaki elektrokimyasal potansiyel farkı, yük boyunca voltaj düşüşü ile azaltılır. Bu, tükenme bölgesindeki elektrostatik potansiyeli azaltarak rekombinasyon akımında bir artışa yol açar. Yükten geçen net akım, rekombinasyon akımı ve ışık tarafından üretilen akımın toplamı ile belirlenir.

Kayıpsız ideal bir güneş hücresi için, güneş hücresinin yüzeyine çarpan her foton toplam enerjisini bir elektron-boşluk çiftine aktarır ve tüm taşıyıcılar emilen enerjiyi koruyarak cihazın kontaklarına aktarır. Bu durumda %100 verim sağlanacaktır. Bununla birlikte, bir güneş hücresinin olası verimliliğini azaltan birkaç kayıp mekanizması vardır. 1960'larda, bir güneş hücresinin teorik performansı ilk olarak derinlemesine incelenmiştir ve kayıp mekanizmalarını tanımlayan limit, Shockley–Quisser limiti olarak bilinir [7]. Shockley–Quisser limitine göre 1,4-1,5 eV bant aralığına sahip tek bir p-n eklemi için, maksimum

güneş enerjisi dönüşüm verimliliği yaklaşık %33,7'dir. Şekil 2.6 bant aralığının bir fonksiyonu olarak dönüşüm verimliliğinin değişimini gösterir.



Şekil 2.6. Güneş ışığı altında tek eklemlili bir güneş hücresinin maksimum dönüşüm verimliliği

2.4. İnce Film Güneş Hücreleri

Fotovoltaiklerin (PV) tüm avantajlarına rağmen, güneş hücrelerinin verimliliğini artırmak ve güneş hücrelerini daha ucuz hale getirmek için hala üzerinde çalışılması gereken bazı konular olduğu gerçeğini göz ardı etmemeliyiz. Silikon bazlı güneş hücreleri, toplam üretimin %90'ından fazlasını oluşturan fotovoltaik endüstrisinde baskın teknolojidir. 2014 yılında, sc-Si bazlı güneş hücrelerinden %25,6'lık rekor bir verimlilik elde edilmiştir [13]. mc-Si için ise 2015 sonunda %21,25'lik rekor bir verimlilik elde edilmiştir [14]. Bununla birlikte, silikon dolaylı bir bant aralığına sahip olduğundan, güneş ışığından yeterli enerjiyi emip yüksek verimliliğe sahip olmak için birkaç yüz mikrometre kalınlığında silikon wafer gereklidir. Bu maliyeti ortadan kaldırmaya yönelik bir yaklaşım, waferların destekleyici bir altlık üzerine biriktirilen yarı iletken ince filmlerle değiştirilmesidir [15]. İnce film güneş hücrelerinde kristalin silikon güneş hücrelerine kıyasla çok daha az malzeme tüketilir. Tipik ince film emici malzemelerin absorpsiyon katsayısı, kristal silikondan yaklaşık 100 kat daha yüksek olduğundan, aynı miktarda enerjiyi emmek için 100 kat daha ince film malzemesi yeterlidir. Kristal silikon 1 m² güneş hücresi için 100 cm³ (100 µm x 1 m x 1 m) malzeme gerektirirken, ince film malzeme için sadece 1 cm³ gereklidir. Ayrıca külçelerden kesildiğinde silikon malzemede %50'den fazla kayıp olmaktadır.

İnce film güneş hücrelerinin bir başka avantajı, ince film güneş hücresi malzemeleri üzerindeki saflık ve kristal kalite gereksinimlerinin kristal silikon güneş hücrelerine göre daha az katı olmasıdır, bu da maliyeti düşürür. Ek olarak, ince film güneş hücreleri tamamen yeni uygulamalar sağlayan metal folyolar veya poliimidler gibi esnek malzemeler üzerinde üretilebilirler. Ayrıca, silikon hücrelerin kurulumları, ağır cam koruma plakaları gerektirir [16].

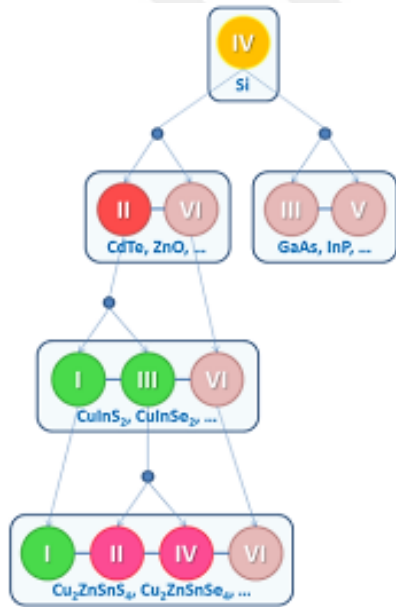
İnce film güneş hücrelerinin sunduğu başka bir avantaj ise, CIGS gibi bazı ince film malzemelerinin bant aralığının bileşimlerini değiştirerek ayarlamının mümkün olmasıdır. Bant aralığını ayarlayarak, güneş spektrumunun daha büyük bir kısmı daha iyi kullanılabilir ve daha yüksek verimler elde edilebilir, çünkü Şekil 2.6'de görülebileceği gibi olası teorik verimlilikler, bant aralığına güçlü bir şekilde bağlıdır.

2.5. Uygun Malzemeler

İnce film güneş hücrelerinin malzemelerinin kullanılabilir olması için bazı önemli kriterleri karşılaması gerekir. Elbette, mevcut fotonların neredeyse tamamı sadece birkaç mikrometrede soğurulması gerektiğinden, büyük bir absorpsiyon katsayısı önemli bir ön koşuldur. Ek olarak, yeterli verimlere ulaşmak için bant aralığı kabaca 1 - 1,7 eV aralığında olmalıdır (Şekil 2.6). Bu koşulları sağlayan oldukça fazla malzeme vardır. Amorf silikon (a-Si), ince film güneş hücresi teknolojisi için uygun malzemelerden biridir. Özellikleri kristal silikondan önemli ölçüde farklı olan kristal olmayan bir yapı sergiler. Atomların rastgele düzenlenmesinden kaynaklanan sarkan bağları pasifleştirmek için hidrojen eklenir. a-Si'nin absorpsiyon katsayısı ($\alpha > 10^5 \text{ cm}^{-1}$) kristal silikonunkinden çok daha yüksektir ve bant aralığı kristal silikonda 1,1 eV iken amorf silikonda 1,7 eV'ye yükselir. a-Si hücrelerinin performansı esas olarak güneş ışığına maruz kaldığında Staebler-Wronski etkisi (SWE) olarak bilinen bir olaydan muzdariptir [17]. a-Si için, tek bir eklem için %10,2 [18] ile en yüksek verim elde edilmiştir. Organik yarı iletkenler için, bant aralıkları 2,2 eV'den daha büyük olduğu için ışık absorpsiyonu nispeten düşüktür. Organik güneş hücresi cihazları için ışığı yakalamak için ek katmanlar gereklidir.

Alternatif malzemelerin bulunması gerektiğinde sıklıkla izlenen bir yaklaşım, izoelektronik veya çapraz yer değiştirme ilkesidir (Şekil 2.7) [19]. İzoelektronik yer değiştirmeyi takiben, IV (Si) grubunun atomları, ikili bileşikler oluşturmak için sırasıyla grup III ve V (GaAs gibi)

veya II ve VI (CdTe gibi) eşit sayıda katyon ve anyon ile yer değiştirir. Diğer bileşik yarı iletkenler, grup-II elementinin bir yarısının bir grup-I ve bir yarısının bir grup-III elementi ile yer değiştirmesiyle oluşturulabilir. Böyle bir I-III-VI-bileşik yarı iletken için yaygın bir örnek CIS'dir (CuInS_2). CIS'da indiyum'un kısmen galyum ile değiştirilmesi, bakır indiyum galyum selenit oluşturur (CuInGaSe_2). Çeşitli başka yer değiştirmelerde mümkündür, örneğin grup-III'deki elementin yarısının grup-III'deki bir element ile ve yarısının grup IV'teki bir element ile değiştirilmesi. CIGS için In /Ga'nın Zn ve Sn ile ikamesi CZTS'yi oluşturur ($\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$). Ancak, tüm yer değiştiren bileşiklerin güneş hücresi malzemeleri vermediği anlaşılmalıdır; ince film güneş hücresi uygulamalarında sadece diğer malzemelerle bağlantı oluşturan ve ışığa maruz kaldığında fotovoltajik etki gösteren malzemeler kullanılabilir.



Şekil 2.7. Daha yüksek ve daha düşük gruptan elementlerin kademeli olarak yer değiştirmesiyle elde edilen çeşitli olası bileşik yarı iletkenler

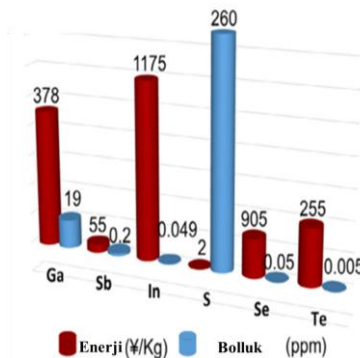
Bugüne kadar sadece CIGS ve CdTe gibi doğrudan bant boşluklu malzemelere dayanan ince film güneş hücreleri seri üretim statüsüne ulaşmıştır. CdTe, yaklaşık 1,45 eV'lik bir doğrudan bant aralığı ve 10^4 cm^{-1} 'in üzerinde büyük absorpsiyon katsayısı ile kimyasal olarak kararlı bir yarı iletken olduğu için ince film güneş hücreleri için en uygun adaylardan biridir [20, 21]. CdTe bazlı güneş hücrelerinin verimliliği 2016 yılında %22,1'e ulaşmıştır. İnce film güneş hücresi için diğer başarılı aday, %21,7'lik rekor verim ile CIGS güneş hücreleridir [22]. Ne yazık ki, bu teknolojilerin her ikisinin de dezavantajları vardır.

Genellikle üretimleri için kullanılan yarı iletken malzemeler ya kadmiyum gibi zehirlidir ya da indiyum ve tellür gibi yer kabuğunda nadirdir.

Antimon selenosülfid ($(Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, $0 < x < 1$), $(Sb_2(S,Se)_3)$) toksik olmayan ve yer kabuğunda bol miktarda bulunan alternatif bir malzemedir. Antimon selenosülfid, ayarlanabilir bant aralığı (1,1-1,8 eV), yüksek emilim katsayısı (görünür bölgede 10^5 cm^{-1}), hava/nem dengesi, toksik olmayan özellikleri ile güneş hücresi uygulamaları için umut verici bir malzemedir [23-25]. Shockley– Queisser limitine göre, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ tabanlı güneş hücreleri, $>30\%$ 'luk bir güç dönüştürme verimliliği (PCE) sağlayabilir [7]. Ek olarak, antimon selenosülfidin taşıyıcı difüzyon uzunluğu yüzlerce nanometre aralığındadır, bu da duyarlılaştırılmış veya düzlemsel heteroeklemlili güneş hücresi konfigürasyonlarının üretilmesini mümkün kılar [26, 27].

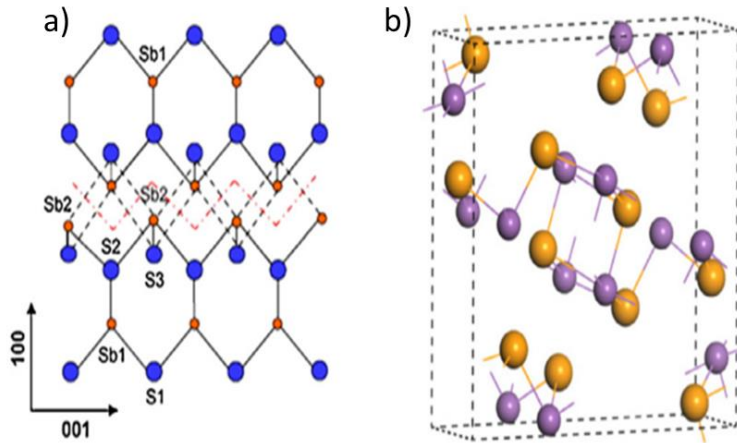
2.6. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmleri

Spesifik olarak, yer kabuğunda Sb, S ve Se'nin temel bulunurlukları sırasıyla 0,2, 260 ve 0,05 ppm'dir. Sb ve S'nin bulunabilirliği, In (0,049 ppm) ve Te'den (0,005 ppm) oldukça yüksektir. Bu, düşük maliyetle büyük ölçekte güneş paneli üretimi için temel oluşturur. Elementlerin bolluğu ve karşılık gelen ilgili fiyatları Şekil 2.8'de özetlenmiştir. Ayrıca, Sb, S ve Se elementlerinin tümü Çin, Amerika ve Avrupa Birliği yetkili makamları tarafından yüksek derecede toksik veya kanserojen maddeler listesine dahil edilmemiştir. Ayrıca, ikili bileşik olduğundan faz oluşumu üzerindeki kontrolleri kolaydır. Ayrıca, Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 'ün erime noktaları sırasıyla 500 ve 608 °C'dir, bu da malzeme sentezi için gerekli sıcaklık gereksiniminin düşük olduğunu gösterir. Aslında, önceki araştırmalar, $Sb_2(S,Se)_3$ oluşumunun 300 °C ila 400 °C'de elde edilebileceğini göstermektedir [28, 29].



Şekil 2.8. Ga, Sb, In, S, Se ve Te'nin fiyatı ve toprak bolluğu [30]

Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 hemen hemen eşbiçimlidir; ortorombik kristal yapıda kristalleşirler (Pnma (62) uzay grubu) (Şekil 2.9 ve Çizelge 2.1) [31, 32]. Sb_2S_3 , c eksenı boyunca iki sonsuz şeritten $(Sb_4S_6)_n$ oluşur. Bu şeritler c eksenı yönünde zayıf bir şekilde bağlandırlar. Ayrıca, c eksenı yönündeki şeritler arasındaki en kısa atomlar arası mesafeler, şerit yönündekilerden yaklaşık 1,5 kat daha büyüktür. Sonuç olarak, (010) düzleminden ayrılma daha kolaydır (Şekil 9a) [33]. Sb_2Se_3 'e gelince (Şekil 9b), $(Sb_4Se_6)_n$ şeritleri, güçlü kovalent Sb–Se bağları yoluyla [001] yönü boyunca istiflenirken, [100] ve [010] yönlerinde $(Sb_4Se_6)_n$ şeritleri van der Waals kuvvetleri tarafından bir arada tutulur [8]. Bu tür bir zincir yapısı, elektriksel iletkenlikte anizotropiye yol açar. Materyal sentezinde, Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 'ün anizotropik doğası, onları nanorod ve nanoribbon gibi 1D nanoyapılar oluşturma eğiliminde kılar [33-35]. Güneş pili uygulaması için, tercihli hizalama ile kristal yapının mühendisliği, yük taşıma özelliğinde kritik bir rol oynar ve buna karşılık nihai fotovoltaj performansı belirler.



Şekil 2.9. a) [010] yönü boyunca görüntülenen Sb_2S_3 'ün kristal yapısı. Sb–S kovalent bağları düz çizgilerle ve zayıf van der Waals bağları siyah kesikli çizgilerle gösterilir. b) Sb_2Se_3 'ün kristal yapısı, mor toplar antimonu ve sarı toplar seleniyumu temsil eder [30]

Çizelge 2.1. Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 yarıiletken bileşiklerinin kafes parametreleri [36]

Yarı iletken	a (nm)	b (nm)	c (nm)
Sb_2S_3	1,12	1,13	0,38
Sb_2Se_3	1,16	1,18	0,40

Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 bileşiğinin ilgi çeken ve güneş hücrelerinin modellenmesi için yaygın olarak kullanılan ölçülen özelliklerinden bazıları Çizelge 2.2'de gösterilmektedir.

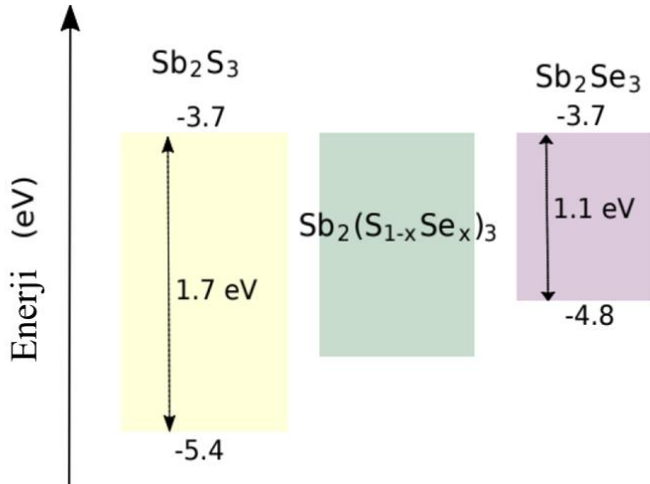
Çizelge 2.2. Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 yarıiletkenleri için ölçülen bazı fiziksel özellikler ve güneş hücrelerine uygulamaları [36]

Özellikler	Sb_2S_3	Sb_2Se_3
Seri direnç $/(Ω \cdot cm^2)$	50,9	21,1
Şönt direnci $/(Ω \cdot cm^2)$	103,9	54,0
Soğurucu azınlık taşıyıcı ömrü/ns	6,77	67
Soğurucu azınlık taşıyıcı hareketliliği $/(cm^2/V \cdot s)$	10,0	16,9
Soğurucu alıcı konsantrasyonu $/(cm^{-3})$	10^{12}	10^{15}
Bağıl dielektrik geçirgenlik	8,85	18,0
Kırılma indisi	3,4	4,4

2.7. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmlerinin Optoelektronik Özellikleri

Termoelektrik güç ölçümüne göre, Sb_2S_3 n-tipi iletkenlik gösterirken, Sb_2Se_3 p-tipi iletkenlik gösterir [37]. Sb_2S_3 filmleri için tuzak (trap) yoğunluğu, birlikte buharlaştırma tekniğiyle üretilen malzeme için $N_t = 1,69-2,2 \times 10^{16} cm^{-3}$ ve hızlı buharlaştırma tekniğiyle üretilen malzeme için $N_t = 2,03-3,46 \times 10^{16} cm^{-3}$ 'tür [38]. Kimyasal banyo tekniğiyle (CBD) üretilen Sb_2S_3 filmlerinde öz direnç $5,3 \times 10^6 Ω cm$, Hall hareketliliği $9,8 cm^2 V^{-1}s^{-1}$ ve taşıyıcı konsantrasyonu $1,2 \times 10^{12} cm^{-3}$ 'tür. Bu fiziksel parametreler, farklı üretim yöntemlerine göre biraz değişir. Daha da önemlisi, Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 'ün her ikisi de morötesi ve görünür aralıkta $\sim 10^5 cm^{-1}$ emilim katsayısına sahiptir, bu da birkaç yüz nanometre kalınlığındaki filmin (örn. $\sim 500 nm$) cihazlarda yeterli miktarda ışık (örn. $\sim \%90$) toplayabildiğini gösterir.

Yakın zamanda yapılan bir çalışma, Sb_2S_3 'teki elektron difüzyon uzunluğunun 290-900 nm arasında olduğunu göstermiştir. Bu uzunluk, yüzlerce nanometrelik film kalınlığı yeterli ışık hasadı elde edebildiği için düzlemsel heteroeklem güneş hücrelerinin üretimi için yeterlidir. Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 'ün bant boşlukları sırasıyla $\sim 1,7$ ve $\sim 1,1 eV$ 'dir. $Sb_2(S,Se)_3$ 'teki sülfür ve selenyum, Shockley–Queisser teorisi tarafından öngörülen uygun bant aralığı gereksinimine düşen, bant aralığını 1,1–1,7 eV (Şekil 2.10) arasında ayarlanabilir kılan homojen bir alaşım oluşturabilir. Prensip olarak, $Sb_2(S,Se)_3$ 'e dayalı güneş hücrelerinde verimlilik $\sim \%32$ 'ye ulaşabilir [7, 26].



Şekil 2.10. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ tabanlı güneş hücreleri için bant yapı şeması [36]

2.8. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ Ince Filmler ve Güneş Hücrelerinin Sentez Teknikleri

Güneş hücresi cihazları için Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 bileşiklerinin sentezi için esas olarak kimyasal banyo biriktirme (CBD) [39, 40] termal ve hızlı termal buharlaştırma [27, 41], döndürme kaplama [42, 43], buhar taşıma biriktirme [43, 44] ve mıknatıssal saçtırma [44, 45] teknikleri kullanılmaktadır. Bu bileşikler kendi ilginç özelliklerine sahip olsalar da, daha önce belirtildiği gibi $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ bileşiği güneş hücreleri uygulamasında daha büyük bir potansiyele sahiptir. Bu nedenle, son yıllarda $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ soğurucu malzemeyi sentezlemek ve ortaya çıkan cihazın verimliliğini optimize etmek için büyük çabalar sarf edilmiştir.

Sb_2S_3 , geniş bant aralığına sahip olduğundan yüksek V_{OC} üretebilir. Öte yandan, geniş bant aralığı nedeniyle ışık hasat verimliliği sınırlıdır. Sb_2Se_3 , $\sim 1,1$ eV'lik daha küçük bant aralığına sahiptir ve daha uzun dalga boyuna doğru yüksek fotoakım üretimi imkanı sunar. Ancak, V_{OC} kaybı önemlidir. İki malzemenin avantajlarından yararlanarak verimli güneş enerjisi dönüşümü sağlanabilir. Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 izomorf olduğundan, Sb_2S_3 'teki S atomu, alaşımlı $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ oluşturmak için geniş bir atomik oranda Se atomu ile değiştirilebilir. Buna göre, ayarlanabilir bir bant aralığı elde edilebilir. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ alaşımlı malzemelerin sentezi ve karakterizasyonu için çok çaba sarf edilmiştir. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ ince filmlerin sentezine ilişkin ilk raporlardan biri El-Sayad ve diğerleri (2008) tarafından bildirilmiştir [46]. Bu çalışmada, termal buharlaştırma yoluyla $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ ince filmler biriktirilmiştir. $x = 0; 1; 2$ ve 3 değerlerinde $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ ince filmleri başarıyla üretilmiştir. Ölçümlerde, $E_g(x) = 0,02x^2 + 0,137x + 1,292$ eV ilişkisini takiben, Se konsantrasyonuna göre filmdeki

sülfür içeriğinin artmasıyla bant aralığının neredeyse kuadratik olarak arttığını bulmuşlardır. Bildiğimiz kadarıyla, büyük ölçekte $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ materyali üreten ilk rapor Deng ve diğerleri (2009) tarafından sunulmuştur [47]. Kolloidal sentetik bir teknik kullanarak ilk kez $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ nanotüpleri sentezlemişlerdir. El-Sayad ve diğerleri'nin (2008) bulgularına benzer şekilde, bileşiğin bant aralığı ile sülfür/selenyum bileşim oranı arasında kuadratik bir ilişki bulmuşlardır [46]. Bant aralığının 1,18 eV'den (Sb_2Se_3 durumu) 1,63 eV'ye (Sb_2S_3 durumu) artmasına neden olan değişim $E_g(x) = 0,0344x^2 + 0,0481x + 1,18$ eV denklemi ile ifade edilmiştir. Kafes sabitlerinin sülfür konsantrasyonunun bir fonksiyonu olarak lineer olarak değiştiğini gösterilmiştir [9, 48]. Bu çalışmada fotovoltaiik uygulamalar için polikristal $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ filmleri TiO_2 altlık üzerine döndürülerek kaplanmış Sb-Se-S-hidrazin çözeltilerinin yardımıyla üretilmiştir. $x = 0,14; 0,33; 0,51; 0,70; 0,85; 0,96$ ve $0,99$ kompozisyonları ile filmler oluşturup karakterize edilmiştir. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ filmlerindeki Se konsantrasyonu $0 \leq x \leq 1$ aralığında değiştirilirken, $E_g(x) = 0,118x^2 - 0,662x + 1,621$ eV ilişkisini izleyen bant aralığına ikinci dereceden bir bağımlılık vardır. Bu, lineer olmayan bağımlılığın, bant yapısını değiştirebilen kafes parametrelerindeki varyasyona veya bileşiğin atomlarının farklı elektronegatifliğinden dolayı olabileceğini göstermişlerdir. McCarthy ve diğerleri (2015) 1,2 ila 1,6 eV arasında değişen doğrudan bant aralığına sahip $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ alaşımlarının, tiyol-amin çözücü karışımından oluşan basit bir çözeltiden oluşturulabileceğini bildirmiştir [48]. $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ 'ün sentez özellikleri üzerine yapılan bu çalışmalar, güneş hücresi cihaz çalışması için bir zemin oluşturmaktadır.

Pérez-Martínez ve diğerleri (2016) şeffaf iletken oksit güneş hücreleri (FTO)/CdS/ $Sb_2S_xSe_{x-3}$ /C-Ag hazırlamak için kimyasal banyo biriktirme ve termal buharlaştırmaya dayalı basit bir dört aşamalı prosedür bildirmiştir [49]. Farklı sülfid-selenid bileşimleri ile ince filmler üretilip, S/Se oranları yaklaşık 1 ($Sb_2S_{1.5}Se_{1.5}$) olduğunda %3,6'lık en iyi dönüşüm veriminin elde edildiğini bildirmişlerdir. Son zamanlarda, Wang ve diğerleri (2018) tarafından CBD ve post-selenizasyon yöntemi ile karbon elektrot bazlı FTO/CdS/ $Sb_2(S,Se)_3$ /karbon cihazlarının sentezlenmesi için bir çaba gösterilmiştir [50]. Elde edilen maksimum verimler nispeten düşüktür (%2,64). Yang et al. hızlı termal buharlaştırma (RTE) ile kristal $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ yarı iletken emici malzeme üretmiştir [51]. ITO/CdS/ $Sb_2(Se_{1-x},S_x)_3$ /Au cihazından elde edilen maksimum dönüşüm verimliliği, $Sb_2(Se_{1-x},S_x)_3$ soğurucu katmanında sülfür için 0,2 ve selenyum için 0,8'lik bir bileşim ile %5,79'du. Yakın zamanda Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 karışık toz kaynağı ve çift tampon katman (ZnO/CdS) $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ güneş hücreleri RTE yöntemiyle üretilmiştir [52].

Selenyum kademeli $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ 'e dayalı düzlemsel heteroeklem güneş hücrelerinin hazırlanması Zahng ve diğerleri (2017) tarafından bildirilmiştir [53]. Se çözeltilisinin Sb_2S_3 film üzerine döndürülerek kaplandığı bir teknikle selenyum dereceli filmi elde edilmiştir. Çözelti daha sonra düşük sıcaklıkta tavlama ile buharlaştırılmış ve son olarak termal tavlama ile kademeli $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ ince filmleri elde edilmiştir. Yüzeye yakın yerlerde daha yüksek Se konsantrasyonuna sahip $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ filmleri elde edilmiştir. Performans testleri, daha fazla S içeren filmlerin yüksek voltaj çıkışına sahip olduğunu, spektral tepkinin daha fazla Se konsantrasyonu ile daha uzun dalga boylarına ulaşabildiğini ve böylece %5,71'lik bir dönüşüm verimliliğine ulaşmalarını sağladığını göstermiştir.

Jaramillo-Quintero ve diğerleri (2018) c-CdS ve c-TiO₂ tampon katmanları ile cd- TiO₂/c-CdS kombinasyonunun çok katmanlı ince film güneş hücrelerinde emici malzeme $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ile sahip olduğu etkiyi değerlendirmiştir [54]. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ termal vakum buharlaştırma yoluyla tampon katmanların üzerinde biriktirilmiştir. FTO/c-TiO₂/c-CdS/ $Sb_2(S_{0.47}Se_{0.53})_3$ /C/Ag yapısına sahip güneş hücresinde yaklaşık %5,47'lik bir maksimum dönüşüm verimine ulaşılabilirliğini göstermişlerdir.

Mevcut deneysel ölçümleri Se/(S+Se) bileşim oranının değişimi yoluyla ~%3,6-%10'a işaret etse de, güneş hücrelerinin $Sb_2(S_{1-x},Se_x)_3$ 'e dayalı yeni bir teorik modellemesi, % 28'e kadar daha yüksek verimlerin elde edilebileceğini göstermektedir [55].

3. DENEYSEL

3.1. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmlerin Üretimi

Uygun soğurucu malzeme üretimi, yüksek verimli güneş hücreleri elde etmek için çok önemlidir, çünkü bu güneş hücresinde kullanılan malzemelerin morfolojik, yapısal, elektriksel ve kusur özelliklerini etkiler. Bu bağlamda, iyi özelliklere sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin üretimi için hem buhar hem de çözelti bazlı biriktirme yöntemleri oluşturulmuştur [23, 48, 54]. Tipik olarak, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmler, S, Se ve Sb öncü bileşenlerinin uygun bir çözücü içinde çözülmesi şartıyla bir döndürmeli kaplama yöntemi kullanılarak üretilir [9, 56]. Bununla birlikte, bu tek aşamalı yöntemle üretilen filmler, filmlerde oluşan boşluklar ile zayıf morfolojiden muzdariptir, bu da yük transferinin direncini ve taşıyıcıların yeniden birleşme olasılığını artırır. Sonuç olarak, üretilen güneş hücresinin verimi yaklaşık %7'dir [57]. Büyütülmüş Sb_2S_3 ince filmlerin selenizasyonuna dayanan iki aşamalı yöntem ise, homojen yüzey morfolojisi üretebilir [53, 58]. İki aşamalı yöntemle üretilen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ cihazlarının %7,82 verimliliğe sahip olduğu gösterilmiştir [59]. Yukarıda bahsedilen çalışmalarda [53, 58, 59], Sb_2S_3 filmleri yaş kimyasal yöntemlerle yani kimyasal banyo biriktirme (CBD) ve hidrotermal yöntem (HD) ile sentezlenmiştir. Bu tür üretim yöntemleri ile çok fazla kimyasal atık oluşmaktadır. Çevre kirliliğini önlemek için $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin sentezlenmesi için doğa dostu ve basit iki aşamalı bir süreç geliştirmek istenmektedir. İnce filmlerin sülfürlenmesi için sülfür buharı veya H_2S gazı ortamı gereklidir. Toksik H_2S gazıyla karşılaştırıldığında, sülfürleme için elementel kükürt kullanmak daha güvenli bir seçimdir. Sülfür genellikle fırının ayrı bir bölgesinde buharlaştırılır sülfür içeren bir ortam üretmek için sülfür buharı öncü filmin üzerine yönlendirilir. Bu aynı zamanda sülfürün havaya salınmasında sebep olur. Sülfür tozu ve ince filmi bir kuvars ampulün içine yerleştirmek, vakum altında kapamak ve ardından ısı işlem uygulamak uygun bir yöntemdir. Bu sayede sülfürizasyon sırasında açığa çıkan zehirli gazların havaya yayılması engellenir.

Bu çalışmada $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri PV uygulamaları için doğa dostu ve basit iki aşamalı bir yöntemle üretilmiştir:

1. Miknatıssal saçtırma yöntemi ile Sb_2Se_3 ince filmlerinin cam alttaş üzerinde büyütülmesi,

2. Elde edilen Sb_2Se_3 ince filmlerinin ısı işlem aracılığıyla sülfürleme işlemi.

İki aşamalı prosesler, büyük ölçekli modül üretimi için uygundur (CIGS'de olduğu gibi) ve yüksek hücre verimliliği elde etmek için yüksek potansiyele sahiptir. Bu bölümde, tüm deneysel işlemler adım adım anlatılacaktır.

3.1.1. Sb_2Se_3 ince filmlerinin büyütülmesi

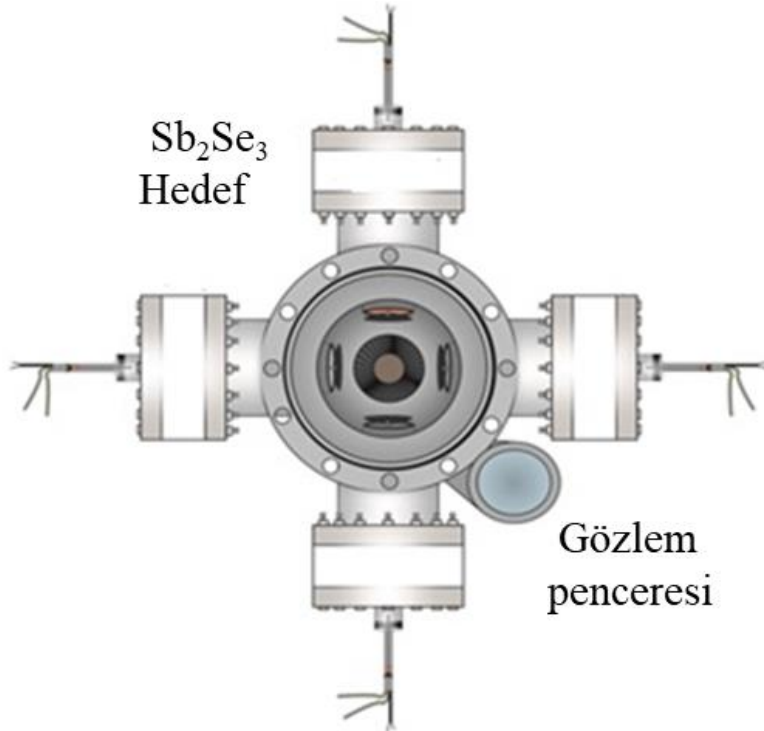
Bu tezde, Sb_2Se_3 ince filmleri miknatıssal saçtırma tekniği kullanılarak üretilmiştir. Miknatıssal saçtırma tekniği, altaşlara ince filmler biriktirmek için yaygın olarak kullanılan bir tür fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemidir. Bu teknik, üretilen filmlerde yüksek homojenlik, altaşlara iyi tutunma, geniş alanlara biriktirme olanağı, geniş erime noktaları yelpazesine sahip hedef ve altaş seçme olanağı, yüksek biriktirme oranı ve film kalınlığını kolaylıkla kontrol edebilme olanağı sağlar.

Saçtırma ile kaplama yöntemi, belki de en yaygın kullanılan fiziksel buhar biriktirme yöntemi haline gelmiştir. Katı bir yüzey, hızlandırılmış iyonlar gibi enerjik parçacıklarla bombardıman edildiğinde, yüzey atomları ile enerjili parçacıklar arasındaki çarpışmalar nedeniyle katıların yüzey atomları geriye doğru saçılır. Bu atomlar daha sonra atomik seviyede bir altaşa bağlanır ve ince bir film oluşturur. Bu fenomene saçtırma denir. İyon demeti, diyot ve miknatıssal saçtırma dahil olmak üzere çeşitli saçtırma prosesleri mevcuttur. Miknatıssal saçtırma ile diğer saçtırma yöntemleri arasındaki temel fark, hedefi bombardımana tutarken argon atomlarına enerji vermek için saçtırma hedefinin etrafına manyetik alan uygulanmasıdır. Manyetik alanın kullanılması, hedefin etrafında oluşturulan manyetik alanda elektronların yakalanmasına yol açar ve plazmayı artırır. Bu, Argon atomlarının iyonlaşmasını ve bombardıman oranını artırması neticesinde biriktirme oranının artmasına sebep olur.

Deneyslerimizde kullanılan miknatıssal saçtırma sistemi, Şekil 3.1'de gösterilen yüksek vakumlu bir sistemdir. Bu sistem su soğutma kanallına, 4 saçtırma kafasına, gaz girişi ve güç bağlantılarına sahiptir. Yüksek vakum bölgesine ($8,0 \times 10^{-6}$ Torr'un altı) ulaşmak için kaba bir pompa ve bir turbo moleküler pompa (TMP) kullanılmaktadır. Sistemin baz basıncını ölçmek için bir termokupl ve bir soğuk katot ölçer kullanılmaktadır. Baz basınca ulaşıldıktan sonra, bir kütle akış kontrolörü kullanılarak odaya Argon gazı (safılık %99,99)

gönderilmektedir. DC voltajı, odacık içinde plazma üretmek ve sürdürmek için kullanılmaktadır. Saçtırma sırasında vakum odacığının basıncını ölçmek için Baratron kullanılmaktadır.

SLG üzerine biriktirilen 408 nm kalınlığındaki Sb_2Se_3 ince fimlerinin, mıknatıssal saçtırma tekniği kullanılarak elde edilmesinden önce kullanılan mikroskop camları, sırasıyla aseton, methanol ve de-iyonize su ile ultrasonik olarak temizlenip, basınçlı nitrojen gazı ile kurutulmuştur. Temizleme aşamasından sonra, SLG sisteme yüklenmiş ve odacık $4,5 \times 10^{-6}$ Torr'luk bir baz basıncına getirilmiştir. Saçtırma gazı olarak 30 sccm Ar kullanılmış ve kaplama 20 W'ta gerçekleştirilmiştir. Odacık argon ile $1,2 \times 10^{-3}$ Torr'luk bir basınca getirildikten sonra, Sb_2Se_3 hedefinin yüzeyindeki kontaminasyonu gidermek için 5 dakika süreyle ön saçtırma yapılmıştır. Bu işlemde mıknatıssal saçtırma kafasının kapağı 5 dakika süreyle kapatılmıştır. Daha sonra kapak açılmış ve SLG üzerine 408 nm Sb_2Se_3 filminin kaplanması 10 dakika devam etmiştir. Kaplama parametreleri Çizelge 3.1'de gösterilmiştir. Tüm deneyler için hedef yüzeyi alttaş mesafesi 8 cm olarak sabitlenmiştir. Kaplama adımlarından sonra, alttaş tutucuyu odacıktan çıkarmak için odacığın basıncı atmosfer basıncına getirilmiştir.



Şekil 3.1. Çok hedefli DC mıknatıssal saçtırma sisteminin şematik üstten görünümü

Çizelge 3.1. Sb₂Se₃ kaplama parametreleri

Saçtırma Gücü	20 W
Gaz Akışı	30 sccm
Kaplama süresi	10 dk
Baz Basıncı	1,2 x 10 ⁻³ Torr
Hedef-Altılık Mesafesi	8 cm

İstenen bileşime ve iyi yapışma özelliklerine sahip kaplamayı elde etmek için, uygun Ar basıncı ve hedefin saçtırma gücü seçilerek biriktirme işlemi optimize edilmiştir. Saçtırma gücü ve kaplama süresi, 408 nm kalınlığında bir Sb₂Se₃ elde etmek için ayarlanmıştır.

Işık absorpsiyonunu optimize etmek için Sb₂Se₃ filminin kalınlığı belirli bir aralıkta olmalıdır. Çok ince soğurucu katman, gelen tüm radyasyonu emmez, bu nedenle Sb₂Se₃ güneş hücresinin aktif alanında elektron-boşluk çiftlerinin oluşumu azalır. Soğurucu tabaka kalınlığı arttıkça, daha fazla sayıda taşıyıcı üretirek daha fazla foton emilir. Bu daha yüksek verimliliğe yol açar. Ancak, soğurucu tabaka kalınlığındaki artışla daha fazla foton soğurulduğundan, sonlu taşıyıcı difüzyon uzunluğu nedeniyle rekombinasyon artar. Ayrıca kalın emici tabakalar kullanımda malzeme israfına neden olur. 400 nm civarında bir film kalınlığı, 10⁵ cm⁻¹'den daha büyük bir absorpsiyon katsayısına sahip Sb₂Se₃ emici tabaka için gelen radyasyonun çoğunu emmek için yeterlidir [60].

3.1.2. Sb₂Se₃ ince filmlerin sülfürlenmesi

Çalışmanın ikinci aşaması olan sülfürleme işlemi ile saçtırma sisteminde büyütülmüş olan Sb₂Se₃ tabakasının, uygun şartlarda sülfürlenmesiyle güneş hücrelerinde kullanımı olan Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmi elde edilmiştir. Literatürde Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ yarıiletken bileşiği üzerine gerçekleştirilen çalışmalarda, Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ bileşiğinin üretimi için genel olarak yaş kimyasal yöntemler kullanılmaktadır [9]. Bu tek aşamalı yöntemle üretilen filmler, filmlerde oluşan boşluklar ile zayıf morfolojiden muzdariptir. Ayrıca, bu şekilde bir üretim yöntemiyle çok fazla kimyasal atık ortaya çıkmaktadır. Çevre kirliliğini önlemek için Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmlerin sentezlenmesi için doğa dostu ve basit iki aşamalı bir süreç geliştirmek istenmektedir. İki aşamalı yöntemde Sb₂Se₃ ince filmlerin sülfürlenmesi için sülfür buharı veya H₂S gazı ortamı gereklidir. Sülfürleme işlemi genellikle H₂S atmosferi altında gerçekleştirilmektedir. H₂S gazı pahalıdır, zehirlidir ve rahatsız edici kokulara neden

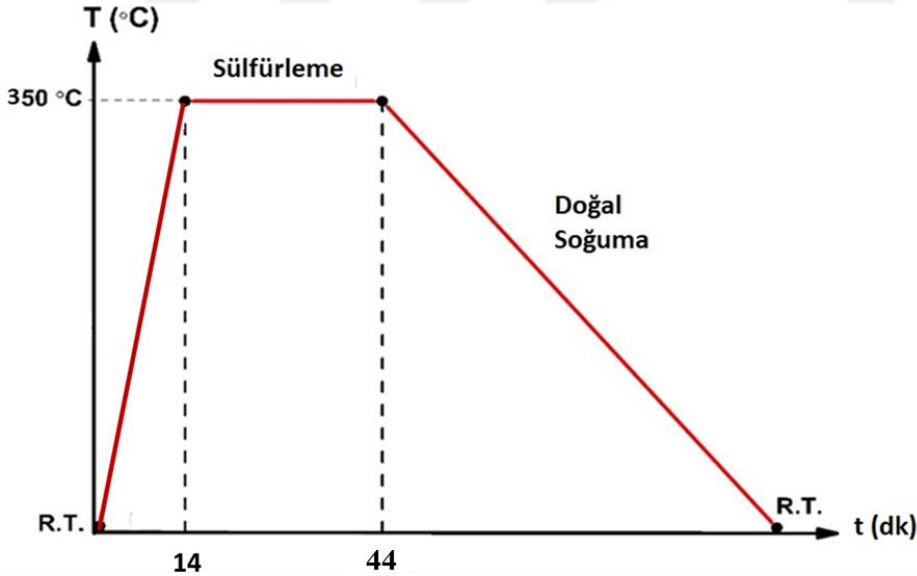
olmaktadır [10]. Bu sebeple sülfürleme işlemi sülfür tozu kullanılarak gerçekleştirilebilir. Bu yöntemle, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ soğurucu tabakasını sentezlemek için Sb_2Se_3 ince filmlerinin sülfürizasyonu Ar atmosferi altında tüp fırında gerçekleştirilebilir. Bu şekilde bir sülfürlemeyle istenilen kompozisyonda $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmleri elde edebilmek için çok fazla sulfur tozuna ve ayrıca sulfur buharını öncü filmin üzerine iletme amacıyla Ar gazına ihtiyaç duyulmaktadır. Sülfür buharı H_2S kadar olmasa da zehirlidir. Toksik bir element içeren malzemelerin, çok farklı erime sıcaklığına sahip elementlerin reaksiyonu ile elde edilen malzemelerin, O_2 ortamında parlama yapabilecek elemente sahip olan malzemelerin üretimleri gibi sentez reaksiyonları için kuartz cam içerisine malzemelerin yerleştirilerek vakum altında kapatılması ve daha sonra ısı işlem uygulanması uygun bir yöntemdir. Çalışmamızda kullandığımız bu yöntem sayesinde toksik olan malzemelerden korunulur, düşük erime sıcaklığına sahip olan malzemenin kuartz cam içerisinde buhar basıncı oluşturması sağlanarak yapıdan kısa sürede uzaklaşması engellenir. Böylelikle, sülfürleme aşamasında açığa çıkan zehirli gazların havaya yayılması engellenir. Toksik gaz yayılımının engellenerek doğa dostu bir üretim yönteminin kullanılacak olmasının yanı sıra, sülfür tozunun miktarı azaltılmış olacağından ve Ar gazı ihtiyacı ortadan kalkacağından üretim maliyetinin azaltılması da amaçlanmaktadır.

Çalışmamızın ikinci aşamasında, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri elde etmek için mıknatıssal saçırma tekniği kullanılarak üretilen Sb_2Se_3 ince filmleri kuvars ampulde sülfürleme işlemine tabi tutulmuştur. Sülfürleme işlemi elementlerin erime noktaları dikkate alınarak belirlenen uygun sıcaklık ve tavlama süresinde gerçekleştirilmiştir. Bir kuvars ampulün bir tarafına sülfür tozu döküldükten sonra, kuvars ampulün ortasında O_2 alevi kullanılarak boyunlama yapılmıştır. Daha sonra kuvars ampulün diğer tarafına Sb_2Se_3 ince film kaplı SLG yerleştirilmiştir. Farklı S/S+Se oranlarına sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmleri elde etmek için S tozu miktarı 1-4 mg arasında değiştirilmiştir. Kullanılan kuvars ampulün hacmi ≈ 16 ml olup, iç çapı 1 cm ve uzunluğu 20 cm'dir. Ampul, kaba pompa kullanılarak $\approx 10^{-2}$ Torr seviyesine vakuma alınıp O_2 alevi kullanılarak kapatma işlemi yapılmıştır. İçerisinde sülfür ve Sb_2Se_3 bulunan kapatılmış kuvars ampulün resmi Resim 3.2'de görülmektedir.

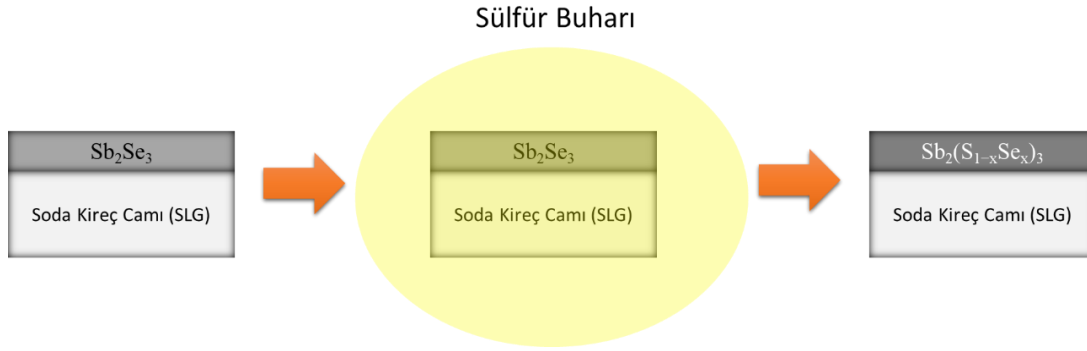


Resim 3.1. İçerisinde sülfür ve Sb_2Se_3 bulunan kapatılmış kuvars ampulün resmi

O_2 alevi kullanılarak kapatma işlemi yapıldıktan sonra sızdırmaz kuvars ampul fırına yerleştirilmiştir. Sonrasında bu ampuller Şekil 3.2’te görülen sıcaklık profili ile küp fırında tavlama işlemi 350 °C’de 30 dakika boyunca gerçekleştirilmiştir. S’nin düşük buharlaşma sıcaklığından dolayı ısı işlem sırasında kuvars ampulde yoğun bir sülfür buharı oluşmuş ve Sb_2Se_3 ince filmleri sülfür ile reaksiyona girerek $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerini oluşturmuştur. Sb_2Se_3 ince filmleri sülfürleşmesinin şematik gösterimi Şekil 3.3’te görülmektedir. Son olarak, ampul doğal bir şekilde oda sıcaklığına soğutulup ve fırından çıkarılmıştır. Çalışmamızda, sülfürizasyon sırasında kullanılan sülfür miktarı değiştirilerek farklı S/Se+S oranlarına sahip $Sb_2(S,Se)_3$ soğurucu katmanları üretilmiştir (Çizelge 3.2).



Şekil 3.2. Sülfürizasyonun sıcaklık profili



Şekil 3.3. Sb_2Se_3 ince filmleri sülfürlenmesinin şematik gösterimi

Çizelge 3.2. Sb_2Se_3 ince filmleri sülfürleme parametreleri

	Sülfür (mg)	Sülfürleme Sıcaklığı (°C)	Sülfürleme Süresi (dk)	x [S/(Se+S)]
Örnek 1	0	350	30	0,00
Örnek 2	1	350	30	0,12
Örnek 3	2	350	30	0,35
Örnek 4	3	350	30	0,48
Örnek 5	4	350	30	0,86

3.2. Kademeli Bileşime Sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Film Üretimi

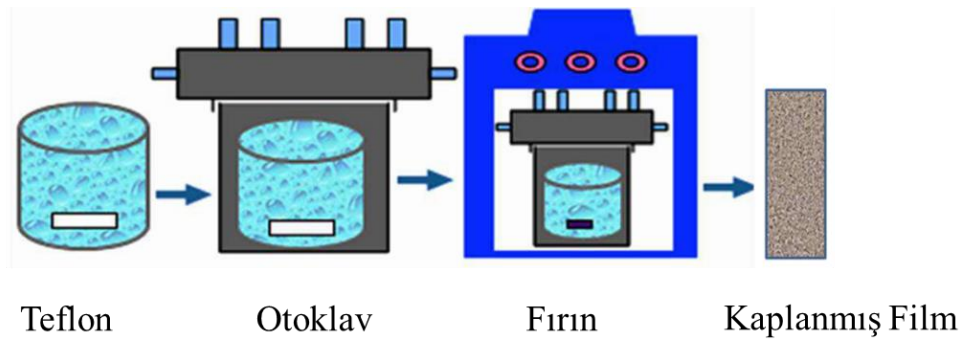
Güneş hücrelerinden yüksek verimlilik elde etmek için temel kriterlerden biri, aynı anda yüksek açık devre gerilimi (V_{OC}) ve kısa devre akımı (I_{SC}) elde etmektir. Daha önce bahsedildiği gibi, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ soğurucu katmanının S/S+Se (x) oranı değiştirilerek, I_{SC} veya V_{OC} değerleri iyileştirilebilir. Bu açıdan detaylı optimizasyon ile maksimum verimlilik elde edilebilir [7]. Ancak, bant aralığının azalması I_{SC} 'deki artış ve V_{OC} 'de azalmayla sonuçlanabilir. Ya da bant aralığının artması I_{SC} 'deki azalma ve V_{OC} 'de artmayla sonuçlanabilir. Buda ulaşılabilir maksimum verimlilik değerlerini sınırlandırabilir. Kademeli bant yapısına sahip güneş hücreleri, I_{SC} ve V_{OC} arasındaki bu ikilemi önleyerek spektral tepkiyi ve açık devre voltajını aynı anda iyileştirebilir [61-63]. Bu çalışmada, kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri üretmek aşağıda gösterildiği gibi için kolay ve etkili bir yöntem sunulmuştur.

Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi üretmek için ilk olarak Sb_2Se_3 filmi bölüm 3.1.1'de açıklandığı gibi (DC) miknatıssal saçtırma tekniği ile soda kireç camı (SLG) altlıkların üzerine büyütülmüştür. İkinci olarak, Sb_2Se_3 üzerine Sb_2S_3 ince filmleri üretmek için hidrotermal biriktirme yöntemine başvurulmuştur. Hidrotermal yöntem, kapalı sistemde

sulu çözelti içerisindeki maddelerin 1 atm den yüksek basınç ve 100 °C den yüksek sıcaklıkta kristallendirilme işlemine denir. Farklı bir tabirle hidrotermal sentez yöntemi, yüksek basınç altında ve yüksek sıcaklıkta su içerisindeki mineralin çözünürlüğüne bağlı olarak kristal sentezleme yöntemidir. Hidrotermal koşullar altında, su kimyasal bir bileşen olarak hareket edebilir ve reaksiyonlara girebilir. Ayrıyeten çözücü sadece bir mineralleştirme maddesi değil aynı anda bir basınç ortamıdır. Hidrotermal yöntem, reaksiyon sıcaklığının 200 °C' nin altında olması sebebiyle mükemmel kristal kalitesine sahip nano materyallerin sentezi için paha biçilmez bir yöntemdir. Çözelti içerisinde yapılan bu doğrudan sentez yöntemi, safsızlıklar olmadan oldukça yüksek kaliteli ürün meydana gelmesi sağlanmaktadır. Hidrotermal yöntemde sentez parametrelerini değiştirerek partikül boyutunu ve morfolojisini kontrol etmek basittir. Malzemenin istenilen kristal fazda sentezlenmesine olanak sağlayan elverişli bir metottür. Bugüne kadar hidrotermal yönteminin nanotel, nanoçubuk, nanoçiçek, nanoküre, nanoyaprak, nanotüp gibi çeşitli nanoyapıların sentezinde başarılı bir şekilde uygulandığı görülmüştür. Hidrotermal yöntemi, altlık üzerinde farklı kristalleşme şekli ve boyutuna sahip ince filmlerin oluşturulması içinde etkin bir yöntemdir. Hidrotermal yönteminin avantajlarını şu şekilde açıklayabiliriz:

- İyi homojenlik sağlanır.
- Üretim için düşük sıcaklıklar yeterlidir.
- Enerji tasarrufu sağlanmaktadır ve ucuzdur.
- Yöntemin kimyasal yönü kontrol edilebilir.
- Nano boyutta yeni malzemeler ve özellikler elde etmek mümkündür.

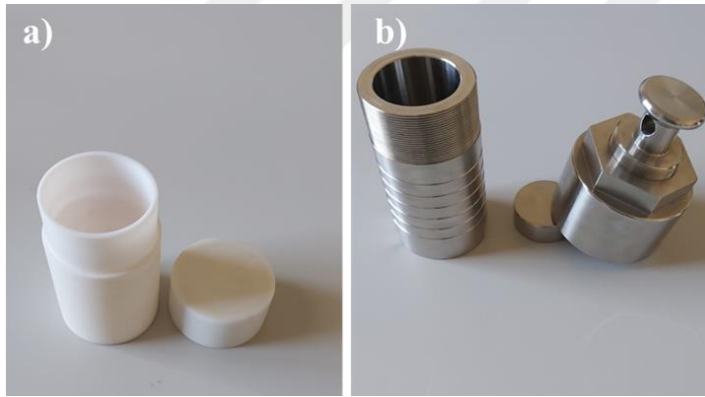
Hidrotermal yöntemi ile ince film üretiminin şematığı Şekil 3.4'de gösterilmiştir.



Şekil 3.4. Hidrotermal yöntemi ile ince film üretiminin şematik gösterimi [64]

Hidrotermal sentez, aşındırıcı çözünen veya bileşik kullanılarak gerçekleştirilir. Hidrotermal

sentezde teflon kullanılmaktadır. Teflon, reaksiyona girmeyen politetrafloroetilenlen üretilmektedir. Teflon, otoklav içinde boşluk bırakmadan otoklav içerisine yerleştirilir çünkü sıcaklık arttıkça Teflon genişleyebilir. Oluşan iç basınç, sıcaklık ve otoklava eklenen çözelti miktarı ile kontrol edilir. Teflon malzemenin en büyük dezavantajı 300 °C'nin üzerinde kullanılamamasıdır. 300 °C'nin üzerinde ayrışabilir ve bu da çözeltinin pH'ında değişikliğe neden olur. Hidrotermal koşullar altında kristalizasyon oluşumu, otoklav adı verilen bir reaksiyon kabı gerektirir. Sentez için farklı aşındırıcı kimyasallar kullanılır ve reaksiyon yüksek sıcaklık ve basınç altında gerçekleşebilir. Kullanılan otoklav malzemelerinin seçimi bu koşulları sağlamalıdır [65]. Otoklavın farklı hacimleri piyasada laboratuvar ölçeği hazırlama için birkaç mililitreden endüstriyel sentez için binlerce litreye kadar mevcuttur. Otoklav üretimi için farklı yüksek mukavemetli alaşımlar kullanılır. Paslanmaz çelik, demir, Nikel, Kobalt bazlı süper alaşımlar ve farklı titanyum alaşımları da kullanılmaktadır. Otoklavın içinde yüksek basınç olduğundan otoklav sıkıca kapatılmalıdır. Resim 3.2'de kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi üretmek için kullanılan teflon ve paslanmaz çelik otoklavın resimleri görülmektedir.

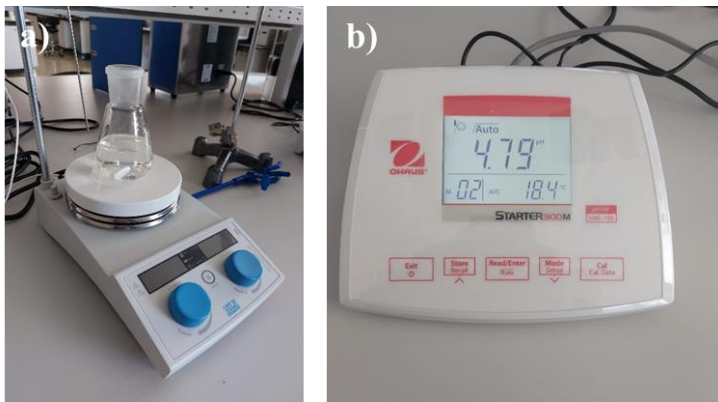


Resim 3.2. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi üretmek için kullanılan a) teflon ve b) otoklavın resimleri

Çözeltiden kristal yapının oluşması için farklı reaksiyon mekanizmaları vardır. Çözeltiden altlığın yüzeyine atom geldiğinde, temas halindeki iki farklı cismin yüzeyleri arasında yapışma kuvvetleri etki eder. Parçacık aglomerasyonu eşzamanlı olarak başlatılır ve kimyasal reaksiyonun yoğunlaşması için parçacık yüzey alanını azaltır. Atomlar yüzeye biriktiğinde, yüzeye birkaç nanometre mesafede etkileşime girer [66]. Atomlar adsorbanla çarpışır, kinetik enerjisinin ve momentumunun çoğunu kaybeder ve yüzeyde adsorbe edilerek potansiyel enerjisini azaltır. Adsorbe edilen atom adatom olarak bilinir. Yüzeyde birikmeye başlar ve difüzyon başlar. Yüzey ve adatom arasında oluşan kimyasal bağ

kimyasal adsorpsiyon olarak bilinir. Adsorpsiyonun kapsamı, adsorbanın birim kütlesi başına yüzey alanındaki artışla artar. Yüzey alanı arttıkça adsorpsiyon altlık yüzeyinde gerçekleşir. Çekirdeklenme, yeni faza kıyasla enerjisi maksimum olan eski fazdan yeni fazı dönüştürme eylemidir. Adatomlar, film büyümesinin ilk aşamalarında altlık üzerindedir. Başka bir adatomla temas edene kadar rastgele dağılacaktır. Çekirdeklenme, eski fazın büyük boyutu içinde yeni fazın küçük parçacıklarının oluşmasıdır. Altlık üzerindeki çözültiden kristal oluşumunun ilk aşamasıdır [66]. Çekirdeklenmeden sonra ince film büyümesi, tabaka halinde ilerleyecektir. Daha fazla adatom bir araya geldiğinde çekirdekler arasındaki ortalama mesafe küçülür ve katmanlar arası difüzyon adatomun ada oluşturmasını sağlar [67]. Bu adacıklar altlık yüzeyinde farklı katmanlar oluşturur ve homojen ince film tabakası elde edilir.

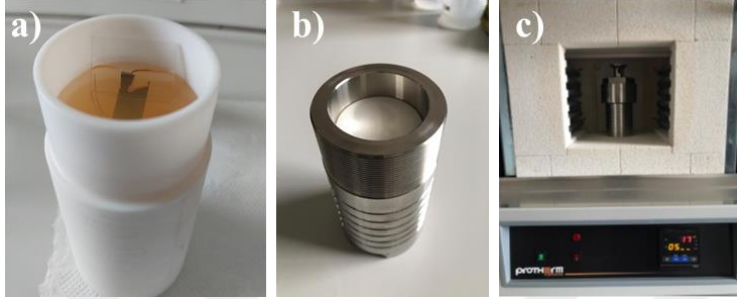
Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi üretmek için miknatıssal saçtırma tekniği ile üretilen Sb_2Se_3 filminin üzerine hidrotermal biriktirme yöntemi ile Sb_2S_3 ince filmleri kaplanmıştır. Potasyum antimon tartrat hidrat ($C_8H_4K_2O_{12}Sb_2 \cdot H_2O$) ve sodyum tiyosülfat pentahidrat ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, %99) sırasıyla Sb ve S kaynağı olarak kullanılmıştır. 10 mM potasyum antimon tartrat hidrat ve 50 mM sodyum tiyosülfat pentahidrat çözültisi hazırlanmıştır. Bu amaçla, 0,9821 gr potasyum antimon tartrat hidrat ve 3,177 gr sodyum tiyosülfat pentahidrat tartılarak 80 ml saf suyun içerisine dökülmüştür. Resim 3.3a'da görüldüğü gibi hazırlanan solüsyon manyetik karıştırıcı ile 400 rpm döndürme hızında 4 dk boyunca homojen bir çözülti elde edene kadar karıştırılmıştır. pH metre kullanılarak çözültinin pH değeri 4,79 olarak ölçülmüştür (Resim 3.3b).



Resim 3.3. a) Manyetik karıştırma ile solüsyonun hazırlanması ve b) pH ölçümü

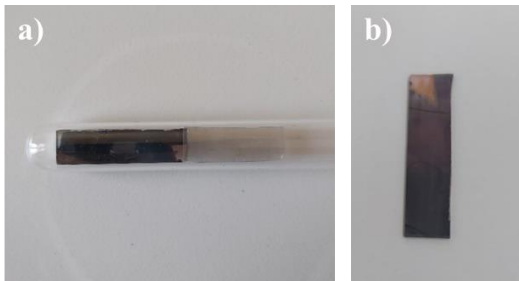
Resim 3.4'de görüldüğü gibi hazırlanan 80 ml solüsyon otoklavın teflon tankına (100 ml)

dökülmüş ve SLG üzerine biriktirilen Sb_2Se_3 ince filmleri çözeltiye 75° ’lik bir açıyla yerleştirilmiştir. Daha sonra otoklav kapatılarak küp fırının içerisine yerleştirilmiştir. Sb_2Se_3 üzerine Sb_2S_3 ince filmi üretmek için hidrotermal biriktirme, 3 saat boyunca $135^\circ C$ ’de gerçekleştirilmiştir.

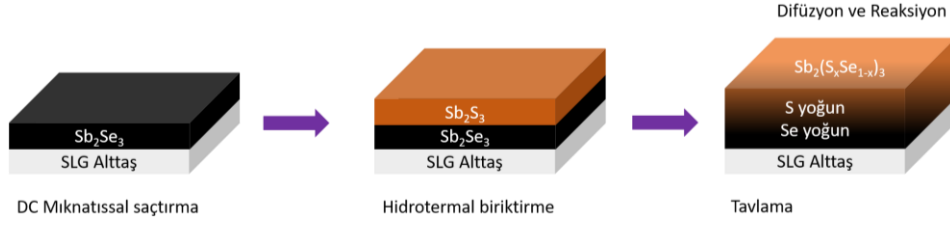


Resim 3.4. a) Sb_2Se_3 ince filmin çözeltiye yerleştirilmesi b) Teflonun çelik otoklav içerisine yerleştirilmesi c) otoklav'ın Fırın içerisine konulması

Hidrotermal biriktirme sonlandığında, otoklav fırından çıkarılarak oda sıcaklığına düşmesi beklenmiştir. Oda sıcaklığına ulaşan otoklavda malzeme çıkarılarak saf su metanol ile temizlenmiştir. Malzeme daha sonra kuvars ampulün içine yerleştirilmiştir. Ampul, kaba pompa kullanılarak $\approx 10^{-2}$ Torr seviyesine vakuma alınıp O_2 alevi kullanılarak kapatma işlemi yapılmıştır. İçerisinde Sb_2Se_3 üzerine Sb_2S_3 ince filmi biriktirilmiş malzeme bulunan kapatılmış kuvars ampulün resmi Resim 3.5a’da görülmektedir. Son olarak, Sb_2Se_3 ve Sb_2S_3 arasındaki reaksiyonu başlatmak için vakum ortamında 15 dk boyunca $350^\circ C$ ’de termal tavlama işlemi gerçekleştirilmiştir. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filminin görünümü Resim 3.5b’de görülmektedir. Şekil 3.5’de kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin üretim süreci şematik olarak gösterilmiştir.



Resim 3.5. a) İçerisinde Sb_2Se_3 üzerine Sb_2S_3 ince filmi biriktirilmiş malzeme bulunan kapatılmış kuvars ampul b) Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filminin resmi



Şekil 3.5. Kademeli bileşime sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmin üretim sürecinin şematik gösterimi

3.3. Karakterizasyon Teknikleri

Çalışmamızda, farklı S/Se+S oranlarına sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ve kademeli bileşime sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filmleri üretilmiş ve üretilen filmlerin aşağıda belirtilen yöntemler dahilinde morfolojik, optiksel ve yapısal analizleri gerçekleştirilmiştir.

3.3.1. Profilometre

Profilometre, yüzeyi algılamak için tip kullanan bir araçtır. Tip hareket ettikçe, konumun bir fonksiyonu olarak dikey hareketlerdeki küçük yüzey değişimlerini ölçer. Çok çeşitli alttaş yüzeylerinde 131 mikrondan 100 Angstrom'a kadar değişen kalınlıkları ölçebilir. Sb₂Se₃ ince filmlerinin kalınlığını belirlemek için Veeco DEKTAK 150 profilometre kullanılmıştır.

3.3.2. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM), ince filmlerin morfolojisini ve ince film katmanları arasındaki ara yüzleri görüntülemek için güçlü bir tekniktir. SEM'in çalışma prensibi optik mikroskoba benzer, ancak bir numunenin görüntülerini üretmek için ışık kullanmak yerine odaklanmış elektron demeti kullanılır. Elektronların kullanımı optik mikroskoplara göre bir avantaj sağlar: elektron dalga boyu foton dalga boyundan çok daha küçük olduğundan, çok daha büyük büyütme (> 100 000 X) mümkündür. Numune, odaklanmış elektron ışını ile taranarak yayılan ikincil ve/veya geri saçılan elektronların sayısı tespit edilip numune yüzeyinin topograf görüntüsü elde edilir.

Bu çalışmada, sülfürleme sonrası elde ettiğimiz Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ bileşiklerinin yüzey morfolojilerini incelemek, kademeli bileşime sahip Sb₂(S_xSe_{1-x})₃ ince filminin kalınlığını belirlemek, yanal görünüşünü ve yüzey morfolojisini incelemek için SEM analizi, UltraDry

EDS Detektör ve Quasor II EBSD ile donatılmış Thermo Scientific Apreo S LoVac SEM cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin topografisi, Everhart-Thornley dedektörü (ETD) ve T1 lens içi dedektörü (Trinity Detection System) ile 50 000 X büyütmede 5-10 kV hızlanma voltajı ve yüksek vakum altında 7-11 nokta boyutu kullanılarak incelenmiştir.

3.3.3. Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS)

Enerji dağılımlı X-ışını Spektroskopisi (EDS) analizleri, numunenin atomik bileşiminin araştırılmasını sağlar. EDS'nin çalışma prensibi, numunenin odaklanmış elektron demeti ile bombardımanına ve bir iç yörüngede bir elektronun uyarılarak kabuktan çıkarılmasına ve bir elektron boşluğu oluşturulmasına dayanır. Bu boş yörünge daha sonra daha yüksek enerjili bir dış yörüngeden gelen bir elektron tarafından doldurulur. Yüksek enerjili yörünge ile düşük enerjili yörünge arasındaki enerji farkı nedeniyle X-ışını biçimindeki belirli enerjiler salınabilir. Enerji dağılımlı spektrometre, bir numuneden yayılan X-ışınlarının sayısını ve enerjisini ölçer. Sonuç olarak, X-ışınlarının enerjileri, yüksek enerjili yörünge ile düşük enerjili yörünge arasındaki enerji farkının ve yayılan elementin atomik yapısının özellikleri olduğundan, numunenin element bileşimi belirlenebilir.

Filmlerin stokiyometrisi hakkında fikir sahibi olmak için $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmlerinin EDS analizi UltraDry EDS Detektör ile donatılmış Thermo Scientific Apreo S LoVac SEM cihazı ile yapılmıştır. EDS ölçümleri, yüksek vakum (HV) altında 20 μm ölçekleme ile 1000 X büyütmeyle sahip 15 kV ivmelendirme gerilimi ile $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmlerinin atomik bileşimini belirlemek için alınmıştır. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filminin yanal kesiti boyunca stokiyometri değişimini belirlemek amacıyla EDS ölçümü, düşük vakum dedektörü (LVD) ile 50 000 X büyütmede alınmıştır.

3.3.4. X-ışını kırınımı (XRD)

X-ışını Kırınımı (XRD), bir kristalin atomik ve moleküler yapısını tanımlamak için güçlü bir tekniktir. Kristal yapıya sahip bir malzemede, gelen X-ışınları demeti birçok özel yöne kırılır ve Bragg yasası karşılandığında yapıcı girişim meydana gelir. Malzemenin atomik ve moleküler yapısı birim hücre boyutları boyunca kırılan bu ışınların açıları ve yoğunlukları ölçülerek belirlenebilir.

Üretilen Sb_2Se_3 , $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, Sb_2S_3 ve kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin kristal yapıları hakkında bilgi elde etmek için X-ışını kırınımı (XRD) yöntemine başvuruldu. XRD ölçümleri $CuK\alpha$ radyasyonu ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$) ile Malvern Pananalytical Empiren X-ışını difraktometresi ile alınmıştır. XRD desenleri, tüm numuneler için $0,013^\circ$ adım boyutu ve 33 saniyelik bir zaman adımı ile $2\theta=10-60^\circ$ arasında kaydedilmiştir.

3.3.5. Raman spektroskopisi

Raman spektroskopisi, malzemelerin titreşim modlarını araştırmak için etkili bir spektroskopik tekniktir. Çalışma prensibi, genellikle görünür (390-700 nm), yakın kızılötesi (700 nm-1400 nm) veya yakın ultraviyole (300-400 nm) aralığında bir lazer kaynağından gelen monokromatik ışığın Raman saçılmasına (elastik olmayan saçılım) dayanır. Malzeme tarafından emilen monokromatik ışığın frekansı, numune ile etkileşiminden sonra değişir. Gelen fotonlar ile numune tarafından yeniden yayılanlar arasındaki enerji farkı, yayılan molekülün titreşim enerji seviyelerine karşılık gelir. Spektral çizgilerin kaymasının analizi, numunenin kimyasal bileşimi, moleküler yapısı ve moleküller arası etkileşimleri hakkında bilgi sağlayabilir.

Üretilen Sb_2Se_3 ve $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri için Raman çalışmaları, yüksek çözünürlüklü Raman spektroskopisi (Princeton Instruments, Acton SP2750 0,750 mm Imaging Triple Grating Monochromemeter) kullanılarak, oda sıcaklığında 1 cm^{-1} spektral çözünürlükte geri saçılım modunda gerçekleştirilmiştir. Raman uyarma kaynağı olarak 514 nm'de çalışan Ar lazer kullanılmıştır. Filmlerin titreşim modlarını araştırmak için çapı $3 \mu\text{m}$ 'ye yakın nokta boyutları veren bir 100 X objektif kullanılmıştır.

3.3.6. Spektrofotometri

Spektrofotometri, bir malzemenin dalga boyunun bir fonksiyonu olarak yansıma veya geçirgenlik özelliklerinin nicel ölçümleri için yaygın olarak kullanılır. Üretilen Sb_2Se_3 ve $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik özellikleri, Jasco/V-750 UV/VIS spektrofotometresi kullanılarak 600-1100 nm dalga boyu aralığında optik geçirgenlik ölçümleriyle araştırılmıştır.

4. TARTIŞMA

4.1. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmlerin Karakterizasyonu

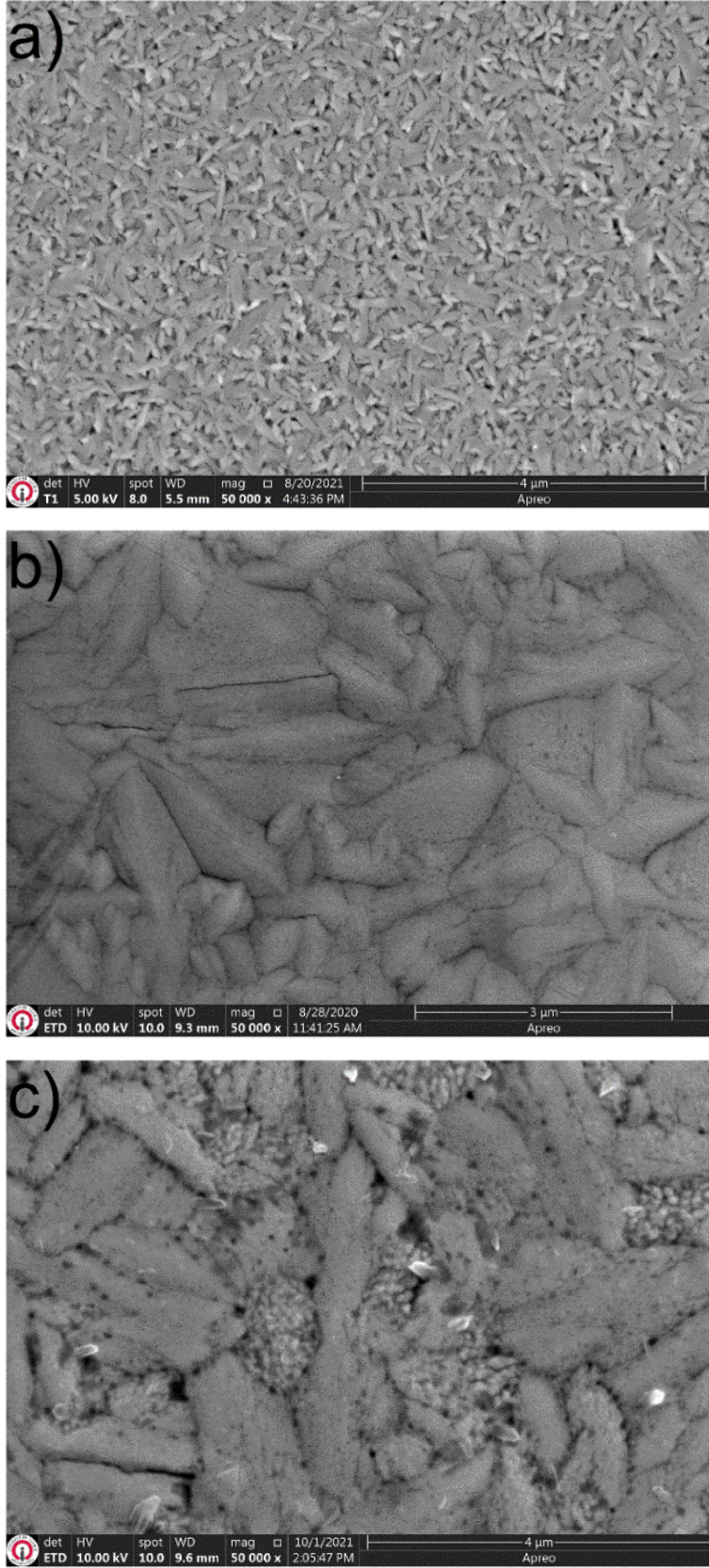
İnorganik yarı iletkenler arasında en umut verici emici malzeme seçeneklerinden biri olan antimon triselenid (Sb_2Se_3) toksik olmayan, toprakta bol ve düşük maliyetli elementlere sahip olmasının yanı sıra, uygun bir bant aralığına (1,0–1,2 eV) ve görünür/yakın kızılötesi (VIS/NIR) bölgeleri arasında yüksek optik emilime izin veren yüksek optik absorpsiyon katsayısına ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) sahiptir [68]. 800 nm'den daha yüksek dalga boylarına sahip fotonların, Sb_2Se_3 filminin ilk 400 nm'sinde tamamen soğurulabildiği ve geleneksel ince film güneş hücrelerinden önemli ölçüde daha ince soğurucu katmanlara izin verildiği gösterilmiştir [60]. Sb_2Se_3 güneş hücreleri için kaydedilen en yüksek verimlilikler %7,6 [69] ve %9,2'ye [70] ulaşmıştır. Bu çabalara rağmen, mevcut şampiyon Sb_2Se_3 cihazının performansı Shockley–Quisser modeli tarafından gösterilen ideal değerden uzaktır [7]. Bu nedenle, Sb_2Se_3 güneş hücrelerini daha rekabetçi hale getirmek için araştırmaların devam etmesi gereklidir. Alaşımli $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'ün bant aralığı ve bant konumu gibi bazı özellikleri bileşime bağlı olduğundan, cihaz performansını artırmak için $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ araştırmak bir seçenektir [9, 23, 71]. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince film güneş hücrelerinin verimliliği şimdiden %10,5'e ulaşmıştır [72]. Sb_2Se_3 ve Sb_2S_3 'ün benzer kristal yapısı ve ayrıca sülfür ve selenyumun yakın iyonik yarıçapı nedeniyle, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ bir yarı-ikili bileşik olarak adlandırılabilir çünkü kükürt ve selenyum sürekli bir oranda alaşımlandırılabilir [73, 46]. Shockley-Queisser modeline göre, tek eklemlili bir güneş hücresinin teorik enerji dönüşüm verimliliği, optimum bant aralığı 1,34 eV olan bir yarı iletken için %33,7'dir [7, 74]. Bu nedenle, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$, Sb_2Se_3 'ten daha iyi bant aralığına sahip bir soğurucu olarak kullanılabilir. Ayrıca, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'ün bileşimini değiştirerek bant konumunu ayarlamak, tampon katman ve emici katman arasında optimal bant hizalamasını sağlar [71].

Bu çalışmada, kuvars ampul içerisinde miknatıssal saçtırma tekniği ile büyütülmüş Sb_2Se_3 ince filmlerin sülfürizasyonu ile $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ konsantrasyonlarına sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri üretilmiştir. İnce filmlerin sülfürlenmesi için sülfür buharı veya H_2S gazı ortamı gereklidir. Toksik H_2S gazıyla karşılaştırıldığında, sülfürleme için elementel kükürt kullanmak daha güvenli bir seçimdir. Sülfür genellikle fırının ayrı bir bölgesinde buharlaştırılır sülfür içeren bir ortam üretmek için sülfür buharı öncü filmin üzerine

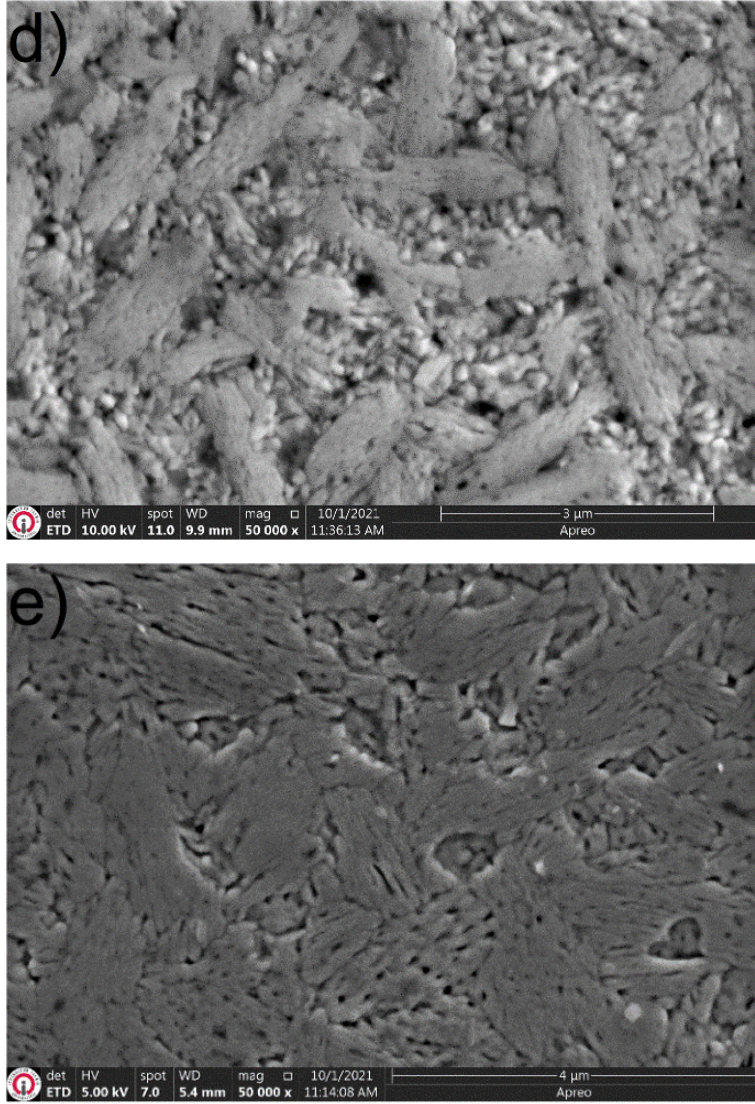
yönlendirilir. Bu aynı zamanda sülfürün havaya salınmasında sebep olur. Sülfür tozu ve ince filmi bir kuvars ampulün içine yerleştirmek, vakum altında kapamak ve ardından ısıtma işlemi uygulamak uygun bir yöntemdir. Bu sayede sülfürizasyon sırasında açığa çıkan zehirli gazların havaya yayılması engellenir. Aşağıda verildiği gibi, bu çalışmada PV uygulamaları için doğa dostu ve basit iki aşamalı yöntemle büyütülen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin morfolojik, optik ve yapısal özelliklerinin araştırılmıştır.

4.1.1. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin morfolojik analizi

Farklı S/S+Se oranlarına sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin (Resim 4.1a-e) yüzey morfolojileri taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Sb_2Se_3 öncü tabakası, Resim 4.1a'da gösterildiği gibi ~100 nm tane boyutuna sahip dağılmış birbirine yakın küçük tanelerden oluşur. Öncü katmanın morfolojisinin sülfürlemeden sonra ciddi biçimde değişmiştir. $x = 0,12$ olan film için, SEM görüntüleri, sisteme sülfür eklendikçe filmin tane boyutunun büyüdüğünü göstermekte ve bu sıcaklıkta Sb_2Se_3 'ten daha büyük Sb_2S_3 tanelerinin üretildiğine dair önceki bulguları doğrulamaktadır [75]. Resim 4.1b'de görüldüğü gibi, numune yüzeyinde birkaç yüz nanometre çapında taneler oluşmuş ve $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ tanelerinin dağılımı kompakt olmuştur. Ayrıca, numune yüzeyinde belirgin bir boşluk gözlemlenmemiştir. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin S içeriği $x = 0,35$ 'e yükseldiğinde (Resim 4.1c), filmde boşluklar oluşmaya başlamıştır, bu, Se yerine daha fazla S ikame edildiğinde daha yüksek hacim küçülmesine bağlı olabilir. Büyük $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ taneleri artık numune yüzeyinin bazı alanlarında gözlenememektedir. Kükürt içeriği daha fazla arttırıldığında (Resim 4.1d), küçük tanelerin sayısı artmış ve yüzeyin her tarafında nanometre boyutunda boşluklar belirmiştir, bu da yüksek sülfür buhar basıncı nedeniyle $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin sülfürizasyon sırasında ciddi şekilde bozunduğunu düşündürür. Özellikle, $x=0,12$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filminin SEM görüntüsü, tanelerin dikey yönde büyümeye başladığını gösteren bazı yuvarlak taneler göstermektedir. Daha yüksek sülfür konsantrasyonlarına sahip filmler için, XRD analizi ile doğrulandığı gibi taneler yatay bir yönde büyüyor gibi gözükmemektedir.



Resim 4.1. Sülfür içeriği a) $x = 0$, b) $x = 0,12$, c) $x = 0,35$, d) $x = 0,48$ ve e) $x = 0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin SEM görüntüleri



Resim 4.1. (Devam) Sülfür içeriği a) $x = 0$, b) $x = 0,12$, c) $x = 0,35$, d) $x = 0,48$ ve e) $x = 0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin SEM görüntüleri

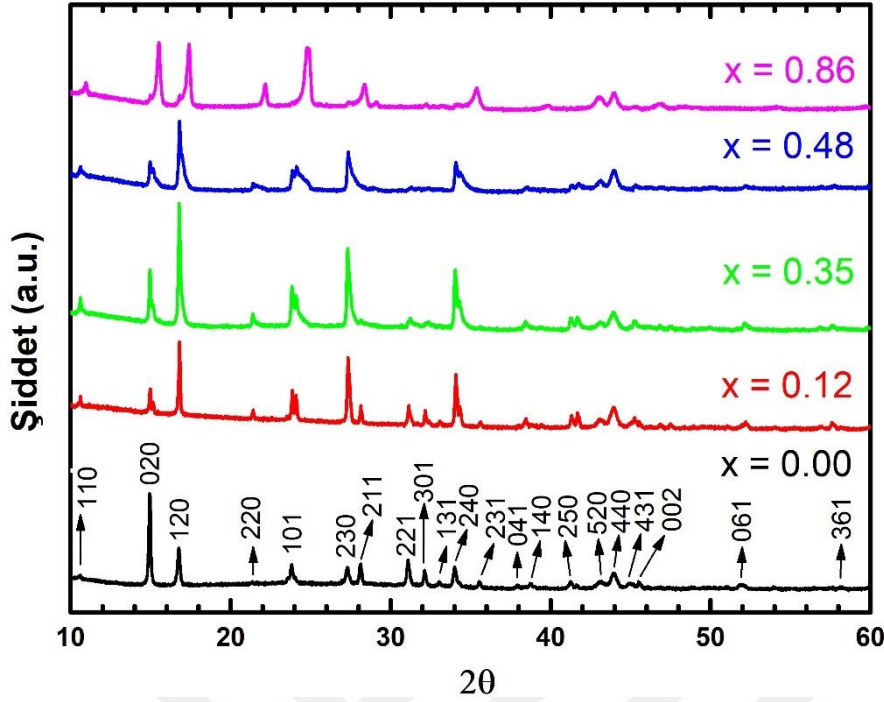
EDS, üretilmiş $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin kimyasal bileşimlerini incelemek için kullanılmıştır. Bu filmlerin EDS analizine göre (Çizelge 4.1), $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmler tavlama sırasında sırasıyla 0; 1; 2; 3 ve 4 mg kükürt yüklemeleri kullanılarak $x=0$; 0,12; 0,35; 0,48 ve 0,86 kükürt içerikleri ile başarılı bir şekilde sentezlenmiştir. Tavlama işlemi sırasında kullanılan sülfür tozu miktarları artırılarak daha yüksek sülfür içeriğine sahip filmler elde edilmiştir.

Çizelge 4.1. Üretilen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin ortalama atomik oranları

	Sülfür [mg]	Sb [atomik %]	Se [atomik %]	S [atomik %]	x [S/(Se+S)]	[Sb/(Se+S)]
Örnek 1	0	43,70	56,30	0,00	0,00	0,78
Örnek 2	1	41,07	52,14	6,79	0,12	0,70
Örnek 3	2	42,23	37,39	20,38	0,35	0,73
Örnek 4	3	42,39	30,21	27,69	0,48	0,73
Örnek 5	4	42,67	8,30	49,03	0,86	0,74

4.1.2. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin XRD analizleri

Şekil 4.1, farklı S/S+Se oranlarına sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin X-ışını kırınım desenlerini göstermektedir. Tüm filmler polikristal yapı göstermekte ve $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin karakteristik piklerini sergilemektedir. Ayrıca, numunelerimizde herhangi bir safsızlık veya ikincil faza karşılık gelen hiçbir pik noktası yoktur. Bu tek fazlı olduklarını göstermektedir. $x=0$ olan film, (020), (120), (101), (230), (211), (221), (301), (240) ve (440) kristalografik yönleri boyunca sırasıyla 14,93; 16,75; 23,80; 27,28; 28,10; 31,08; 32,12; 34,00 ve 43,92 ° 2 θ değerlerinde kırınım tepeleri sergilemektedir. Tipik olarak, $x=0$ olan filmin XRD deseni, ortorombik Sb_2Se_3 (JCPDS no. 15-0861) ile iyi uyum sağlamıştır ve (020) yönü boyunca tercihli yönelim göstermiştir. Sülfür sisteme dahil edildiğinde, XRD desenleri, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinde S/(S+Se) oranındaki değişimi açıkça göstermektedir. Filmlerdeki artan S içeriğiyle, kırınım tepe noktaları giderek daha büyük açılara doğru kaymıştır. Sülfür atomlarının (1,84 Å) selenyum atomlarından (1,98 Å) daha küçük olduğu göz önüne alındığında, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'ün Se yerine S geçtiğinde örgü sabitleri azalır ve kırınım açılarında artışa neden olur.



Şekil 4.1. Sülfür içeriği $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin XRD spektrumları

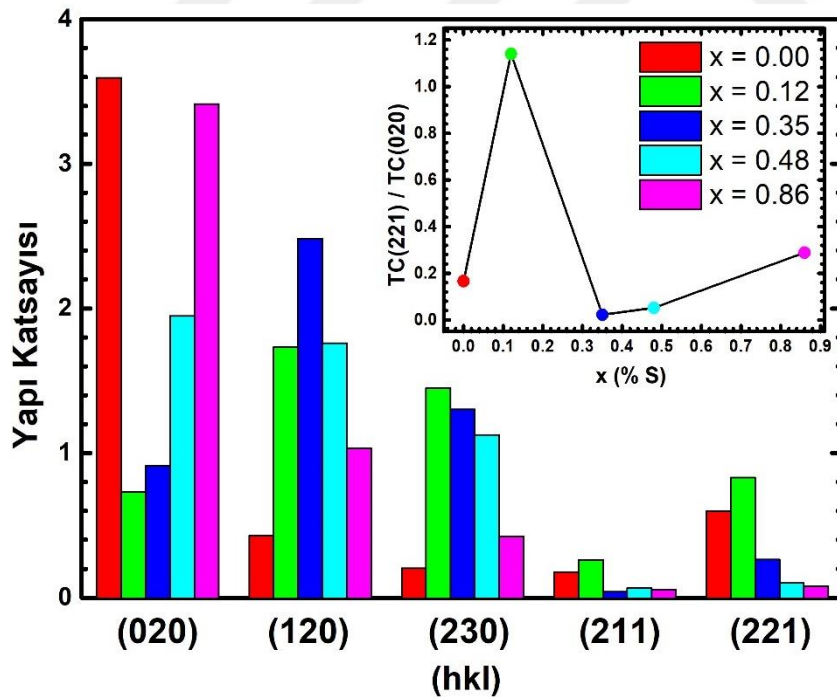
$Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin kristal oryantasyonu, yük taşıyıcı transferi hakkında önemli bilgiler sağladığı için güneş hücresinin performansını belirlemede önemli bir faktördür [69]. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmleri, altlık tipine ve sıcaklığa bağlı olarak, biriktirme sırasında yatay ($hkl, l=0$) veya dikey ($hkl, l \neq 0$) yönlerde kristalleşebilir. Fotovoltaik uygulamalarda, c eksenini boyunca dikey kristalleşmenin, soğurucu tabaka boyunca yük taşıyıcı taşınması için avantajlı olduğu düşünülmektedir [76, 77]. (020), (120) ve (230) ($hk0$) düzlemlerinin yoğunluğu, üretilmiş $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'in XRD desenlerinde görüldüğü gibi (211) ve (221) (hkl) düzlemlerine kıyasla daha büyüktür (Şekil 4.1).

Çeşitli sülfür miktarlarında sülfürlenmiş numunelerin kırınım desenlerinin yapı katsayısı (TC), tercihli yönelimlerdeki farkı değerlendirmek için aşağıdaki denklem [78] kullanılarak hesaplanmıştır:

$$TC_{hkl} = \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} / \left(\frac{1}{N} \sum_N \frac{I_{hkl}}{I_{0hkl}} \right) \quad (4.1.)$$

burada $I_{(hkl)}$, (hkl) düzleminin ölçülen pik şiddetidir, $I_{0(hkl)}$ standart XRD desenindeki pik yoğunluğudur (JCPDS:15-0861) ve N , hesaplama için dikkate alınan toplam yansıma sayısıdır. Filmin belirli bir düzlemi boyunca tercihli yönelim, belirli kırınım tepe noktaları

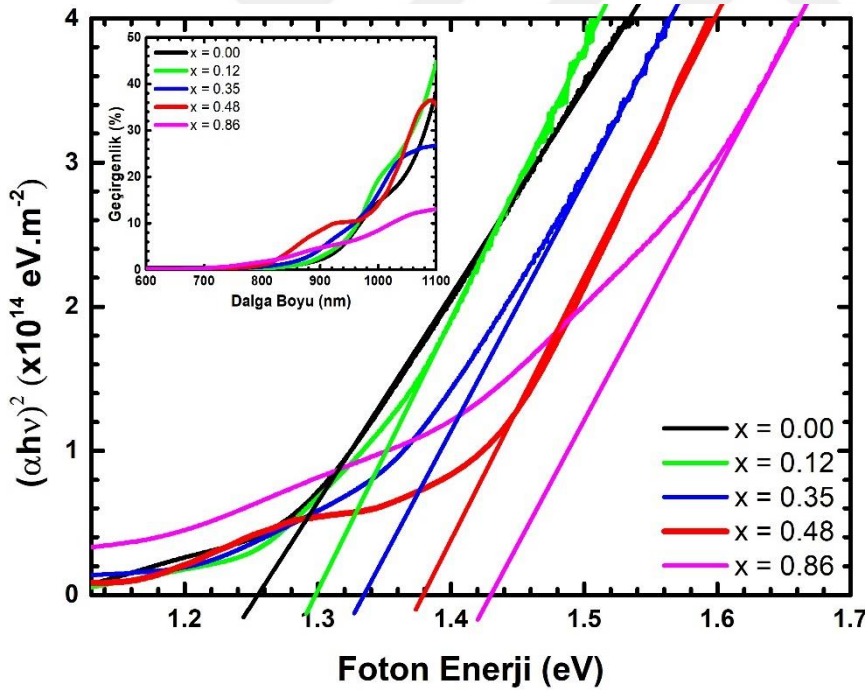
için daha yüksek bir TC değeri gösterir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi, (hk0) düzlemleri, üretilen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmleri için (hk1) düzlemlerinden daha büyük bir TC değerine sahiptir. Bu, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerindeki (hk0) düzlemlerinin genel olarak daha yüksek düzeyde yapıya sahip olduğunu ve büyümenin [hk0] boyunca yönlendirildiğini göstermektedir. Öte yandan, filmlerdeki S içeriği 0'dan 0,12'ye yükseldikçe, gibi (hk1) yöneliminin TC'si (211) ve (221)'de görüldüğü gibi artmaktadır. (221) ve (020) tipik kristal düzlemlerinin TC'leri karşılaştırıldığında (Şekil 4.2'deki iç grafik), TC (221)/TC (020) oranının az miktarda sülfür ($x = 0,12$) ilavesiyle arttığı gözlemlenmiştir. Ancak filmlerdeki sülfür miktarı arttıkça TC (221)/TC (020) oranı ciddi oranda düşmektedir. Bu bulgu, $x = 0,12$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince film için yüksek tane boyutu ve düz yüzey morfolojisinin dikey yönde daha fazla taneye sahip olduğunu gösteren SEM yüzey analizi ile doğrulanmaktadır. Özetlemek gerekirse, elde edilen sonuçlardada görülebildiği gibi Sb_2Se_3 'ün sülfürlenmesi, yönlendirmede kritik bir role sahiptir. 0,12 sülfür içeriğine sahip numune optimum kabul edilebilir çünkü (hk1) yönelimli $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmler taşıyıcı iletiminde iyi performans göstermektedir [77].



Şekil 4.2. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin kırınım modellerinin yapı katsayıları (TC) (iç grafik: kırınım desenlerinin TC (221)/TC (020) oranının değişimi)

4.1.3. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları ve bant aralıkları

$Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin optik bant aralıkları, geçirgenlik spektrumlarının 600 ile 1100 nm dalga boyu aralığında ölçülmesiyle belirlenmiştir. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin geçirgenlik spektrumları, filmlerin genişleyen bant aralıklarıyla ilgili olarak Şekil 4.3'ün ekinde gösterildiği gibi filmlerdeki S içeriği arttıkça daha kısa dalga boylarına doğru mavi bir kayma göstermiştir. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin optik bant aralıkları $\alpha hv = A(hv - E_g)^{1/2}$ formülünden hesaplanmıştır [79]. Filmlerin bant aralıkları $(\alpha hv)^2$ karşı (hv) lineer grafiklerinin ekstrapolasyonundan çıkarılmıştır. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik bant boşlukları $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ için sırasıyla $1,25$ eV; $1,30$ eV; $1,33$ eV; $1,38$ eV ve $1,43$ eV olarak belirlenmiştir. Üretilen ince filmlerin optik karakterizasyonları, S/S+Se atom oranının ayarlanmasıyla uygun bant aralığına sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin elde edilebileceğini ortaya koymuştur.



Şekil 4.3. Sülfür içeriği $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik bant aralığı enerjisi (iç grafik: $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik geçirgenlik spektrumları)

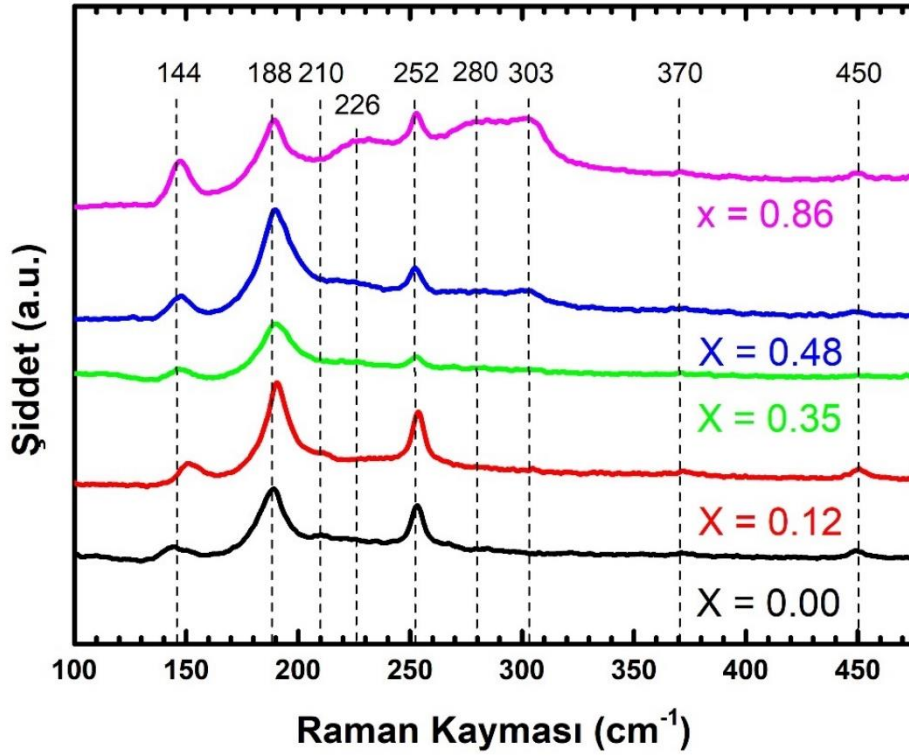
4.1.4. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin Raman spektrum analizleri

Farklı sülfür içerikleriyle sülfürlenmiş $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin yapısını daha fazla araştırmak için Raman saçılması tekniği kullanılmıştır. Sb_2S_3 'ün Sb_2Se_3 'e göre izoyapısal

olduğu ve her iki bileşiğin Pnma fazına sahip olduğu bilinmektedir. Bu bileşiklerin Raman titreşim modu ataması hemen hemen aynıdır ve her ikisinin de literatürde daha önce bildirildiği gibi 30 Raman aktif modu vardır [80]. Eş. 4.2'de belirtildiği gibi, Brillouin bölgesinin Γ noktasındaki Raman aktif optik modları aşağıdaki gibi temsil edilmektedir [81]:

$$\Gamma = 10A_g + 5B_1g + 10B_2g + 5B_3g \quad (4.2)$$

Ancak bunların sadece birkaçı deneysel olarak tespit edilebilmiştir [9]. Şekil 4.4, üretilmiş örneklerin Raman spektrumunu göstermektedir. 144, 188 ve 252 cm^{-1} deki titreşim modları, tüm $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ ince filmlerinde görülmüştür. Gözlemlenen bu titreşim modları üretilmiş numunelerde temel kafes yapısının korunduğunu göstermektedir ve literatürdeki çalışmalarla iyi uyum sağlamaktadır [82]. Saf Sb_2Se_3 'ün Raman spektrumunda, 188 ve 210 cm^{-1} dalga sayılarında bulunan karakteristik tepe noktalarına sahip Sb-Se titreşim modları, A_1g Raman modları olarak adlandırılmıştır [9, 82]. 252 cm^{-1} 'de, Se-Se germe titreşim bağları nedeniyle Sb_2Se_3 'ün A_1g Raman aktif modunun karakteristik tepe noktası tespit edilmiştir [83, 84]. 144 cm^{-1} civarında gözlemlenen diğer bir tepe noktası, Sb_2Se_3 ince filmde antimon metal sinyallerini göstermektedir [81]. Sülfür sisteme girdikçe, 303 cm^{-1} 'de zayıf titreşim modları ortaya çıkmış ve filmlerin S konsantrasyonu arttıkça bu pikin yoğunluğu artmıştır. 280 cm^{-1} dalga sayısındaki tepe noktası, $x = 0,86$ olan film için görülmüştür. 280 cm^{-1} ve 303 cm^{-1} 'deki titreşim modları, sırasıyla Sb_2S_3 'ün A_g ve B_1g titreşim modları ile ilişkilendirilebilir [85]. 226 cm^{-1} dalga sayısında bulunan pik, Sb_2S_3 'ün A_g modlarıyla ilgilidir [85].



Şekil 4.4. Sülfür içeriği $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin Raman spektrumları

$x = 0,12$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince film ile karşılaştırıldığında, diğer numuneler için pik yoğunluklarının daha küçük olduğu gözlemlenmiştir (Şekil 4.4). Optik geçiş seçim ilkeleri nedeniyle, Raman sinyali kristal yönlerinden etkilenir. Sonuç olarak, taneler rastgele yönlendiğinde, saçılma yoğunluk oranları önemli ölçüde etkilenebilir [86]. $x = 0,35$ ve $0,48$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerdeki taneler geniş bir boyut dağılımına sahiptir ve SEM görüntülerinde görülebileceği gibi rastgele yönlendirilmiş kristal oluşumu yaygındır, bu da bu örneklerde Raman pik yoğunluklarının azalmasına yol açmış olabilir. Genel olarak, $x = 0$ bileşiminden $x = 1$ bileşimine geçiş sırasında pik yoğunluklarında fark edilebilir bir eğilim yoktur. Ayrıca, $x > 0,12$ olan filmler saçılma hacminde yapısal kusurların veya filmlerin bileşimindeki değişikliğin göstergesi olabilecek daha geniş bantlara sahiptir. Bu bulgu, bu filmler için boşluk gelişimini gösteren SEM yüzey analizi ile doğrulanmaktadır.

Şekil 4.4'de, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin Raman spektrumları, ek olarak 370 ve 450 cm^{-1} 'de iki tepe içermektedir, bu da istenmeyen Sb_2O ikincil faz oluşumunu gösterir [84]. Ancak Şekil 2'de gösterilen XRD analizinde $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmlerinin oksit fazı tanımlanmamıştır. Raman sisteminin lazer ısıtma etkisi, oksit fazının oluşmasına neden olmuş olabilir. Hava ortamında Raman incelemeleri sırasında uygulanan lazer, yüksek buhar basınçlarından

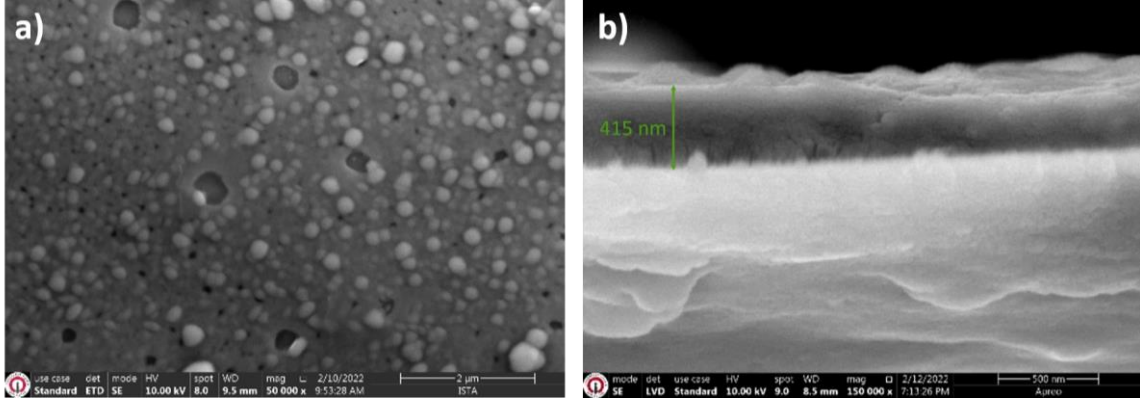
dolayı S ve Se'nin numune yüzeyinden buharlaşmasına neden olur. Bu işlem sırasında S ve Se'nin havadaki oksijenle yer değiştirmesi nedeniyle Sb_2O_3 fazı oluşmuş olabilir [84].

4.2. Kademeli Bileşime Sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ İnce Filmin Karakterizasyonu

Güneş hücrelerinden yüksek verimlilik elde etmek için temel kriterlerden biri, aynı anda yüksek açık devre gerilimi (V_{OC}) ve kısa devre akımı (I_{SC}) elde etmektir. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ alaşım filminin bileşimsel manipülasyonu, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'teki Se oranını basitçe artırarak veya azaltarak I_{SC} veya V_{OC} 'yi iyileştirme fırsatı sunar. Bu açıdan detaylı optimizasyon ile maksimum verimlilik elde edilebilir [7]. Ancak bu yaklaşım, bant aralığı azalmasının bir sonucu olarak I_{SC} 'deki iyileştirmeye V_{OC} kaybının eşlik ettiği veya bunun tersi olduğu bir ikileme karşı karşıyadır. Buda ulaşılabilir maksimum verimlilik değerlerini sınırlandırabilir. Kademeli veya tandem bant yapısına sahip güneş hücrelerinin, I_{SC} ve V_{OC} arasındaki bu ikilemi önleyerek spektral tepkiyi ve açık devre voltajını aynı anda iyileştirebilir [61-63]. Bu çalışmada, kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri üretmek için kolay ve etkili bir yöntem sunarak, üretilen kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin özellikleri incelenmiştir.

4.2.1. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin SEM analizi

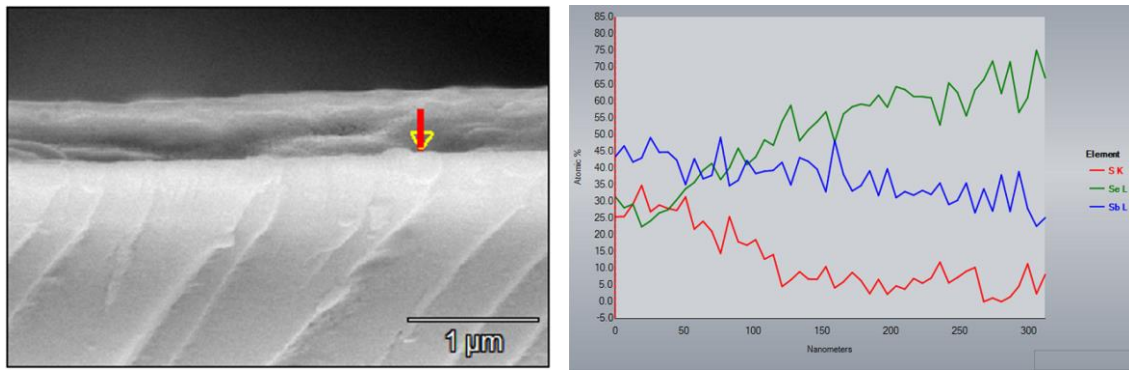
Üretilen kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yüzey morfolojisi ve yanal kesiti taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılarak incelenmiştir. Resim 4.2a'da görüldüğü gibi, numune kompakt bir yüzey sergilemektedir. Resim 4.2b kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yanal kesitini göstermektedir. Şekilde de görüldüğü gibi filmin kalınlığı yaklaşık olarak 415 nm dir.



Resim 4.2. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin a) yüzey morfolojisi b) yanal kesiti

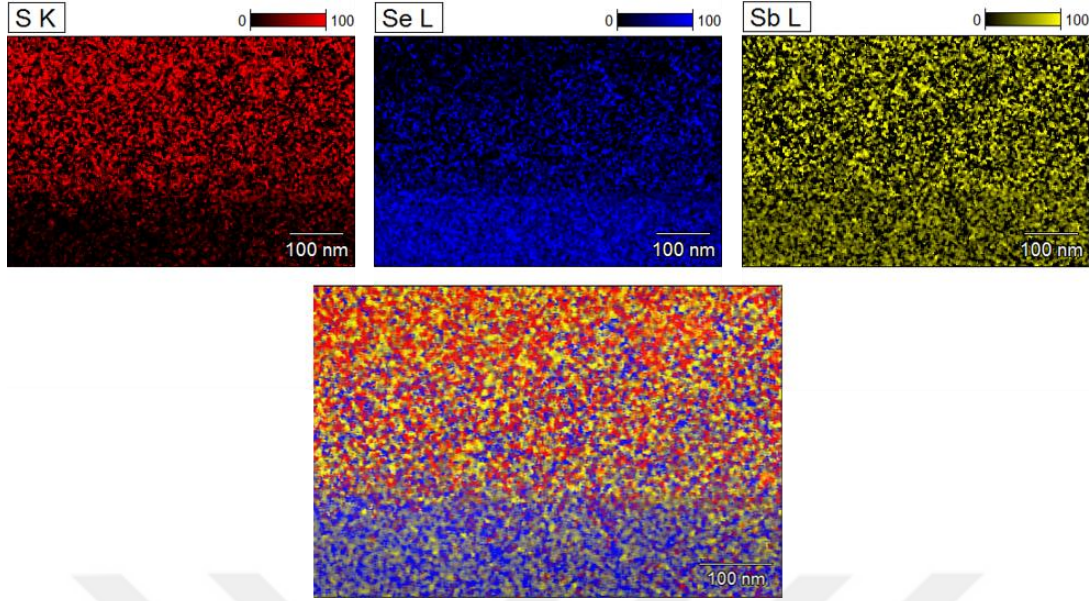
4.2.2. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yanal kesit EDS analizi

Üretilen filmin yanal kesiti boyunca stokiyometri değişimini belirlemek amacıyla EDS analizi gerçekleştirilmiştir. Resim 4.3’de görüldüğü gibi SLG yüzeyinden uzaklaştıkça Se içeriği azalmakta ve S içeriği artmaktadır. Özetle, SLG yüzeyinin etrafındaki katman esas olarak Sb_2Se_3 'ten oluşmakta, üst yüzey katmanı ise S açısından zengin $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'den oluşmaktadır. Bu alaşımın oluşumu, Se iyonunun filmin yüzeyine, S iyonunun SLG’ye doğru difüzyonuna ve tavlama sırasındaki reaksiyonlara atfedilebilir.



Resim 4.3. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yanal kesiti boyunca stokiyometri değişimi

Sb_2Se_3 'ün SLG yüzeyi yakınlığında zengin faz olarak yoğunlaştığını ve SLG'den uzaklaştıkça $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ alaşımlı fazının oluştuğunu doğrulamak için numunenin yanal kesitinin EDS haritalaması yapılmıştır. Resim 4.4’de görüldüğü gibi Sb_2Se_3 SLG yüzeyi yakınlığında Sb_2S_3 ise numunenin yüzeyinde yoğunlaşmaktadır. Sb_2Se_3/Sb_2S_3 arayüzeyinde ise $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ alaşımlı fazının oluştuğu görülebilmektedir.

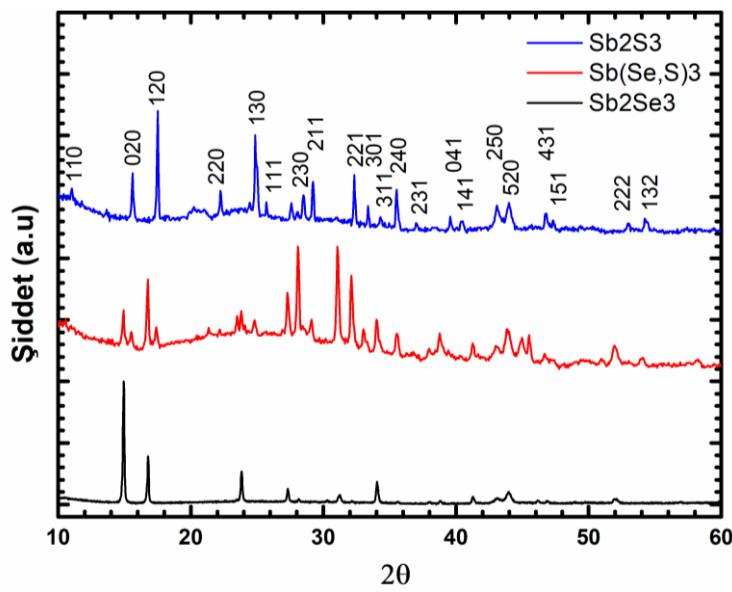


Resim 4.4. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin yanal kesitinin EDS haritalaması

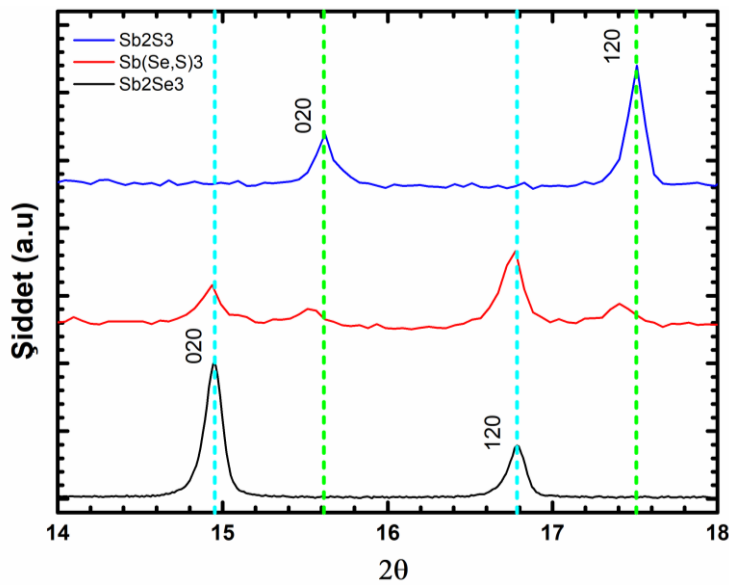
4.2.3. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin XRD analizi

Oluşturulan yapının XRD sonuçları Resim 4.5'da gösterilmiştir. Karşılaştırma amacıyla, Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 'ün XRD desenleri de Resim 4.5'e dahil edilmiştir. Tüm filmler polikristal yapı göstermektedir. Ayrıca, üretilen ince filmlerde herhangi bir safsızlığa karşılık gelen hiçbir pik yoktur. Sb_2Se_3 ince filminin XRD grafiği ortorombik Sb_2Se_3 'ün karakteristik piklerini sergilemektedir (JCPDS no. 15-0861) ve (120) yönü boyunca tercihli yönelim göstermektedir. Sb_2S_3 ince filminin XRD grafiği de ortorombik Sb_2S_3 'ün karakteristik pikleri ile iyi uyum sağlamakta (JCPDS no. 42-1393) ve (020) yönü boyunca tercihli yönelim göstermektedir. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi hem Sb_2Se_3 'ün karakteristik piklerini hem de alaşım tipi $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'ün karakteristik piklerini sergilemektedir. Bu durum Şekil 5'in genişletilmiş grafiği olan Şekil 6'da daha detaylı görülebilmektedir. Şekil 4.6'da görülebileceği gibi, kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi $14,94^\circ$, $15,52^\circ$, $16,77^\circ$ ve $17,40^\circ$ 'lik 2θ değerlerinde dört pik sergilemektedir. Turkuaz çizgilerle gösterilen $14,94^\circ$ ve $16,77^\circ$ 'deki iki tepe noktası, Sb_2Se_3 'ün (JCPDS No. 15-0861) (020) ve (120) kafes düzlemlerine karşılık gelir. Diğer iki tepe noktası (yeşil çizgiler) Sb_2S_3 'ün tepe noktalarını karşılık gelmez, ancak Sb_2Se_3 ve Sb_2S_3 'ün iki tepe noktası arasında yer alır. Üstteki Sb_2S_3 filmindeki artan Se içeriğiyle, kırınım tepe noktaları giderek daha düşük açılara doğru kaymıştır. Kükürt atomlarının ($1,84 \text{ \AA}$) selenyum atomlarından ($1,98 \text{ \AA}$) daha küçük olduğu göz önüne alındığında, S örgüsünün yerine Se geçtiğinde kafes

sabitleri azalır ve bu da kırınım açılarında azalmaya neden olur. Alttaki Sb_2Se_3 filmi içince tersi bir durum söz konusudur. Bu sonuç, tepe noktalarının alaşım tipi $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'ün (020) ve (120) düzlemleri olarak indekslenebileceğini gösterir [87]. Bu alaşımın oluşumu, Se iyonunun filmin yüzeyine doğru ve S iyonunun SLG'ye doğru difüzyonuna ve tavlama sırasındaki reaksiyonlara atfedilebilir. Bu nedenle, SLG yüzeyinin etrafındaki katmanın esas olarak Sb_2Se_3 'ten oluştuğu, üst yüzey katmanının ise S açısından zengin $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'den oluştuğu sonucuna varılabilir. XRD tarafından ortaya çıkarılan yapı, SEM analiz sonuçlarıyla tutarlıdır.



Şekil 4.5. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin XRD desenleri



Şekil 4.6. Kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin 14-18 ° arası XRD desenleri

Sb_2S_3 , Sb_2Se_3 ve $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin kristal oryantasyonu, yük taşıyıcı transferi ve faydalı tane sınırlarının oluşumu hakkında önemli bilgiler sağladığı için güneş hücresinin performansını belirlemede önemli bir faktördür [77]. Bu ince filmler, alt tabaka tipine ve sıcaklığa bağlı olarak biriktirme sırasında yatay (hkl , $l=0$) veya dikey (hkl , $l\neq 0$) yönlerinde kristalleşebilir. Fotovoltaik uygulamalarda, c-ekseninin alt tabakaya eğildiği dikey kristalleşmenin, soğurucu tabaka boyunca yük taşınması için avantajlı olduğu düşünülmektedir [78, 79]. Şekil 4.5’de görüldüğü gibi üretilen Sb_2S_3 ve Sb_2Se_3 ince filmlerinin aksine $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmi (221) yönü boyunca tercihli yönelim göstermektedir. Bu üretilen ($hk1$) yönelimli kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmin PV uygulamalarda daha iyi bir performans sergileyeceğini gösterir [79].



5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Uygun soğurucu malzeme üretimi, yüksek verimli güneş hücreleri elde etmek için çok önemlidir, çünkü bu güneş hücresinde kullanılan malzemelerin morfolojik, yapısal, elektriksel ve kusur özelliklerini etkiler. Bu bağlamda, iyi özelliklere sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin üretimi için hem tek aşamalı hem de iki aşamalı biriktirme yöntemleri oluşturulmuştur. Tek aşamalı yöntemle üretilen filmlerin, filmlerde oluşan boşluklar ile zayıf morfolojiden muzdarip olduğu gözlemlenmiştir, bu da yük transferinin direncini ve taşıyıcıların yeniden birleşme olasılığını arttırır. Büyütülmüş Sb_2Se_3 ince filmlerin sülfürizasyonuna dayanan iki aşamalı yöntem ise, homojen yüzey morfolojisi sağlayabilir. Ayrıca, mevcut üretim yöntemleri çözelti bazlı biriktirme yöntemlerine dayandığından çok fazla kimyasal atık oluşmaktadır. Çevre kirliliğini önlemek için $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin sentezlenmesi için doğa dostu ve basit iki aşamalı bir süreç geliştirmek istenmektedir. Bu çalışmada, kuvars ampul içerisinde miknatıssal saçırma tekniği ile büyütülmüş Sb_2Se_3 ince filmlerin sülfürizasyonu ile $x = 0; 0,12; 0,35; 0,48$ ve $0,86$ konsantrasyonlarına sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri üretilmiştir. İnce filmlerin sülfürlenmesi için sülfür buharı veya H_2S gazı ortamı gereklidir. Toksik H_2S gazıyla karşılaştırıldığında, sülfürleme için elementel kükürt kullanmak daha güvenli bir seçimdir. Sülfür genellikle fırının ayrı bir bölgesinde buharlaştırılır sülfür içeren bir ortam üretmek için sülfür buharı öncü filmin üzerine yönlendirilir. Bu aynı zamanda sülfürün havaya salınmasında sebep olur. Sülfür tozu ve ince filmi bir kuvars ampulün içine yerleştirmek, vakum altında kapamak ve ardından ısı işlem uygulamak uygun bir yöntemdir. Bu sayede sülfürizasyon sırasında açığa çıkan zehirli gazların havaya yayılması engellenir. Bu çalışmada PV uygulamaları için doğa dostu ve basit iki aşamalı yöntemle büyütülen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerinin morfolojik, optik ve yapısal özelliklerinin araştırılmıştır.

Üretilen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin optik, morfolojik ve yapısal karakterizasyonları, uygun bant aralığına sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin, uygun oryantasyon ve kompakt morfolojinin S/S+Se atom oranının ayarlanmasıyla elde edilebileceğini ortaya koymuştur. Mevcut iki aşamalı yöntemle üretilen $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmler arasında, $x = 0,12$ olan film, birkaç yüz nanometre çapında tanelere sahip kompakt morfoloji sergilemiştir. Ayrıca, $1,30$ eV'lik optik aralığı, Shockley-Queisser modeline göre optimum kabul edilebilir. Ayrıca, $x = 0,12$ olan film için taşıyıcı taşınması için önemli olan $[hk1]$ yönündeki TC'nin daha yüksek olduğu

gözlemlenmiştir. Ancak x değeri 0,12'den büyük olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmler için büyümenin $[hk0]$ yönünde daha fazla yönlendiği gözlemlenmiştir. Ayrıca, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin S içeriği $x = 0,35$ 'e yükseldiğinde, filmde boşluklar oluşmaya başlamıştır, bu, Se yerine daha fazla S ikame edildiğinde daha yüksek hacim küçülmesine bağlı olabilir. Raman analizlerine göre, $x = 0,12$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince film ile karşılaştırıldığında, diğer numuneler için pik yoğunluklarının daha küçük olduğu gözlemlenmiştir. $x = 0,35$ ve $0,48$ olan $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerdeki taneler geniş bir boyut dağılımına sahiptir ve SEM görüntülerinde görülebileceği gibi rastgele yönelmiş kristal oluşumu yaygındır, bu da bu örneklerde Raman pik yoğunluklarının azalmasına yol açmış olabilir. Ayrıca, $x > 0,12$ olan filmler saçılma hacminde yapısal kusurların veya filmlerin bileşimindeki değişikliğin göstergesi olabilecek daha geniş bantlara sahiptir. Bu bulgu, bu filmler için boşluk gelişimini gösteren SEM yüzey analizi ile doğrulanmaktadır. Özetlemek gerekirse, üretilen numunelerin yapısal ve optik özellikleri, sunulan yöntemde yüksek miktarlarda sülfür tozu kullanımının $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri PV uygulamaları için tamamen kabul edilemez hale getirdiğini ortaya koymaktadır. Bu çalışmanın bulguları, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ filmlerinin yapısal ve optik özelliklerinin daha iyi kontrol edilmesini sağlayan bir prosedürün geliştirilmesine yardımcı olabilir.

Güneş hücrelerinden yüksek verimlilik elde etmek için temel kriterlerden biri, aynı anda yüksek açık devre gerilimi (V_{OC}) ve kısa devre akımı (I_{SC}) elde etmektir. $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ alaşım filminin bileşimsel manipülasyonu, $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'teki Se oranını basitçe artırarak veya azaltarak I_{SC} veya V_{OC} 'yi iyileştirme fırsatı sunar. Ancak bu yaklaşım, bant aralığı azalmasının bir sonucu olarak I_{SC} 'deki iyileştirmeye V_{OC} kaybının eşlik ettiği veya bunun tersi olduğu bir ikileme karşı karşıyadır. Buda ulaşılabilir maksimum verimlilik değerlerini sınırlandırabilir. Kademeli yapıya sahip güneş hücrelerinin, I_{SC} ve V_{OC} arasındaki bu ikilemi önleyerek spektral tepkiyi ve açık devre voltajını aynı anda iyileştirebilir. Bu çalışmada, kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmleri üretmek için kolay ve etkili bir yöntem sunarak, üretilen kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmlerin özellikleri incelenmiştir.

Bu çalışmada, kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmini üretmek için, ilk olarak, Sb_2Se_3 filmi DC manyetik saçıma tekniği ile soda kireç camı (SLG) altlığı üzerine büyütüldü. İkinci olarak, Sb_2Se_3 üzerine Sb_2S_3 ince filmleri üretmek için hidrotermal biriktirme yöntemine başvuruldu. Son olarak, Sb_2Se_3 ve Sb_2S_3 arasındaki reaksiyonu

başlatmak için vakum ortamında termal tavlama işlemi gerçekleştirildi. Bu iki aşamalı yöntem, SLG yüzeyinin etrafındaki katmanın esas olarak Sb_2Se_3 'ten, üst yüzey katmanının ise S açısından zengin $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ 'den oluştuğu kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filminin eldesini sağlamıştır. Üretilen bu yapı spektral tepkiyi ve açık devre voltajını aynı anda iyileştirerek yüksek verimliliğe sahip güneş hücrelerinin eldesini sağlayabilir. Ayrıca üretilen kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filminin (hk1) yönelimine sahip olması soğurucu tabaka boyunca yük taşınması için avantaj sağlayabileceğini göstermektedir. Özetle, sonuçların tümü, kullanılan bu yöntemin güneş hücreleri için yüksek kaliteli kademeli bileşime sahip $Sb_2(S_xSe_{1-x})_3$ ince filmler elde etme potansiyeline sahip olduğunu göstermiştir.



KAYNAKLAR

1. Bleicher, A. ve Pehlken, A. (Editörler). (2020). The dependency of renewable energy technologies on critical resources, *The Material Basis of Energy Transitions ve Academic Press*, 49-70.
2. Yoshikawa, K., Kawasaki, H., Yoshida, W., Irie, T., Konishi, K Uto, T., Adachi, D., Kanematsu, M., Hisashi, U. ve Yamamoto, K. (2017). Silicon heterojunction solar cell with interdigitated back contacts for a photoconversion efficiency over 26%. *Nature Energy*, 2(5), 17032.
3. İnternet: First Solar, Inc. Press Release. (2016). First Solar achieves yet another cell conversion efficiency world record. URL:<https://investor.firstsolar.com/news/press-release-details/2016/First-Solar-Achieves-Yet-Another-Cell-Conversion-Efficiency-World-Record/default.aspx>, Son Erişim Tarihi: 17.04.2022.
4. Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T. ve Sugimoto, H. (2019). Cd-free Cu(In,Ga)(Se,S)₂ thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1863-1867.
5. Chen, C., Wang, L., Gao, L., Nam, D., Li, D., Li, K., Zhao, Y., Ge, C., Cheong, H., Liu, H. ve Song, H. (2017). 6.5% Certified Efficiency Sb₂Se₃ Solar Cells Using PbS Colloidal Quantum Dot Film as Hole-Transporting Layer. *ACS Energy Letters*, 2(9), 2125-2132.
6. Tang, R., Wang, X., Lian, W., Huang, J., Wei, Q., Huang, M., Yin, Y., Jiang, C., Yang, S., Xing, G., Chen, S., Zhu, C., Hao, X., Green, M. A. ve Chen, T. (2020). Hydrothermal deposition of antimony selenosulfide thin films enables solar cells with 10% efficiency. *Nature Energy*, 5(8), 587-595.
7. Shockley, W. ve Queisser, H. J. (1961). Detailed balance limit of efficiency of p-n junction solar cells. *Journal of Applied Physics*, 32(3), 510-519.
8. Zeng, K., Xue, D.-J. ve Tang, J. (2016). Antimony selenide thin-film solar cells. *Semiconductor Science and Technology*, 31(6), 063001.
9. Yang, B., Xue, D. J., Leng, M., Zhong, J., Wang, L., Song, H., Zhou, Y. ve Tang, J. (2015). Hydrazine solution processed Sb₂S₃, Sb₂Se₃ and Sb₂(S_{1-x}Se_x)₃ film: molecular precursor identification, film fabrication and band gap tuning. *Scientific Reports*, 5(1), 1-11.
10. Rubright, S. L. M., Pearce, L. L. ve Peterson, J. (2017). Environmental toxicology of hydrogen sulfide. *Nitric Oxide: Biology and Chemistry*, 71, 1.
11. İnternet: Williams, D. R. Sun Fact Sheet. NASA Goddard Space Flight Center. URL: <https://nssdc.gsfc.nasa.gov/planetary/factsheet/sunfact.html>, Son Erişim Tarihi: 17.04.2022.
12. Dambhare, M. V., Butey, B. ve Moharil, S. V. (2021). Solar photovoltaic technology: A review of different types of solar cells and its future trends. *Journal of Physics: Conference Series*, 1913(1), 012053.
13. Masuko, K., Shigematsu, M., Hashiguchi, T., Fujishima, D., Kai, M., Yoshimura, N., Yamaguchi, T., Ichihashi, Y., Mishima, T., Matsubara, N., Yamanishi, T., Takahama, T., Taguchi, M., Maruyama, E. ve Okamoto, S. (2014). Achievement of more than 25% conversion efficiency with crystalline silicon heterojunction solar cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6), 1433-1435.

14. Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W. and Dunlop, E. D. (2016). Solar cell efficiency tables (version 47). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 24(1), 3-11.
15. Green, M. A. (2007). Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18(1), 15-19.
16. Kessler, F. ve Rudmann, D. (2004). Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules. *Solar Energy*, 77(6), 685-695.
17. Staebler, D. ve Wronski, C. (1977). Reversible conductivity changes in discharge-produced amorphous Si. *Applied Physics Letters*, 31(4), 292-294.
18. Matsui, T., Sai, H., Saito, K. ve Kondo, M. (2013). High-efficiency thin-film silicon solar cells with improved light-soaking stability. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 21(6), 1363-1369.
19. Pamplin, B. (1960). Super-cell structure of semiconductors. *Nature*, 188(4745), 136-137.
20. Bai, Z., Yang, J. ve Wang, D. (2011). Thin film CdTe solar cells with an absorber layer thickness in micro-and sub-micrometer scale. *Applied Physics Letters*, 99(14), 143502.
21. Romeo, N., Bosio, A. ve Romeo, A. (2010). An innovative process suitable to produce high-efficiency CdTe/CdS thin-film modules. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 94(1), 2-7.
22. Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Kiowski, O., Bauer, A., Friedlmeier, T. M. ve Powalla, M. (2015). Properties of Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with new record efficiencies up to 21.7%. *Physica Status Solidi (RRL)-Rapid Research Letters*, 9(1), 28-31.
23. Choi, Y. C., Lee, D. U., Noh, J. H., Kim, E. K., ve Seok, S. I. (2014). Highly improved Sb₂S₃ sensitized-inorganic-organic heterojunction solar cells and quantification of traps by deep-level transient spectroscopy. *Advanced Functional Materials*, 24(23), 3587-3592.
24. Yin, Y., Wu, C., Tang, R., Jiang, C., Jiang, G., Liu, W., Chen, T. ve Zhu, C. (2019). Composition engineering of Sb₂S₃ film enabling high performance solar cells. *Science Bulletin*, 64(2), 136-141.
25. Kim, D. H., Lee, S. J., Park, M. S., Kang, J. K., Heo, J. H., Im, S. H. ve Sung, S. J. (2014). Highly reproducible planar Sb₂S₃-sensitized solar cells based on atomic layer deposition. *Nanoscale*, 6(23), 14549-14554.
26. Englman, T., Terkieltaub, E. ve Etgar, L. (2015). High open circuit voltage in Sb₂S₃/metal oxide-based solar cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(23), 12904-12909.
27. Chen, C., Bobela, D.C., Yang, Y., Lu, S., Zeng, K., Ge, C., Yang, B., Gao, L., Zhao, Y., Beard, M.C. ve Tang, J. (2017). Characterization of basic physical properties of Sb₂Se₃ and its relevance for photovoltaics. *Frontiers of Optoelectronics*, 10(1), 18-30.
28. Wang, X., Li, J., Liu, W., Yang, S., Zhu, C. ve Chen, T. (2017). A fast chemical approach towards Sb₂S₃ film with a large grain size for high-performance planar heterojunction solar cells. *Nanoscale*, 9(10), 3386-3390.

29. Choi, Y. C., Mandal, T. N., Yang, W. S., Lee, Y. H., Im, S. H., Noh, J. H. ve Seok, S. I. (2014). Sb₂Se₃-sensitized inorganic–organic heterojunction solar cells fabricated using a single-source precursor. *Angewandte Chemie*, 126(5), 1353-1357.
30. Wang, X., Tang, R., Wu, C., Zhu, C. ve Chen, T. (2018). Development of antimony sulfide–selenide Sb₂(S,Se)₃-based solar cells. *Journal of Energy Chemistry*, 27(3), 713-721.
31. Chen, G. Y., Dneg, B., Cai, G. B., Zhang, T. K., Dong, W. F., Zhang, W. X. ve Xu, A. W. (2008). The fractal splitting growth of Sb₂S₃ and Sb₂Se₃ hierarchical nanostructures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(3), 672-679.
32. Nayak, B. B., Acharya, H. N., Chaudhuri, T. K. ve Mitra, G. B. (1982). The dip-dry technique for preparing photosensitive Sb₂S₃ films. *Thin Solid Films*, 92(4), 309-314.
33. Chen, G. Y., Zhang, W. X. ve Xu, A. W. (2010). Synthesis and characterization of single-crystal Sb₂S₃ nanotubes via an EDTA-assisted hydrothermal route. *Materials Chemistry and Physics*, 123(1), 236-240.
34. Ota, J. ve Srivastava, S. K. (2007). Tartaric acid assisted growth of Sb₂S₃ nanorods by a simple wet chemical method. *Crystal Growth & Design*, 7(2), 343-347.
35. Hasan, M. R., Arinze, E. S., Singh, A. K., Oleshko, V. P., Guo, S., Rani, A., Cheng, Y., Kalish, I., Zaghoul, M. E., Rao, M. V. ve Nguyen, N. V. (2016). An antimony selenide molecular ink for flexible broadband photodetectors. *Advanced Electronic Materials*, 2(9), 1600182.
36. Jiménez, T., León-Pimentel, C. I., Seuret-Jiménez, D. ve Courel, M. (2019). State of the Art on Sb₂(S_{1-x},Se_x)₃ Thin Film Solar Cells. *General Chemistry*, 5(2), 180029.
37. Savadogo, O. and Mandal, K. C. (1994). Fabrication of low-cost n-Sb₂S₃/p-Ge heterojunction solar cells. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 27(5), 1070.
38. George, J. ve Radhakrishnan, M. K. (1981). Space-charge limited conduction in antimony trisulphide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 14(5), 899.
39. Mane, R. S. ve Lokhande, C. D. (2000). Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 65(1), 1-31.
40. Nair, P. K., Nair, M. T. S., Garcia, V. M., Arenas, O., Pena, Y., Castillo, A., Ayala, I. T., Gomezdaza, O., Sanchez, A., Campos, J. J. S. E. M. ve Hu, H. (1998). Semiconductor thin films by chemical bath deposition for solar energy related applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 52(3-4), 313-344.
41. Liu, X., Xiao, X., Yang, Y., Xue, D. J., Li, D. B., Chen, C., Lu, S., Gao, L., He, Y., Beard, M. C. ve Wang, G. (2017). Enhanced Sb₂Se₃ solar cell performance through theory-guided defect control. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(10), 861-870.
42. Zhou, Y., Leng, M., Xia, Z., Zhong, J., Song, H., Liu, X., Yang, B., Zhang, J., Chen, J., Zhou, K. ve Han, J. (2014). Solution-processed antimony selenide heterojunction solar cells. *Advanced Energy Materials*, 4(8), 1301846.
43. Hu, X., Tao, J., Weng, G., Jiang, J., Chen, S., Zhu, Z. ve Chu, J. (2018). Investigation of electrically-active defects in Sb₂Se₃ thin-film solar cells with up to 5.91% efficiency via admittance spectroscopy. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 186, 324-329.

44. Hu, X., Tao, J., Chen, S., Xue, J., Weng, G., Hu, Z., Jiang, J., Chen, S., Zhu, Z. ve Chu, J. (2018). Improving the efficiency of Sb_2Se_3 thin-film solar cells by post annealing treatment in vacuum condition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 187, 170-175.
45. Liang, G. X., Zhang, X. H., Ma, H. L., Hu, J. G., Fan, B., Luo, Z. K., Zheng, Z. H., Luo, J. T. ve Fan, P. (2017). Facile preparation and enhanced photoelectrical performance of Sb_2Se_3 nanorods by magnetron sputtering deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 160, 257-262.
46. El-Sayad, E. A. (2008). Compositional dependence of the optical properties of amorphous $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ thin films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(32), 3806-3811.
47. Deng, Z., Mansuripur, M. ve Muscat, A. J. (2009). Simple colloidal synthesis of single-crystal Sb-Se-S nanotubes with composition dependent band-gap energy in the near-infrared. *Nano Letters*, 9(5), 2015-2020.
48. McCarthy, C. L., Webber, D. H., Schueller, E. C. ve Brutchey, R. L. (2015). Solution-Phase Conversion of Bulk Metal Oxides to Metal Chalcogenides Using a Simple Thiol–Amine Solvent Mixture. *Angewandte Chemie*, 127(29), 8498-8501.
49. Pérez-Martínez, D., Gonzaga-Sánchez, J. D., De Bray-Sánchez, F., Vázquez-García, G., Escorcía-García, J., Nair, M. T. S. ve Nair, P. K. (2016). Simple solar cells of 3.5% efficiency with antimony sulfide-selenide thin films. *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 10(5), 388-396.
50. Wang, W., Chen, G., Wang, Z., Wang, K., Chen, S., Huang, Z., Wang, X., Chen, T., Zhu, C. ve Kong, X. (2018). Full-inorganic $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ solar cells using carbon as both hole selection material and electrode. *Electrochimica Acta*, 290, 457-464.
51. Yang, B., Qin, S., Xue, D. J., Chen, C., He, Y. S., Niu, D., Huang, H. ve Tang, J. (2017). In situ sulfurization to generate $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$ alloyed films and their application for photovoltaics. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(1), 113-122.
52. Ishaq, M., Deng, H., Yuan, S., Zhang, H., Khan, J., Farooq, U., Song, H. ve Tang, J. (2018). Efficient double buffer layer $\text{Sb}_2(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_3$ thin film solar cell via single source evaporation. *Solar RRL*, 2(10), 1800144.
53. Zhang, Y., Li, J., Jiang, G., Liu, W., Yang, S., Zhu, C. ve Chen, T. (2017). Selenium-graded $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ for planar heterojunction solar cell delivering a certified power conversion efficiency of 5.71%. *Solar RRL*, 1(5), 1700017.
54. Jaramillo-Quintero, O. A., Rincón, M. E., Vázquez-García, G. ve Nair, P. K. (2018). Influence of the electron buffer layer on the photovoltaic performance of planar $\text{Sb}_2(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_3$ solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(9), 709-717.
55. Jiménez, T., Seuret-Jiménez, D., Vigil-Galán, O., Basurto-Pensado, M. A. ve Courel, M. (2018). $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ solar cells: the impact of radiative and non-radiative loss mechanisms. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 51(43), 435501.
56. Wu, C., Zhang, L., Ding, H., Ju, H., Jin, X., Wang, X., Zhu, C. ve Chen, T. (2018). Direct solution deposition of device quality $\text{Sb}_2\text{S}_{3-x}\text{Se}_x$ films for high efficiency solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 183, 52-58.

57. Wu, C., Jiang, C., Wang, X., Ding, H., Ju, H., Zhang, L., Chen, T. ve Zhu, C. (2018). Interfacial Engineering by Indium-Doped CdS for High Efficiency Solution Processed $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 11(3), 3207-3213.
58. Wang, W., Wang, X., Chen, G., Yao, L., Huang, X., Chen, T., Zhu, C., Chen, S., Huang, Z. ve Zhang, Y. (2019). Over 6% certified $\text{Sb}_2(\text{S},\text{Se})_3$ solar cells fabricated via in situ hydrothermal growth and postselenization. *Advanced Electronic Materials*, 5(2), 1800683.
59. Jiang, C., Yao, J., Huang, P., Tang, R., Wang, X., Lei, X., Zeng, H., Chang, S., Zhong, H., Yao, H. ve Zhu, C. (2020). Perovskite quantum dots exhibiting strong hole extraction capability for efficient inorganic thin film solar cells. *Cell Reports Physical Science*, 1(1), 100001.
60. Chen, C., Li, W., Zhou, Y., Chen, C., Luo, M., Liu, X., Zeng, K., Yang, B., Zhang, C., Han, J. ve Tang, J. (2015). Optical properties of amorphous and polycrystalline Sb_2Se_3 thin films prepared by thermal evaporation. *Applied Physics Letters*, 107(4), 043905.
61. Ergen, O., Gilbert, S. M., Pham, T., Turner, S. J., Tan, M. T. Z., Worsley, M. A. ve Zettl, A. (2017). Graded bandgap perovskite solar cells. *Nature materials*, 16(5), 522-525.
62. Du, H. J., Wang, W. C., Ma, B., Long, T. ve Zhu, J. Z. (2015). Band structure adjustment of solar cells by gradient doping. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 40, 570-577.
63. Bailie, C. D., Christoforo, M. G., Mailoa, J. P., Bowring, A. R., Unger, E. L., Nguyen, W. H., Burschka, J., Pellet, N., Lee, J. Z., Grätzel, M. ve Noufi, R. (2015). Semi-transparent perovskite solar cells for tandems with silicon and CIGS. *Energy & Environmental Science*, 8(3), 956-963.
64. Vavale, S. D., Pawar, S. G., Deshmukh, D. H. ve Deshmukh, H. P. (2018). Hydrothermal method for Synthesis of different Nanostructure Metal Oxide thin film. *International Journal of Innovative Knowledge Concepts*, 6(11), 126.
65. Yang, Q., Lu, Z., Liu, J., Lei, X., Chang, Z., Luo, L. ve Sun, X. (2013). Metal oxide and hydroxide nanoarrays: Hydrothermal synthesis and applications as supercapacitors and nanocatalysts. *Progress in Natural Science: Materials International*, 23(4), 351-366.
66. Hohenberg, P. C. ve Halperin, B. I. (1977). Theory of dynamic critical phenomena. *Reviews of Modern Physics*, 49(3), 435.
67. Jolivet, J. P., Cassaignon, S., Chanéac, C., Chiche, D., Durupthy, O. ve Portehault, D. (2010). Design of metal oxide nanoparticles: Control of size, shape, crystalline structure and functionalization by aqueous chemistry. *Comptes Rendus Chimie*, 13(1-2), 40-51.
68. Mavlonov, A., Razykov, T., Raziq, F., Gan, J., Chantana, J., Kawano, Y., Nishimura, T., Wei, H., Zakutayev, A., Minemoto, T. ve Zu, X. (2020). A review of Sb_2Se_3 photovoltaic absorber materials and thin-film solar cells. *Solar Energy*, 201, 227-246.
69. Wen, X., Chen, C., Lu, S., Li, K., Kondrotas, R., Zhao, Y., Chen, W., Gao, L., Wang, C., Zhang, J. ve Niu, G. (2018). Vapor transport deposition of antimony selenide thin film solar cells with 7.6% efficiency. *Nature Communications*, 9(1), 1-10.
70. Li, Z., Liang, X., Li, G., Liu, H., Zhang, H., Guo, J., Chen, J., Shen, K., San, X., Yu, W. ve Schropp, R. E. (2019). 9.2%-efficient core-shell structured antimony selenide nanorod array solar cells. *Nature Communications*, 10(1), 1-9.

71. Li, K., Lu, Y., Ke, X., Li, S., Lu, S., Wang, C., Wang, S., Chen, C. ve Tang, J. (2020). Over 7% efficiency of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ solar cells via V-shaped bandgap engineering. *Solar RRL*, 4(9), 2000220.
72. Wang, X., Tang, R., Jiang, C., Lian, W., Ju, H., Jiang, G., Li, Z., Zhu, C. ve Chen, T. (2020). Manipulating the electrical properties of $\text{Sb}_2(\text{S,Se})_3$ film for high-efficiency solar cell. *Advanced Energy Materials*, 10(40), 2002341.
73. Lei, H., Chen, J., Tan, Z. ve Fang, G. (2019). Review of recent progress in antimony chalcogenide-based solar cells: materials and devices. *Solar RRL*, 3(6), 1900026.
74. Polman, A., Knight, M., Garnett, E. C., Ehrler, B. ve Sinke, W. C. (2016). Photovoltaic materials: Present efficiencies and future challenges. *Science*, 352(6283), 307.
75. Yuan, S., Deng, H., Dong, D., Yang, X., Qiao, K., Hu, C., Song, H., Song, H., He, Z. ve Tang, J. (2016). Efficient planar antimony sulfide thin film photovoltaics with large grain and preferential growth. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 157, 887-893.
76. Kondrotas, R., Zhang, J., Wang, C. ve Tang, J. (2019). Growth mechanism of Sb_2Se_3 thin films for photovoltaic application by vapor transport deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 199, 16-23.
77. Li, Z., Chen, X., Zhu, H., Chen, J., Guo, Y., Zhang, C., Zhang, W., Niu, X. ve Mai, Y. (2017). Sb_2Se_3 thin film solar cells in substrate configuration and the back contact selenization. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 161, 190-196.
78. Tamilselvan, M., Byregowda, A., Su, C. Y., Tseng, C. J. ve Bhattacharyya, A. J. (2019). Planar heterojunction solar cell employing a single-source precursor solution-processed Sb_2S_3 thin film as the light absorber. *ACS Omega*, 4(7), 11380-11387.
79. Deng, H., Yuan, S., Yang, X., Zhang, J., Khan, J., Zhao, Y., Ishaq, M., Ye, W., Cheng, Y. B., Song, H. ve Tang, J. (2018). High-throughput method to deposit continuous composition spread $\text{Sb}_2(\text{Se}_x\text{S}_{1-x})_3$ thin film for photovoltaic application. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(4), 281-290.
80. Efthimiopoulos, I., Zhang, J., Kucway, M., Park, C., Ewing, R.C. ve Wang, Y. (2013). Sb_2Se_3 under pressure. *Scientific Reports*, 3(1), 2665.
81. Liu, Y., Chua, K. T. E., Sum, T. C. ve Gan, C. K. (2014). First-principles study of the lattice dynamics of Sb_2S_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(1), 345-350.
82. Khan, M. D., Awan, S. U., Zequine, C., Zhang, C., Gupta, R. K. ve Revaprasadu, N. (2020). Controlled synthesis of $\text{Sb}_2(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_3$ ($0 \leq x \leq 1$) solid solution and the effect of composition variation on electrocatalytic energy conversion and storage. *ACS Applied Energy Materials*, 3(2), 1448-1460.
83. Tao, J., Hu, X., Xue, J., Wang, Y., Weng, G., Chen, S., Zhu, Z. ve Chu, J. (2019). Investigation of electronic transport mechanisms in Sb_2Se_3 thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 197, 1-6.
84. Shongalova, A., Correia, M. R., Vermang, B., Cunha, J. M. V., Salomé, P. M. P. ve Fernandes, P. A. (2018). On the identification of Sb_2Se_3 using Raman scattering. *MRS Communications*, 8(3), 865-870.

85. Diliegros-Godines, C. J., Santos Cruz, J., Mathews, N. R. ve Pal, M. (2018). Effect of Ag doping on structural, optical and electrical properties of antimony sulfide thin films. *Journal of Materials Science*, 53(16), 11562-11573.
86. Farfán, W., Mosquera, E. ve Marin, C. (2011). Synthesis and blue photoluminescence from naturally dispersed antimony selenide (Sb_2Se_3) 0-D nanoparticles. *Advanced Science Letters*, 4(1), 85-88.
87. Moustafa, A. M. ve El-Sayad, E. A. (2009). Synthesis and Crystal Structure Refinement of $\text{Sb}_2\text{Se}_{3-x}\text{S}_x$ Solid Solutions by Rietveld Analysis of X-Ray Powder Diffraction Data. *Egyptian Journal of Solids*, 32, 71.





TEKNOVERSİTE



teknoversite **AYRICALIĞINDASINIZ**

İSTE

