

## FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ Zn KATKILI CdS İNCE FİLMLERİNİN ELEKTROFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Yılmaz Bulut ÇALMAN

Yüksek Lisans Tezi

Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı Danışman: Prof. Dr. Hafız ALİSOY

## T.C.

## TEKİRDAĞ NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ

## FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

## YÜKSEK LİSANS TEZİ

## FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ Zn KATKILI CdS İNCE FİLMLERİNİN ELEKTROFİZİKSEL ÖZELLİKLERİ

Yılmaz Bulut ÇALMAN

## ELEKTRONİK VE HABERLEŞME MÜHENDİSLİĞİ ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: Prof. Dr. Hafız ALİSOY

TEKİRDAĞ-2021

Her hakkı saklıdır.

## ÖZET

## Yüksek Lisans Tezi

# FOTOVOLTAİK UYGULAMALARI İÇİN ELEKTROBİRİKTİRME YÖNTEMİ İLE BÜYÜTÜLMÜŞ Zn KATKILI CdS İNCE FİLMLERİNİN ELEKTROFİZİKSEL

## ÖZELLİKLERİ

## Yılmaz Bulut ÇALMAN

## Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi

## Fen Bilimleri Enstitüsü

## Elektronik ve Haberleşme Mühendisliği Anabilim Dalı

## Danışman: Prof. Dr. Hafız ALİSOY

2.42eV' lik bant boşluğu ile heterojunction güneş pilleri için tampon tabaka olarak kullanılmak üzere uzun zamandır üzerinde çalışmalar yapılan CdS (Kadmiyum Sülfür) yarıiletkeni önemli bir yarıiletken malzemedir. CdS yarıiletkenin bant aralığının kontrolü ve yapısal özelliklerinin geliştirilmesi önemlidir. Elektrokimyasal olarak yarıiletken ince film birikimi, ekonomik ve geniş alan biriktirme kabiliyetine sahip olduğu için giderek daha popüler hale gelmektedir. Bu çalışmada, Zn (Çinko) katkılı kadmiyum sülfür ince filmler, basit iki elektrotlu bir sistem ve kadmiyum klorür ve sodyum tiyosülfat çözeltilerinin sulu çözeltileri kullanılarak 50° C sıcaklıkta elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile indiyum kalay oksit cam altlıklar üzerine biriktirildi. Zn katkısının yapısal, morfolojik ve optik özellikler üzerindeki etkisi araştırıldı. Sonuçlar incelendiğinde, Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin nano yapıda ve homojen olarak elde edildiği görüldü. Ayrıca Zn katkısının CdS yarıiletken ince filmin bant aralığını artırdığı tespit edildi.

Anahtar kelimeler: CdS, Yariiletken, Elektrokimyasal biriktirme, Zn

2021, 67 sayfa

## ABSTRACT

### MSc. Thesis

# ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF Zn-DOPED CdS THIN FILMS WITH ELECTRODEPOSITION METHOD FOR PHOTOVOLTAIC APPLICATIONS

## Yılmaz Bulut ÇALMAN

Tekirdağ Namık Kemal University

## Graduate School of Natural and Applied Sciences

## Department of Electronics and Communications Engineering

#### Supervisor: Prof. Dr. Hafiz ALİSOY

With a band gap of 2.42eV, CdS (Cadmium Sulphide) semiconductor is an important semiconductor material that has been studied for a long time to be used as a buffer layer for heterojunction solar cells. The semiconductor thin film with electrochemical deposition becomes increasingly popular because it has advantages of economical and capability of large area deposition. In this study, Zn (Zinc) doped cadmium sulfide thin films have been deposited onto indium tin oxide glass substrate by electrodeposition method at 50°C temperature using a simple two-electrode system and aqueous solutions of zinc chloride, cadmium chloride and sodium thiosulfate solutions. The effect of Zn doped on structural, morphological and optical properties was studied. When the results were examined, it was seen that the Zn doped CdS semiconductor thin film was obtained in a nano structure and homogeneously. It was also determined that the Zn additive increased the band gap of the CdS semiconductor thin film.

Key words: CdS, Semiconductor, Electrodeposition, Zn

2021, 67 pages

# İÇİNDEKİLER

Ö	ZET	i
A	BSTRACT	ii
İÇ	CINDEKILER	iii
Çİ	İZELGE DİZİNİ	V
ŞI	EKİL DİZİNİ	vii
Sİ	MGELER ve KISALTMALAR	viii
T	EŞEKKÜR	ix
1.	GİRİŞ	1
2.	TEORİK BİLGİLER	3
	2.1. Enerji	3
	2.2. Yarıiletkenler	8
	2.3. Güneş Pilleri	18
	2.4. Elektrokimyasal Biriktirme	20
	2.5. 4'lü Prop Yöntemi	22
	2.6. Mott-Schottky Teorisi	24
	2.7. Yarıiletkende Foton Soğurulması	28
3.	MATERYALveYÖNTEM	30
	3.1. Çözelti ve Altlıkların Hazırlanması	30
	3.2. Elektrokimyasal Biriktirme Sistemi	31
	3.3. Dönüşümlü Voltmetri	32
	3.4. Optik Özelliklerin Belirlenmesi	34
	3.5. Mott-Schottky Analizi	35
	3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM)	36
	3.7. X ışını kırınımı (XRD)	40
	3.8. Raman Spektroskopisi	41
4.	ARAŞTIRMA BULGULARIveTARTIŞMA	43
	4.1. Zn Katkılı CdS Yarıiletken Üretimi	43
	4.2. Zn Katkılı CdS Yarıiletkenin Üretimi ve Analizi	45

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER	
KAYNAKLAR	53
ÖZGEÇMİŞ	



# ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge2.1. Dünya birincil enerji tüketimi (milyon TEP)	5
Çizelge 2.2. Tipik özdirenç değerleri (300 K oda sıcaklığında)	. 9



# ŞEKİL DİZİNİ

Şekil 2.1. Enerji talebi görünümü4
Şekil 2.2. 2018 yılı itibariyle ülkemiz kurulu gücün kaynaklara göre dağılım grafiği7
Şekil 2.3. GEPA (Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyel atlası
Şekil 2.4. 2018 Yılında Türkiye elektrik üretimi dağılım yüzdeleri
Şekil 2.5. Yalıtkan, Yarıiletken ve İletken Enerji Band Diyagramları9
Şekil 2.6. Silikon monokristal atomlarının kübik kafes sistemindeki genel görüntüsü 10
Şekil 2.7. Silikon kristalinin iki boyutlu gösterimi. (Daireler, silikon atomlarının iç çekirdeğini temsil eder, +4, dört değerlik elektronunun yüküyle nötralize edilen + 4q pozitif yükünü gösterir)
Şekil 2.8. Oda sıcaklığında, kovalent bağların bazıları termal üretim ile kırılır. Her kırık bağ, akım iletimi için uygun hale gelen bir serbest elektron ve deliğe neden olur
Şekil 2.9. N-Tipi ve P-Tipi Yarıiletkende Enerji Bant Diyagramı13
Şekil 2.10. Durum Yoğunluğu Fonksiyonu – N(E) 'nin E enerjisi civarında tanımlanması13
Şekil 2.11. Sıcaklığa göre Fermi-Dirac fonksiyonu değişimi15
Şekil 2.12. Fermi-Dirac ve Maxwell-Boltzmann karşılaştırılması T > 0 K için15
Şekil 2.13. Bir elektrik alan uygulanmış yarıiletkende elektron ve delik hareketi17
Şekil 2.14. Güneş pillerinin yapısı19
Şekil 2.15. Elektrokimyasal Kaplama20
Şekil 2.16. İki elektrotlu hücrede yükseltgenme21
Şekil 2.17. 4 lü Prop Yönteminin şematik gösterimi23
Şekil 2.18. N-tipi bir yarıiletken ile daha büyük bir çalışma fonksiyonuna sahip bir metal arasındaki Schottky bariyeri (a) katılmadan önce metal ve yarı iletken için bant diyagramları (b) kavşak için denge bandı diyagramı25
Şekil 2.19. P-tipi yarı iletken ile daha küçük bir çalışma fonksiyonuna sahip bir metal arasındaki Schottky bariyeri (a) katılmadan önce metal ve yarı iletken için bant diyagramları (b) dengedeki kavşak için bant diyagramı25
Şekil 2.20. Enerji band diyagramı A: ileri beslemede (forward bias) B: geri beslemede (reverse bias)
Şekil 2.21. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler için foton soğurulması
Şekil 3.1. Ultrasonik banyo cihazı30
Şekil 3.2. Elektrokimyasal biriktirme sistemi görüntüsü31
Şekil 3.3. Dönüşümlü voltmetri referans noktasına göre potansiyel sinyali
Şekil 3.4. Dönüşümlü voltmetri
Şekil 3.5. Optik ölçüm sistemi

Şekil 3.6. Pozitif (n-tipi) ve negatif (p-tipi) yarıiletken için Mott-Schottky eğrileri	.35
Şekil 3.7. Malzeme ve Elekron çarpışmasının gösterimi	.37
Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi	.38
Şekil 3.9. NABİLTEM'de kullanılan SEM cihazı	.39
Şekil 3.10. X ışını kırınımı (XRD)	.40
Şekil 3.11. Raman enerji seviyeleri	.42
Şekil 4.1. Elektrokimyasal büyütmede üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistem	.43
Şekil 4.2. Zn katkılı CdS 'ün dönüşümlü voltmetri grafiği	.44
Şekil 4.3. Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmi	.45
Şekil 4.4. Zn katkılı CdS yarıiletkeninin -600µA'de büyütülmesi	.45
Şekil 4.5. Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin SEM görüntüleri	.46
Şekil 4.6. EDS ölçüm sonuçları	.47
Şekil 4.7. CdS yarıiletkeninin standart XRD desenleri	.48
Şekil 4.8. Zn-CdS/ITO ve ITO'nun XRD grafikleri	.49
Şekil 4.9. CdS yarıiletkeninin Mott-Schottky eğrisi	.50
Şekil 4.10. (αhv) <sup>2</sup> 'nin hv'ye göre grafiği	.50
Şekil 4.11. Zn katkılı CdS 'ün Raman Spektrumu	.51

# SİMGELER VE KISALTMALAR

CdS	: Kadmiyum sülfür
CdZnS	: Kadmiyum çinko sülfür
ZnS	: Çinko sülfür
ZnO	: Çinko oksit
LED	: Lightemittingdiode
UV	: Ultraviolet
LD	: Lazer diyot
UEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
TEP	: Ton eşdeğer petrol
IEA	: Uluslararası Enerji Ajansı
OECD	: Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü
IRENA	: Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı
SEM	: Taramalı elektron mikroskop
іто	: İndiyum katkılı Kalay oksit
DC	: Doğru Akım
AC	: Alternatif Akım
NABİLTEM	: Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı
EDS	: Enerji saçınım spektrometresi
XRD	: X ışını Kırınımı

## TEŞEKKÜR

Yüksek lisans eğitimim ve tez çalışmam süresince bana bilimsel katkıları ve tecrübeleriyle her zaman yardımcı olan ve desteklerini esirgemeyen değerli danışman hocam sayın Prof. Dr. Hafiz ALİSOY 'a teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmamın her aşamasında yardım ve desteklerini gördüğüm gerek tez yazım süresince gerek laboratuvar çalışmalarım sırasında yardımlarını hiçbir zaman esirgemeyen değerli hocam sayın Doç. Dr. Kadir ERTÜRK 'e teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca deneylerimi yapmak üzere sağlamış oldukları imkanlardan dolayı Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Katıhal Elektronik Laboratuvarı 'na teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca analizlerdeki katkılarından dolayı Güneş Enerjisi Araştırma ve Uygulama Merkezi (GÜNAM) ve Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Merkezi Laboratuvarı (NABİLTEM) 'e teşekkürlerimi sunarım.

Eğitim hayatımın her aşamasında bana destek olan sevgili aileme ve tez çalışmam boyunca sabır ve anlayışla bana destek olan sevgili eşim İpek ÇALMAN 'a teşekkür ederim.

Ocak, 2021

Yılmaz Bulut ÇALMAN Elektrik-Elektronik Mühendisi

## 1. GİRİŞ

Günümüz bilgi çağında yarıiletken maddeler önemli bir yere sahiptir. Yarıiletkenler ve entegre devre elemanlarındaki gelişim bilginin uzak noktalara hızlı bir biçimde taşınmasına olanak sağlamaktadır. Transistörler, güneş pilleri, ışık yayan diyotlar (LED'ler), dijital ve analog entegre devreler dahil olmak üzere yarıiletkenler günümüz elektroniğinin temelini oluşturur ve sürekli olarak hızlı bir şekilde gelişmektedir. Yarıiletken teknolojisinin tarihi oldukça uzundur. Braun bir nokta temaslı yarıiletkenin alternatif akımı düzelttiğini ve böylece tüm yarıiletkenlerin temelini keşfetti. Braun, 1874 yılında Würzburg Üniversitesinde elektrik iletebilen kristaller üzerinde çalışmıştı. Akımın, ince bir metal tel ile temas eden kurşun sülfür galen kristalinde bir vönde serbestçe aktığını buldu. Bu uygulama 1900 'lerin başında bir "kristal radyo" setinde sinyal dedektörü olarak kullanılmıştır. Radyo dedektörleri olarak 1935 den beri silisyumdan imal edilmiş nokta temaslı diyotlar ve selenyum doğrultucular kullanılmaktadır. Radarın gelişmesi sonucunda dedektör diyotların kullanımı ve gereksinimi artmıştır. Bu süre zarfında saflık oranı yüksek germinyum ve silisyum elde etme teknikleri geliştirilmiştir. 1942 'de Bethes, akımın metal içerisinde bulunan elektronların emisyonu ile meydana geldiğini belirten termiyonikemisyon teorisini geliştirmiştir (Neamen, (2011). Ardından ilk transistör William Shockle, Jhon Bardeen ve Walter Brattain tarafından 1947 yılında üretilerek Bell laboratuarlarında test edilmiştir. Bu ilk transistörpoli-kristal germanyum kullanılarak elde edilmiştir. Germanyum transistörlerin ısıdan fazla etkilenmesi nedeni ile ilerleyen yıllarda silisyum transistörler kullanılmaya başlandı.

Son yıllarda periyodik tablonun II. ve VI. grubu bileşikleri (CdS, CdSe, ZnS, ZnSe, CdTe gibi) fotovoltaik uygulama alanlarında oldukça fazla ilgi görmeye başlamıştır. Bu bileşikler arasından CdS, 2.42eV' luk optik bant boşluğuna sahip önemli bir yarıiletken malzemedir ve güneş pilleri için tampon tabaka olarak uzun yıllardır üzerinde çalışılmaktadır. Ancak 512 nm' den daha düşük dalga boyuna sahip görünür dalgalar, CdS 'ün optik bant boşluğunun dar olması sebebi ile CdS pencere katmanı tarafından emilir. Bu durum güneş pili emme tabakasının emilimini engeller. Buna ek olarak kadmiyum bir toksit maddedir ve toksit maddeler insan sağlığına zararlıdır. Bu nedenle, CdS'ün yerine nispeten çevre dostu ve büyük bir bant boşluğuna sahip yarıiletken malzeme olan ZnS 'ün (cubicEg = 3.54eV (300 K), hexagonal Eg= 3.91 eV (300 K)) araştırmalarına olan ilgi artmıştır. Ancak, ZnS'ün bakır indiyum galyum selenid (CIGS) ve kadmiyum tellür (CdTe) ince film güneş pilleri ile kafes eşleşmesinin zayıf olduğu görülmüştür (Zhang,Xue, Feng, ve Guo, 2019).

Bu çalışmada nispeten çevre dostu olan ve CdS 'e oranla daha yüksek bant boşluğu sayesinde güneş pillerinde pencere katmanı olarak kullanılmak üzere CdZnS (kadmiyum çinko sülfür) yarıiletken ince filmleri üzerinde çalışıldı. Böylece bir taraftan CdZnS filmlerdeki kadmiyum miktarı azalırken, diğer taraftan CdZnS ince filmindeki çinko miktarı kontrol edilerek ince filmin optik özelliklerinin değiştirilebilmesi ve böylece güneş pilinin verimliliğinin arttırılabilmesi amaçlandı.

Yarıiletken ince filmleri hazırlamak için termal buharlaştırma, atomik tabaka birikimi, ultrasonik püskürtme (USP), elektrokimyasal biriktirme (ECD) vb. gibi birçok yöntem kullanılmaktadır. Bu tez çalışmasında yarıiletken ince film kaplaması için elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Elektrokimyasal biriktirme yöntemi, maliyet açısından düşük olması, iç katkılanmaya imkân vermesi, düşük sıcaklıklarda yapılabilmesi ve yüksek teknolojik koşulları gerektirmemesi nedeniyle tercih edilmiştir. Ayrıca elektrokimyasal biriktirme yönteminde süreç basittir ve biriktirme parametrelerinin kontrolü daha kolaydır. Elde edilen yarıiletken filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

## 2. TEORİK BİLGİLER

#### 2.1. Enerji

Enerji, günümüzde hayatı kolaylaştıran medeniyetin en önemli parçalarından biridir. Ancak son dönemlerde kullanılan enerji üretim ve tüketim metotları, ne yazık ki enerji kaynaklarımızın büyük bir hızla tükenmesine ve bunun neticesinde de doğa üzerinde telafisi olmayan hasarlara sebep olmaktadır. Özellikle fosil kaynakların sınırlı olması ve ortaya çıkarttığı çevre kirliliği nedeni ile enerji üretim yöntemlerinde yenilenebilir ve çevre dostu kaynakların kullanılması ve geliştirilmesi giderek daha önemli hale gelmiştir (Varınca ve Gönüllü, 2006). Özellikle XVIII. yüzyıl sonu ve XIX. yüzyılın ilk yarısında ortaya çıkan sanayi devrimi neticesinde enerji ihtiyacı hızla artış göstermiştir. Öyle ki, taş kömürü 1760 'da buhar makinasının bulunması ile beyaz kömür 1873 'te dinamonun bulunması ile petrol 1900 'lerde içten yanmalı motorların bulunması ile büyük bir önem kazanmıştır. Bu gibi buluşların sayesinde günümüz çağdaş sanayisi bugünkü aşamasına ulaşmıştır (Doğanay ve Coşkun, 2017). Enerji asla sıfırdan üretilemez sadece bir formdan diğerine dönüştürülebilir ve enerjinin formu zamanla değişse bile toplam miktarı değişmez.

Fosil yakıtlarda aslında kimyasal enerji biçiminde depo edilen milyonlarca yıllık güneş enerjisinin birikiminden ibarettir. Ancak insanlar bu yakıtları doğada üretildiklerinden çok daha hızı bir biçimde tüketmektedirler. Bu nedenle fosil yakıtlar sürdürülebilir bir enerji kaynağı değildir. Sanayi devriminden önde ana enerji kaynağı olarak güneş enerjisinin ikinci bir formu olan ahşap ve biokütleydi. Ancak o zamanlarda bu enerji tüketim şekli sürdürülebilir değildi. Çünkü artan nüfus yoğunluğuna bağlı olarak ormanlar yok ediliyordu. Enerjiden faydalanmak için elektrik enerjisini mekanik enerjiye dönüştürmede kullanılan elektrik motorlarında olduğu gibi, enerjiyi ihtiyacımız olan forma dönüştürürüz. Toplumların modern olması genel olarak enerjiyi bir formdan başka bir forma dönüştürme yeteneğine dayanır. Teknolojik olarak en gelişmiş ülkeler aynı zamanda en fazla enerji tüketen ülkelerdir. Bazı çalışmalara göre bugün 7 miyar olan dünya nüfusu 2040 yılında yaklaşık 9 milyar olmasını öngörmektedir. Dünya nüfusundaki bu hızlı artışın yanı sıra birçok ülkedeki yaşam standardı da hızla artmaktadır. Dünya nüfusundaki bu artışa bağlı olarak enerji ihtiyacı da hızla artış göstermektedir. Birçok bilim insanı enerji sorunu ile mücadele etmenin 21. yüzyılda insanların mücadele etmesi gereken en büyük zorluklar arasında olacağını düşünmektedir. Sanayi devriminin bir sonucu olarak fosil yakıtlara olan bağımlılıkta artmıştır (Jager, Isabella, Smets, Swaaij, ve Zeman, 2014). Fosil yakıt kaynaklı enerji üretim ve tüketimi insan sağlığına ve doğaya ciddi zararlar vermektedir. Örneğin 1 gr kömürün yanması ile 4 gr karbondioksit (CO<sub>2</sub>) gazı ortaya çıkmaktadır. Atmosfere verilen bu CO<sub>2</sub> gazı sera etkisi gibi zararlara neden olmaktadır. Özellikle linyit yakıtlara dayalı termik santraller çevreye en çok zarar veren elektrik üretim yöntemi olmaktadır. Termik santrallerde fosil yakıtların ( kömür, doğalgaz, fueloil gibi) yanması sonucu meydana gelen ısı kullanılarak suyun ısıtılması sağlanır ve ısıtılan su ile yüksek basınçlı buhar oluşturulur. Bu buhar türbin rotoru ve jeneratör vasıtası ile elektrik enerjisine dönüştürülür (Varınca ve Gönüllü, 2006). Endüstriyel çalışmalar sonucu atmosfere her yıl yaklaşık olarak yirmi milyar ton karbondioksit (CO<sub>2</sub>), iki milyon ton kurşun, yüz milyon ton kükürt ve diğer zararlı kimyasallar salınmaktadır. Özellikle petrol ve kömür gibi yakıtlardan ortaya çıkan karbon gazları, azot oksitler ve kükürt dioksit yağmur damlaları ile birleşince ortaya karbonik asit, nitrik asit ve sülfürik asit gibi zararlı asitler meydana gelir. Bu gazlar hem asit yağmurları olarak toprağı, suyu ve havayı zehirlemekte hem de sera etkisi ile küresel ısınmaya sebep olmaktadır. Sonuç olarak bütün canlılara zarar vermektedir.

Öte yandan dünya genelinde giderek azalan fosil yakıt rezervleri gelecekte bu yakıtların tümüyle tükenme tehlikesi oluşturmaktadır (Kumbur, Özer, Özsoy, ve Avcı, 2005). UEA (Uluslararası Enerji Ajansı) 'nın çalışmalarına göre 2015 yılı itibarı ile 14 milyar TEP (ton eşdeğer petrol) 'lik dünya birincil enerji ihtiyacı, mevcut enerji tüketim yöntemleri ve tüketim hızı devam ederse gelecek 20 yıl da %45 oranında artarak 20,3 Milyar TEP 'e ulaşması öngörülmektedir (Koç, Yağlı, Koç, ve Uğurlu, 2018).



Şekil 2.1. Enerji talebi görünümü (Anonim-f, 2018)

Dünya genelinde enerji kullanımı teknolojik gelişmeler, nüfus artışı ve ekonomik büyüme gibi değişkenlere bağlı olarak bölgesel farklılıklara göre sürekli bir artış göstermektedir. Ayrıca, enerji ihtiyacındaki bu artış ülkelere göre de farklılık göstermektedir. Özellikle doksanlı yıllardan sonra gelişmekte olan ülkelerin enerji talepleri giderek artarken gelişmiş ülkelerin taleplerinde giderek yavaşlama gözlemlenmiştir. Bu sebeple, gelecek 30 yıl içinde OECD (Ekonomik Kalkınma ve İşbirliği Örgütü) içerisindeki ülkelerin enerji ihtiyacı %17 artarken, OECD dışında kalan ülkelerde % 90 artış olması öngörülmektedir. Ekonomik olarak hızlı büyüme gösteren Çin ve Hindistan gibi nüfus yoğunluğu fazla olan ülkelerden dolayı Asya kıtasındaki enerji talebi hızlı bir artış göstermektedir (Yılmaz, 2012).

Ülkemiz dünyada, birincil enerji tüketiminde 19. sırada yer almaktadır. Bazı ülkelerin birincil enerji tüketimleri Çizelge 2.1 'de verilmiştir (Koç, Yağlı, Koç, ve Uğurlu, 2018).

ÜLKE	2013	2014	2015	Dünya Toplamındaki Payı (%)	Sıra
Çin	2903,9	2970,3	3014,0	22,9%	1
ABD	2271,7	2300,5	2280,6	17,3%	2
Hindistan	626,0	666,2	700,5	5,3%	3
Rusya	688,0	689,8	666,8	5,1%	4
Japonya	465,8	453,9	448,5	3,4%	5
Kanada	335,0	335,5	329,9	2,5%	6
Almanya	325,8	311,9	320,6	2,4%	7
Brezilya	290,0	297,6	292,8	2,2%	8
Güney Kore	270,9	273,1	276,9	2,1%	9
İran	247,6	260,8	267,2	2,0%	10
Suudi Arabistan	237,4	252,4	264,0	2,0%	11
Fransa	247,4	237,5	239,0	1,8%	12
Endonezya	175,0	188,3	195,6	1,5%	13
Birleşik Krallık	201,4	188,9	191,2	1,5%	14
Meksika	188,9	190,0	185,0	1,4%	15
İtalya	155,7	146,8	151,7	1,2%	16
İspanya	134,2	132,1	134,4	1,0%	17
Avustralya	130,7	129,9	131,4	1,0%	18
Türkiye	120,3	123,9	126,9	1,0%	19
Tayland	120,3	123,4	124,9	0,9%	20
Güney Afrika	124,6	128,0	124,2	0,9%	21
Tayvan	109,9	111,4	110,7	0,8%	22
BAE	97,2	99,0	103,9	0,8%	23
Polonya	96,0	92,4	95,0	0,7%	24
Ukrayna	114,7	101,0	85,1	0,6%	25
Toplam	12873,1	13020,6	13147,3	100,0%	

Çizelge 2.1. Dünya birincil enerji tüketimi (milyon TEP) (Anonim-e, 2017)

Enerji üretim ve tüketim politikalarında, zararlı fosil kaynakların yerine yenilenebilir enerji kaynaklarının tercih edilmesi önem kazanmıştır (Çıtak ve Kılınç Pala, 2016). Yenilenebilir enerji kaynaklarını şu şekilde sıralayabiliriz: Rüzgar enerjisi, güneş enerjisi, biyokütle enerjisi, jeotermal enerji, hidro enerji, okyanus enerjisi ve hidrojen enerjisi. Yenilenebilir enerji kaynakları sürdürülebilir ve sürekli olmasının yanı sıra her ülkede bulunabilmesi açısından büyük önem taşır. Öte yandan yenilebilir enerji kaynaklarının çevresel etkileri fosil yakıtlara oranla çok daha azdır. Yenilenebilir enerji kullanımı mevcut ekonomik ve teknik problemlerin çözülebilmesi durumunda 21. yüzyılda enerji kaynakları içerisinde önemli bir yere sahip olacağı düşünülmektedir (Kumbur, Özer, Özsoy, ve Avcı, 2005).

Güneş enerjisi, yenilenebilir enerji kaynakları içerisinde kurulum kolaylığı ve sahip oluğu potansiyel sebebi ile diğerlerine kıyasla daha avantajlıdır. Güneş enerjisi, güneş çekirdeğindeki hidrojen gazının füzyon ile helyuma dönüşmesi sonucu meydana gelen bir ışıma enerjisidir. Atmosfer dışında 1370 W/m<sup>2</sup> değerinde olan güneş enerjisi şiddeti yeryüzünde atmosferin etkisiyle 0-1100 W/m<sup>2</sup> arasında değişmektedir (Anonim-a.,t.y.). Özellikle 1970 'li yılların başlarında dünya genelinde petrol sağlayıcı şirketlerin dağılması, alternatif güç kaynaklarına yönelmenin önemini arttırmış ve bu kapsamda fotovoltaik enerjiye olan ilginin artmasını sağlamıştır. Güneş pili araştırmaları o zamanlardan beri, pil güvenirliği, performans iyileştirilmesi ve maliyet düşümü üzerine yoğunlaşmıştır (R. Kaplan, ve B. Kaplan, 2009).

Enerji bakanlığının resmi internet sitesinden alınan değerlere göre: 2018 yılında Türkiye elektrik enerjisi tüketimi 304,2 milyar kWh, elektrik üretimi ise 304,8 milyar kWhdır. Ülkemiz kurulu gücü, 2019 yılının Eylül ayı sonu itibarıyla 90.720 MW dır. Kurulu gücümüzün 2019 yılının Eylül ayı sonunda kaynaklara göre dağılımı; %31,4 hidrolik enerji, %28,6 doğal gaz, %22,4 kömür, %8,1 rüzgâr, %6,2 güneş, %1,6 jeotermal ve %1,7 ise diğer kaynaklar şeklindedir. Öte yandan ülkemizde bulunan elektrik enerjisi üretim santrali sayıları ise, 2019 yılının Eylül ayı sonu itibari ile 8,069 (Lisanssız santraller dahil) adettir. Mevcut santrallerin 68 adedi kömür, 669 adedi hidroelektrik, 52 adedi jeotermal, 262 adedi rüzgâr, 6.435 adedi güneş, 330 adedi doğal gaz, 253 adedi diğer kaynaklı santrallerdir (Anonim-b, 2018).



Şekil 2.2. 2018 yılı itibariyle ülkemiz kurulu gücün kaynaklara göre dağılım grafiği(Anonimb, 2018)

GEPA (Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyel atlası) 'ya göre; Türkiye'nin ortalama yıllık toplam ışınım şiddeti : 1527kWh/m<sup>2</sup>.yıl günlük ortalama : 4,18 kWh /m<sup>2</sup>.gün dür. Yıllık toplam güneşlenme süresi 2.741 saat (günlük ortalama 7,5 saat) (Anonim-c, t.y.).



Şekil 2.3. GEPA (Türkiye'nin güneş enerjisi potansiyel atlası) (Anonim-c, t.y.)



Şekil 2.4. 2018 Yılında Türkiye elektrik üretimi dağılım yüzdeleri (Anonim-b, 2018)

Uluslararası Yenilenebilir Enerji Ajansı (IRENA) 2017 yılı Yenilenebilir Enerji İstatistikleri Raporu'na göre Türkiye, güneş enerjisi kurulu güç sıralamasında dünya ülkeleri içerisinde 13. Sırada yer almaktadır.

## 2.2. Yarıiletkenler

Maddeler, iletken, yariiletken ve yalıtkan olmak üzere elektriksel iletim özelliklerine göre üç gruba ayrılırlar. Adından da anlaşılacağı üzere yarıiletkenler, iletkenliği bakır gibi iletkenler ile cam gibi yalıtkanlar arasında bulunan malzemelerdir. İki tür yarıiletken vardır. Bunlardan birincisi periyodik tablonun IV. grubunda bulunan Ge (germanyum) ve Si (silikon) gibi tek tip atomlardan meydana gelen elementler halinde, ikincisi periyodik tablonun III ve V grubunda bulunan Ga (galyum) ve As (arsenik) gibi veya II ve VI grubunda bulunan Zn (çinko) ve O (oksijen) gibi elementlerin birleşmesi ile oluşan yarıiletkenlerdir. Yarıiletkenler güneş pilleri, transistörler, , ışık yayan diyotlar (LED), analog ve dijital evrelerde kullanılan en önemli parçalardan biridir. Yarıiletkenler hakkında yapılan araştırmalar neticesinde giderek daha karmaşık ve hızlı mikroişlemciler üretilmeye başlanmıştır. Ge (germanyum) ve Si (silikon) elementleri yarıiletken üretiminde en yaygın kullanılan elementlerdir. Katkılama (doping) işlemi ile iletkenlik seviyelerinin önemli ölçüde değiştirilebilir olması, yüksek saflık düzeyi, karakteristik özelliklerinin ışık ve ısı uygulanarak büyük ölçüde değiştirilebilir olması yarıiletken teknolojisinde silisyum (Si) ve Germanyum (Ge) elementlerinin en çok kullanılan elementler olmasının başlıca nedenlerindendir (Boylestad ve Nashelsky, 1996). Ancak günümüz entegre devre teknolojisinde germanyum yerini neredeyse tamamen silikona bırakmıştır.

İletken	Yarıiletken	Yalıtkan
$\rho \approx 10^{-6}\Omega.cm$	$\rho \approx 50 \; \Omega.cm \; (germanyum)$	$\rho\approx 10^{12}~\Omega.cm$
(bakır)	$\rho \approx 50 x 10^3 \ \Omega. cm \ (silisyum)$	(mika)

Çizelge 2.2. Tipik özdirenç değerleri (300 K oda sıcaklığında)



Şekil 2.5. Yalıtkan, Yarıiletken ve İletken Enerji Band Diyagramları(Boylestad ve Nashelsky, 1996)

Bir silikon atomunun en dış (valans) kabuğunda 4 adet değerlik elektronu bulunmaktadır. En dış kabukta bulunan bu valans elektronlardan birini koparmak için gereken potansiyel (iyonizasyon potansiyeli) başka herhangi bir elektronu kopartmak için gerekli olandan daha azdır. Bu 4 valans elektronu 4 komşu atomla kovalent bağlar oluşturur. Bu sayede atomların kovalent bağlarla bir arada tutulduğu düzenli bir kafes yapısı oluşur.



Şekil 2.6. Silikon monokristal atomlarının kübik kafes sistemindeki genel görüntüsü



Şekil 2.7. Silikon kristalinin iki boyutlu gösterimi. (Daireler, silikon atomlarının iç çekirdeğini temsil eder, +4, dört değerlik elektronunun yüküyle nötralize edilen + 4q pozitif yükünü gösterir) (Sedra ve Smith, 2010)

Valans bandında yer alan elektronlar atomlarına bağlıdır. Bu yüzden hareket edemezler. Valans bandındaki elektronlar, bağlarından kopmadığı sürece ortamda serbest elektron bulunmadığından dolayı yarıiletken elektrik iletmeyecek ve yalıtkan gibi davranacaktır (Sedra ve Smith, 2010).

Oda sıcaklığında bazı kovalent bağları kırmak için yeterli termal enerji oluşur. Bu süreç termal üretim olarak bilinir. Bir kovalent bağın kırılması ile bir elektron serbest kalır. Serbest elektrona bir elektrik alanı uygulanırsa elektrik akımı iletilebilir. Elektron ana atomundan ayrılırken oluşan bu "deliği" komşu atomun elektronu doldurur. Bu deliğin yükü bir elektronun yüküne eşittir. Sıcaklık arttıkça daha çok kovalent bağ kırılır ve daha çok elektron deliği çifti oluşur. Serbest elektron ve delik sayısındaki artış, silikonun iletkenliğinde bir artışa neden olur. Termal üretim, eşit sayıda ve dolayısıyla eşit konsantrasyonlarda serbest elektronlar ve deliklerin oluşması ile sonuçlanır; burada konsantrasyon, birim hacim başına düşen yük taşıyıcı sayısını (cm<sup>3</sup>) ifade eder. Serbest elektronlar ve delikler, silikon kristal yapısı içerisinde rastgele hareket ederler. Bu işlem sırasında bazı elektronlar deliklerin bir kısmını doldurabilir. Rekombinasyon adı verilen bu işlem, serbest elektronların ve deliklerin kaybolmasına neden olur. Rekombinasyon hızı, termal üretim hızı ile belirlenen serbest elektron ve deliklerin sayısı ile orantılıdır ve sıcaklığın bir fonksiyonudur. Termal dengede, rekombinasyon hızı üretim hızına eşittir ve birim hacimde bulunan serbest elektronlar "n" konsantrasyonunun "p" deliklerinin konsantrasyonuna eşit olduğu sonucuna varılabilir,



Şekil 2.8. Oda sıcaklığında, kovalent bağların bazıları termal üretim ile kırılır. Her kırık bağ, akım iletimi için uygun hale gelen bir serbest elektron ve deliğe neden olur (Sedra ve Smith, 2010)

$$n = p = ni \tag{2.1}$$

Buradan i, belirli bir sıcaklıkta iç silikonun birim hacmindeki (cm3) serbest elektron ve delik sayısını belirtir (yarıiletken taşıyıcı yoğunluğu);

$$n_i = BT^{3/2}e^{-Eg/2kT}$$
(2.2)

Burada B, silikon için 7.3 x 1015 cm-3K-3/2 olan malzemeye bağlı bir parametredir. Eg bant aralığı enerjisidir ve bir kovalent bağı kırmak ve bu sayede bir elektron deliği çifti oluşturmak için gerekli minimum enerjiyi ifade eder. Silikon için Eg=1.12 elektron volttur (eV) ve k Boltzmann sabitidir (8.62x10-5 eV/K) (Sedra ve Smith, 2010).

Safsızlık atomlarının yarıiletkenlere kontrollü olarak ilave edilmesi ile yarıiletkenlerde elektriksel iletkenlik büyük ölçüde değiştirilebilir. Bu işleme yarıiletkenlerin katkılanması "doping" denilmektedir. Katkılama işlemi sayesinde yarıiletkende bulunan serbest elektron ve boşlukların yoğunlukları değiştirilerek elektriksel iletkenlik büyük ölçüde değişir. Eğer yarıiletken içerisine fosfor gibi beş valans değerli malzeme eklenirse, yarıiletkenin valans bandında dört valans elektronu bulunmasından dolayı beşinci elektron valans bağı oluşturamaz ve valans bağı oluşturamayan bu elektronun serbest hale geçmesi için küçük bir enerji kazanması yeterlidir. Elektron kaybeden katkı atomları "veren atom" olarak adlandırılır. Elektrik iletiminde serbest elektronların yani negatif taşıyıcı yüklerin sayısı deliklerin yani pozitif taşıyıcı yüklerin sayısından fazla olan yarıiletkenlere n-tipi yarıiletken denir. Tersi durumda yarıiletkene üç valans değerli malzeme eklenirse yarıiletkenin valans bandında dört valans elektronu bulunmasından dolayı yarıiletken dördüncü elektron bağını atomlarından birinden elektron kopararak yapar. Elektron alan yabancı atomlar "alan atom" olarak adlandırılır. Alan atom -q yüke sahiptir ve küçük bir enerji ile her alan atom arkasından bir boşluk "delik" bırakarak valans bandından elektron koparıp bağ oluşturur. Bunların dışında yarıiletken atomlarında ısı enerjisi ile meydana gelen delik- elektron çiftleri de oluşmaktadır. Deliklerin sayısı yani pozitif taşıyıcı yüklerinin sayısının elektrik iletimindeki payının negatif taşıyıcılardan fazla olan yarıiletkenler p-tipi yarıiletken olarak adlandırılır (Türköz, 2009).



Şekil 2.9. N-Tipi ve P-Tipi Yarıiletkende Enerji Bant Diyagramı

Bir yarıiletkende iletkenlik bandı ve valans bandındaki izinli durumların sayısı Durum Yoğunluğu Fonksiyonu N(E) ile tanımlanır. Öte yandan elektronların iletkenlik ve valans bandında bulunan izinli enerji seviyelerine nasıl dağılacağı bilgisi Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu – F(E) ile belirlenir.



Şekil 2.10. Durum Yoğunluğu Fonksiyonu – N(E) 'nin E enerjisi civarında tanımlanması

E enerji seviyesi etrafında ve (dE) gibi bir sonsuz küçük enerji aralığı için izinli durumların sayısı,

ile ifade edilir.

Yarıiletkenin iletkenlik bandı ve valans bantları için birim hacimdeki durum yoğunluğu iletkenlik bandı için,

$$N_{CB}(E) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_e^{*})^{3/2} (E - E_C)^{1/2}$$
(2.4)

Valans bandı için,

$$N_{VB}(E) = \frac{1}{2\pi^2 \hbar^3} (2m_h^*)^{3/2} (E_V - E)^{1/2}$$
(2.5)

Fonksiyonları ile ifade edilir. Burada,  $m_e^*$ : İletkenlik bandında bulunan elektronların kütlesi, ħ: Planck sabiti ,  $m_h^*$ : valans bandında bulunan boşluğun kütlesi, EC : iletkenlik bandı kenarı, EV : valans bandı kenarıdır. Öte yandan izinli bir enerji seviyesinde (E), belirli bir sıcaklık değeri için bir elektronun bulunma (işgal etme) olasılığını istatiksel olarak ve enerjinin bir fonksiyonu şeklinde Fermi-Dirac Dağılım Fonksiyonu – f(E) ile ifade edilir (Erol ve Balkan, 2015).

Fermi-Dirac Dağılımı – f(E) fonksiyonu:

$$f(E) = 1/[1 + \exp\left[(E - E_F)/k_B T\right]]$$
(2.6)

ile ifade edilir.

Burada, T sıcaklık ve kB Boltzmann sabitidir. EF : Fermi enerjisi yada kimyasal potansiyeldir. İletkenlik bandındaki elektronların yoğunluğu:

$$N_{CB} = \int_{E_C}^{\infty} N_{CB}(E) f(E) dE$$
(2.7)

Valans bandında bulunan elektronların yoğunluğu:

$$N_{VB} = \int_{-\infty}^{E_V} N_{VB}(E) f(E) dE$$
(2.8)

PvB valans bandında bulunan serbest boşlukların yoğunluğu olmak üzere:

$$P_{VB} = \int_{-\infty}^{E_V} N_{VB} (E) [1 - f(E)] dE$$
(2.9)

[1 - f(E)]elektronlarca işgal edilmiş izinli E seviyesi bulma olasılığıdır. Bir yarıiletkende bulunan serbest elektron ve serbest boşluk yoğunluğu, Fermi-Dirac dağılım ve durum yoğunluğu fonksiyonlarından yararlanarak (2.7) ve (2.8) denklemleri ile belirlenebilir (Erol ve Balkan, 2015).



Şekil 2.11. Sıcaklığa göre Fermi-Dirac fonksiyonu değişimi

Fermi seviyesi sonlu sıcaklıklarda yasak bant aralığının ortalarında bulunmaktadır ve elektronların bulunabilme ihtimalinin olduğu seviyeler iletkenlik bandının içerisindedir. Oda sıcaklığında Fermi seviyesi ile iletkenlik bandı arasındaki fark termal enerjiye göre çok daha büyüktür. Yani (E-EF >>kBT) durumunda (Erol ve Balkan, 2015).

$$f(E) = \exp\left[-(E - EF)/kBT\right]$$
(2.10)

Olur. Yarıiletken için elektronların dağılımının iletkenlik bandında nasıl olacağını Maxwell-Boltzmann dağılımı belirler.



Şekil 2.12. Fermi-Dirac ve Maxwell-Boltzmann karşılaştırılması T > 0 K için (Erol ve Balkan, 2015)

İletkenlik bandında bulunan serbest taşıyıcı yoğunluğu:

$$n = \int_{E_C}^{\infty} N(E) f(E) dE$$
(2.11)

Belirli bir T sıcaklığı için asal elektronların yoğunluğu:

$$n = 2(2\pi m_e^* k_B T/h^2)^{3/2} \exp(-(E_C - E_F)/k_B T)$$
(2.12)

Yarıiletkende bulunan serbest elektronların yoğunluğu:

$$n = N_C \exp(-(E_C - E_F)/k_B T)$$
 (2.13)

Serbest boşlukların yoğunluğu:

$$P = N_V \exp(-(E_F - E_V)/k_B T)$$
(2.14)

Asal taşıyıcı yoğunluğu:

$$n_i = p_i = (n_i p_i)^{1/2} \tag{2.15}$$

Katkılı yarıiletkenler asal yarıiletkenlere göre daha yüksek elektrik iletkenliğine sahiptir ve iletkenlikleri katkı atomlarının miktarına göre kontrol edilebilir.

Sürüklenme Akımı ( Drift Current ) : Bir yarıiletkende bir elektrik alanı (E) oluşturulduğunda, delikler E yönünde hızlanır ve serbest elektronlar E'nin ters yönünde hızlanır. Delikler Vp-drift kadar bir hız kazanır:

$$V_{p} \_ drift = \mu_{p}E \tag{2.16}$$

Burada µp delik hareketliliği olarak adlandırılan bir sabittir ve silikon için µp= 480 cm2/Vs dir. Elektronların hızı ise:

$$V_{n} \_ drift = -\mu_{n}E \tag{2.17}$$

İle ifade edilir burada  $\mu$ n elektron hareketliliği olarak adlandırılır ve  $\mu$ n= 1350 cm2/Vs dir. Elektronlar elektrik alana ters yönde hareket ettiği için sonuç negatiftir (Sedra ve Smith, 2010).



Şekil 2.13. Bir elektrik alan uygulanmış yarıiletkende elektron ve delik hareketi(Sedra ve Smith, 2010)

Deliklerin konsantrasyonu p ve serbest elektronların konsantrasyonu n ise, saniyede bu düzlemi geçen delik yükü ( $Aqpv_{p-drift}$ ) coulomb olacaktır, burada A, silikon çubuğun enine kesit alanıdır ve q, elektron yükünün büyüklüğüdür:

$$I_{p} = Aqpv_{p} \_ drift$$
(2.18)  
Burada  $v_{p} \_ drift$  yerine  $\mu_{p}E$  yazılırsa,  
$$I_{p} = Aqp\mu_{p}E$$
(2.19)

elde edilir. Akım yoğunluğu:

$$J_p = J_p / A = q p \mu_p E \tag{2.20}$$

Toplam sürüklenme akımı yoğunluğu:

$$J = J_p + J_n = q(p\mu_p + n\mu_n)E$$
 (2.21)

İletkenlik  $\sigma = q(p\mu_p + n\mu_n)$  olmak üzere bu ilişki şu şekilde de yazılabilir:  $J = \sigma E$  veya  $J = E/\rho$ 

Özdirenç ise :

$$\rho \equiv 1/\sigma = 1/[q(p\mu_p + n\mu_n)] \tag{2.22}$$

Bir yarıiletkende yük taşıyıcılarının yoğunluğu eşit olmadığında taşıyıcı difüzyonu oluşur. Örneğin bir yarıiletken parçasında deliklerin konsantrasyonu bir bölümünde

diğerinden daha yüksek yapılırsa delikler yüksek konsantrasyon bölgesinden düşük konsantrasyon bölgesine yayılır. Yük taşıyıcıların difüzyonu, net bir yük akışına veya difüzyon akımına yol açar. Herhangi bir noktadaki akımın büyüklüğü, o noktadaki merkezleme profilinin eğimi veya konsantrasyon gradyanı ile orantılıdır (Sedra ve Smith, 2010).

$$J_p = -qD_p(d_p(x)/dx) \tag{2.23}$$

Burada Jp delik akımı yoğunluğu (A / cm2), q elektron yükünün büyüklüğüdür, Dp deliklerin difüzyon sabiti ve p (x) x noktasındaki delik konsantrasyonudur. Elektron difüzyonu durumunda, elektron akım yoğunluğunu veren benzer bir ilişki uygulanır:

$$J_n = q D_n (d_n(x)/dx) \tag{2.24}$$

Burada Dn elektronların difüzyon sabiti veya difüzyonudur.

#### 2.3. Güneş Pilleri

Fotovoltaik etki, güneş ışınlarına maruz kalan bir sistemde elektrik voltajının meydana gelmesidir. Fotonların emilmesiyle, şarj taşıyıcıları iletim bandına uyarılır. Işığa bağlı elektronun daha yüksek bir enerji durumuna geçiş mekanizması fotoelektrik etkiye benzer. Fotoelektrik etki 1905 yılında Albert Einstein tarafından açıklanmıştır. Güneş ışığını elektrik enerjisine dönüştürmeye fotovoltaik (PV) denir. PV etkisinden yararlanan cihazlara güneş pilleri, fotovoltaik hücreler veya fotovoltaik cihazlar denir. Küresel elektrik tüketimi yılda yaklaşık 2x1014 kWh'dir (Wikipedia, t.y.). Şu anda bilinen en yüksek verime sahip olan kristal silikon güneş pilleri çok yüksek PV maliyeti oluşturmaktadır. Silikonun daha ucuz alternatifleri olmasına rağmen verimlilik ve kimyasal kararlılıktan yoksundurlar ya da hızlı işleme teknikleri ile hazırlanamazlar. Prensip olarak, güneş pillerinin etkinliği kullanılan malzemenin bant boşluğu ile sınırlıdır, çünkü bant boşluğu güneş frekans spektrumunun bir kısmıyla eşleşmelidir. Ayrıca malzemedeki kirliliklerle de bağlantılıdır. Günümüzde güneş pillerinin yaklaşık % 80'i polikristal veya monokristal silikondan yapılmıştır (Goetzberger ve Hoffmann, 2005).

Bunlar birinci nesil güneş pilleri olarak adlandırılır. İkinci nesil güneş pilleri amorf silikon, kadmiyum tellür ve bakır indiyum (galyum) diselenid gibi ince malzemeden oluşur. Birinci ve ikinci nesil güneş pilleri, yük taşıyıcılarını ayırmak için p-n monojunctionlarını veya heterojunctionlarını kullanır. Üçüncü nesil güneş pilleri arasında fotoelektrokimyasal veya boyaya duyarlı hücreler, organik hücreler ve nano teknoloji bulunur. Çalışma prensipleri, birinci ve ikinci kuşak hücrelerin çalışma prensiplerinden farklıdır. Yeni hücrelerin çalışma mekanizmaları, birinci ve ikinci nesil güneş pillerinin üretimi için gerekenden çok daha az malzeme gerektirir. Ancak bu yeni hücreler henüz tam olarak geliştirilmemiştir. İlk silikon hücre 1954 yılında% 6 verim ile Capin, Fuller ve Pearson tarafından yapılmıştır. Sonraki yıllarda, verimlilik sürekli olarak artıyordu, ancak fotovoltaik sistemlerin maliyeti diğer enerji kaynaklarıyla rekabet etmek için çok yüksekti. Bu nedenle fotovoltaikler, ağırlıklı olarak uzay uyduları enerji kaynağı olarak kullanıldı. Öte yandan başka materyaller de araştırılıyordu. Kadmiyum sülfür, galyum arsenit, indiyum fosfit ve kadmiyum tellür p-n kavşaklarının silikon p-n kavşaktan eşit veya daha iyi yüksek verime sahip olabileceği bulunmuştur. Ancak, mikroelektronik endüstrisi için silikon teknolojisindeki ilerlemeler nedeniyle silikon en popüler malzeme olarak kalmıştır (Nelson, 2003).

Fotonun enerjisi yasak enerji aralığının altında kaldığı zaman, elektronu iletim bandına uyaracak kadar enerjisi olmadığı için ışın emilimi gerçekleşmez. Yasak enerji aralığının üzerinde enerjiye sahip fotonlar yarıiletkende bir elektronu uyarır ve geride bir boşluk bırakarak (elektron-boşluk çifti) elektronu iletim bandına taşır. Böylece elektrik alanın etkisi ile boşluk p-tipi malzemeye doğru giderken elektron ise n-tipi malzemeye doğru hareket eder. Bu duruma fotovoltaik etki denir (Ertürk, 2019).



Şekil 2.14. Güneş pillerinin yapısı (Honsberg ve Bowden, 2019)

## 2.4. Elektrokimyasal Biriktirme

Elektrokimyasal biriktirme yöntemi tipik olarak metallerin kaplanması için kullanılmıştır. Zamanla yapılan araştırmalar neticesinde biriktirme süreçlerinin daha iyi anlaşılması ile günümüze elektrokimyasal birikim, metal oksitlerin, alaşımların ve nanoyapılı malzemelerin sentezi için kullanılmaktadır. Ucuz ve hızlı bir tekniktir. Yarıiletken endüstrisinde, enerji depolama malzemelerinin imalatında ve korozyon koruma kaplamalarında sıklıkla kullanılır (Eskhult, 2007).



Şekil 2.15. Elektrokimyasal Kaplama

Şekil 2.15'da basit bir elektrokimyasal kaplama sistemini şematik olarak göstermektedir. Sistemin "elektro" kısmı voltaj/akım kaynağını ve sistemin "kimyasal" kısmı olan elektrolit veya kaplama banyosu içerisine batırılmış olan elektrot, anot ve katodu içerir, devre iyonların akışı ile tamamlanır. Çökeltilecek metal anot olabilir, iyonize olabilir, elektrolit içinde çözeltiye girebilir veya kaplama banyosunun bileşiminden gelebilir. Bakır, kalay, gümüş ve nikel metal genellikle anotlardan gelirken, altın tuzları genellikle banyo bileşimini korumak için kontrollü bir işlemle kaplama banyosuna eklenir. Kaplama banyosu genellikle elektrotlar arasındaki akım akışını kolaylaştırmak için başka iyonlar içerir. Metal birikimi katotta gerçekleşir. Toplam kaplama işlemi aşağıdaki sırayla gerçekleşir:

1. Güç kaynağı elektronları katoda pompalar.

2. Katottan bir elektron, çözeltideki pozitif yüklü bir metal iyonuna ve indirgenmiş metal plakalara aktarılır.

3. Kaplama banyosundan iyonik iletim anodun devresini tamamlar.

4. Anotta, anot malzemesinin çözünür olup olmamasına, kaplanacak metal kaynağının tepkimeye girmeyen veya çözünmez olmasına bağlı olarak iki farklı işlem gerçekleşir. Anot malzemesi çözünürse, bir metal atomu bir elektron verir ve kaplama banyosunun metal içeriğini yenileyerek pozitif yüklü bir metal iyonu olarak çözeltiye girer. Anot tepkimeye girmeyen madde ise kaplama banyosundan negatif yüklü bir iyon, anoda elektron verir.

5. Elektron anottan devreyi tamamlayan güç kaynağına akar. Metalin katoda birikmesi bir elektron gerektirir, bu nedenle birikme hızı elektronların akışına, yani doğrultucudan akan akıma bağlıdır. Bu nedenle depozitin kalınlığı, akıma ve akımın uygulanma süresine bağlıdır. Bu ilişki Faraday kanununun elektroliz sırasında anot veya katot elektrot reaksiyonu ile üretilen bir maddenin ağırlığının, hücreden geçen elektrik miktarıyla doğru orantılı olarak ilişkili olduğunun bir sonucudur.



Şekil 2.16. İki elektrotlu hücrede yükseltgenme (Vauche, 2015)

Faraday'ın Elektroliz Yasaları:

Faraday, yaptığı deneylerinden elektroliz olayını yöneten iki temel yasa ortaya koymuştur. Bunlar:

Birinci Kanun: Bir elektrotta serbest kalan iyon kütlesi, elektrik miktarı, yani elektrolitten geçen yük ile doğru orantılıdır veya belirli bir süre içinde bir elektrolitten serbest bırakılan bir maddenin ağırlığı, elektrolitten geçen elektrik miktarı ile orantılıdır.

(2.25)

Burada W, t saniye boyunca I amper akımının geçişi sırasında tahliye edilen veya biriktirilen miktardır. Z, elektro-kimyasal eşdeğeri olarak adlandırılan bir sabittir. Bir maddenin elektro-kimyasal eşdeğeri, bu maddenin, birim zamanda birim akımla serbest bırakılan miktarıdır. Bu aynı zamanda:

$$Q = Ix\Delta t = z x n x F \tag{2.26}$$

İlede ifade edilebilir. Burada Q (coulomb) yük miktarı, I (A) Amper, t (s) zaman, z biriken iyon yükü değişimi, n (mol) biriken metal miktarı ve Faraday sabiti F (1 mol elektrik yüküne karşılık gelen 96485 coulomb/mol dür (Ertürk, 2019).

İkici Kanun: Aynı miktarda elektrikle serbest bırakılan farklı maddelerin iyon kütleleri kimyasal eşdeğer ağırlıklarıyla orantılıdırveya aynı akım birkaç elektrolitten akarsa, serbest kalan iyonların ağırlıkları kimyasal eşdeğerleriyle orantılıdır. Bir maddenin kimyasal eşdeğeri, birim hidrojen ağırlığının yerini alabilen veya bunlarla birleşebilen maddenin ağırlığıdır.

İkincil reaksiyonlara neden olan safsızlıklar nedeniyle, serbest kalan maddenin miktarı Faraday Yasası'nda hesaplanan miktardan daha azdır. Mevcut verimlilik, bir elektrolitten serbest bırakılan bir maddenin gerçek kütlesinin, akımın Faraday yasasına göre serbest bırakılan teorik kütleye oranıdır. Akım verimliliği, elektrolizdeki malzemeler üzerinde elektro birikme kalınlığının ölçülmesinde kullanılabilir.

Enerji verimliliği şu şekilde tanımlanır: Teorik enerji / Gerekli gerçek enerji

Metallerin elektro birikimini etkileyen faktörler şunlardır: Akım Yoğunluğu, Elektrolit konsantrasyonu, Sıcaklık, İlave katkılar, Elektrolitin doğası, Depozito yapılacak metalin doğası, Elektrolit fırlatma gücü.

### 2.5. 4'lü Prop Yöntemi

Malzemenin elektriksel davranışlarını belirlemek amacı ile kullanılan en yaygın tekniklerden biri 4' lü prop yöntemidir. 4 lü prop yönteminde 4 adet prop kullanılır. Bu proplardan ikisi voltaj ölçmek amaçlı kullanılırken diğer ikisi akım kaynağı amaçlı kullanılır. Voltaj farkını ölçen uçlardan akım akmayacağı için bu uçlar üzerinde voltaj düşmesi

olmayacaktır. Bu uçlarda oluşacak voltaj farkı sadece malzeme üzerinden akım akması dolayısı ile oluşacak voltaj farkıdır. Eğer voltajı ölçülen malzemenin direnci ölçüm cihazının direncinden çok daha küçük değilse ölçüm cihazının içerisinden de bir miktar akım geçecektir. Bu durum ölçüm sonuçlarında hata olmasına neden olur.

Bu yöntemi 1916 yılında Wenner tarafından tasarlanmıştır. Wenner bu yöntemle dünyanın özdirencini ölçmeyi amaçlamıştır. 4 lüprop yönteminde proplar genellikle eşit aralıklarla yerleştirilir ancak farklı dizilimlerde mevcuttur.

ρ materyalin özdirenci, I elektrotun taşıdığı akım olmak üzere, elektrottan r kadar uzaklıktaki voltaj düşmesi V olmak üzere,

$$V = \rho l / (2\pi r)$$

(2.27)

Bağıntısı ile ifade edilir.



Şekil 2.17. 4 lü Prop Yönteminin şematik gösterimi (Şat, 2010)

$$V = (\rho I/2\pi)[(1/r1) - (1/r4)]$$
(2.28)

Bağıntısı elde edilir. Burada  $r_1$ , 1 nolu proptan ve  $r_4$ , 4 nolu proptan uzaklıkları ifade etmektedir. Propların arasındaki mesafeler Şekil 2.17'des1, s2 ve s3 ile belirtilmiştir. Bu durumda 2 numaralı proptaki gerilim değeri:

$$V_2 = (\rho I/2\pi)[(1/s1) - (1/(s2 + s3))]$$
(2.29)

3 numaralı proptaki gerilim değeri:

$$V_3 = (\rho I/2\pi)[(1/(s1+s2) - (1/s3)]$$
(2.30)

Şekilde ifade edilir. Toplam gerilim değeri ise  $V = V_2 - V_3$  olur.

$$V = (\rho I/2\pi) \left[ \left( \frac{1}{s1} \right) + \left( \frac{1}{s3} \right) - \left( \frac{1}{s2+s3} \right) - \left( \frac{1}{s1+s2} \right) \right]$$
(2.31)

Eşitlikten p yalnız bırakılırsa:

$$\rho = \frac{2\pi V/l}{\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_2 + s_3}}$$
(2.32)

Proplar arasındaki mesafe genellikle eşit uzaklıkta tutulur. Yani s = s1 = s2 = s3 olarak denklem:

$$\rho = 2s\pi(\nu/I) \tag{2.33}$$

Haline dönüşür. En uygun ölçüm aralığı için "s" mesafesi 0,5 – 1,5 mm civarında seçilmelidir. Ancak bu mesafe malzemenin boyutlarına ve özelliklerine göre değişiklik gösterebilir.

#### 2.6. Mott-Schottky Teorisi

Adını Walter H. Schottky ' den alan Schottky bariyeri, bir metal ve yarıiletken birleşim noktasında oluşan elektronlar için potansiyel bir enerji bariyerdir. Schottky bariyeri doğrultucu özelliklere sahiptir ve diyot olarak kullanılmaya uygundur. Fermi seviyesindeki bir elektronu metalin dışındaki vakuma çıkarmak için q $\phi$ m 'lik bir enerji gereklidir. q $\phi$ m çalışma fonksiyonuna sahip bir metal, çalışma fonksiyonu q $\phi$ s olan bir yarıiletken ile temas ettirildiğinde, Fermi seviyeleri dengede hizalanana kadar yük aktarımı gerçekleşir (Streetman ve Banerjee, 2009). Çalışma fonksiyonu, vakum seviyesi ile fermi seviyesi arasındaki enerji farkını ifade eder. Schottky bariyerinin temel özelliklerinden biri, düzenli olarak  $\phi$ B ile gösterilen yüksekliğidir.  $\phi$ B 'nın değeri hem metale hem de yarı iletkene bağlıdır. Bir metal ile yarıiletken arasındaki bariyer Schottky-Mott kuralına göre metal- vakum çalışma fonksiyonu ile yarıiletken-vakum elektron ilgisinin ( $\chi$ ) farkı olarak ifade edilir. N tipi yarıiletken için şekil 2.18 'de gösterilmiştir.



Şekil 2.18. N-tipi bir yarıiletken ile daha büyük bir çalışma fonksiyonuna sahip bir metal arasındaki Schottky bariyeri (a) katılmadan önce metal ve yarı iletken için bant diyagramları (b) kavşak için denge bandı diyagramı (Kao, 2004)

Burada Ec minimum iletim bandını, Ev maksimum değerlik bandını, E<sub>F</sub> Fermi seviyesini,  $\phi$ m metal çalışma fonksiyonunu,  $\chi$  yarıiletken elektron ilgisini,  $\omega$  uzay yük bölgesini (tükenme bölgesi olarak da adlandırılır), qVd potansiyel bariyerini ve  $\phi$ B yarıiletkene geçmek için metal içindeki bir elektronun aşması gereken potansiyel bariyerin yüksekliğini ifade etmektedir.

$$\phi_{\rm B n} = \phi_{\rm m} - \chi \tag{2.34}$$



Şekil 2.19. P-tipi yarı iletken ile daha küçük bir çalışma fonksiyonuna sahip bir metal arasındaki Schottky bariyeri (a) katılmadan önce metal ve yarı iletken için bant diyagramları (b) dengedeki kavşak için bant diyagramı (Kao, 2004)

p-tipi yarıiletken için bariyer yüksekliği:

$$\phi_{B,p} = Eg - (\phi m - \chi) \tag{2.35}$$

Burada yarıiletkenin bant aralığı Eg ile ifade edilir. Eşitlik (2.36) ve (2.37) 'de, bir n ve p katkılı yarıiletken üzerinde belirli bir metalin elektronları ve delikleri için Schottky bariyer yüksekliklerinin toplamının bant aralığına eşit olması beklenir (Bartolomeo, 2016).

$$\Phi_{B,n} + \Phi_{B,p} = Eg \tag{2.36}$$

 $\phi_B$  yarıiletkene geçmek için metal içindeki bir elektronun aşması gereken potansiyel bariyerin yüksekliğini ifade etmektedir.

$$\phi_{\rm B} = \phi_{\rm m} - X \tag{2.37}$$

$$\Phi = X + \Phi_{n} \tag{2.38}$$

$$\phi_{\rm B} = \phi_{\rm n} + q V d \tag{2.39}$$

Eşitlikteki q elektron yükünü ve  $\phi$ n , Ec ve Fermi seviyesi arasındaki enerji farkıdır.  $\phi_n = (E_C - E_F)$ yi ifade eder.

Yarıiletken üzerindeki kontaklar için x<W<sub>D</sub> için  $\rho \approx qN_D$ , x>W<sub>D</sub> için  $\rho \approx 0$  ve E  $\approx 0$  dır. N<sub>D</sub> taşıyıcı yük yoğunluğudur. Yük dağılımı doğrultucu p-n eklemine benzer. W<sub>D</sub> (depletionregion) tükenme bölgesidir. Uzay yük bölgesi olarak da adlandırılır (Sze ve Ng 2006).



Şekil 2.20. Enerji band diyagramı A: ileri beslemede (forwardbias) B: geri beslemede (reversebias) (Colinge J. ve Colinge C., 2002)

Schottky diyotundaki tükenme bölgesini (W<sub>D</sub>) poisson denklemi yardımı ile hesaplamak mümkündür (Colinge J. ve Colinge C., 2002).

$$\frac{d^2\Phi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon_{sc}} = -\frac{qN_D}{\varepsilon_{sc}}$$
(2.40)

$$\frac{d\Phi(x)}{dx} = \frac{qN_D}{\varepsilon_{SC}} (W - x)$$
(2.41)

Burada W, uygulanan bir Va voltajı altında tükenme bölgesinin (uzay yük bölgesi) derinliğidir. ɛsc yarıiletkenin dielektrik katsayısıdır. N<sub>D</sub> taşıyıcı yük yoğunluğudur.

x = W de  $\phi(w) = 0$  ve  $\frac{d\phi(W)}{dx} = 0$  dır. Eşitlik (2.43) 'ün integrali alınıp sınır koşul değerleri uygulandığında eşitlik (2.44) elde edilir.

$$\phi(x) = -\frac{qN_D}{2\varepsilon_{SC}} (W - x)^2$$
(2.42)

x = 0 da ki potansiyel, yarıiletken tarafındaki potansiyel bariyere eşittir. Yani Vi - Va'dir. Va, ileri beslemede (forward bias) pozitif olarak uygulanan voltajdır. Geri beslemede (reverse bias) -VR yazılır.  $\phi(x = 0)$ için $\phi(x)$  yerine (Vi - Va) yazılabilir ve böylece tükenme bölgesinin genişliği:

$$W(Va) = \left[\frac{2\varepsilon_{SC}}{qN_D}(V_i - V_a)\right]^{1/2}$$
(2.43)

Elde edilir. Elektrik alan maksimum değerini x = 0 da alır ve mesafe arttıkça değeri azalmaktadır.(Colinge J. ve Colinge C., 2002)

$$I E(x)I = \frac{qN_D}{\varepsilon_{SC}}(W - x) = E_m - \frac{qN_D x}{\varepsilon_{SC}}$$
(2.44)

$$E_m = \frac{qN_DW}{\varepsilon_{sc}}$$
(2.45)

Tükenme bölgesi (depletionregion) boyunca ki potansiyel:

$$V_i - V_a = \frac{qN_D W^2}{2\varepsilon_{SC}}$$
(2.46)

Yarıiletkenin birim alanı başına düşen uzay yük yoğunluğu Qs ve birim alan başına düşen tükenme bölgesi kapasitansı C:

$$Q_S = qN_D W = \left[\frac{2q\varepsilon_{SC}N_D(V_i - V_a)}{qN_D}\right]^{1/2}$$
(2.47)

$$C = \left[\frac{q\varepsilon_{SC}N_D}{2(V_i - V_a)}\right]^{1/2}$$
(2.48)

$$\frac{1}{C^2} = \frac{2(V_i - V_a)}{q \varepsilon_{SC} N_D} (F/cm^2)^{-2}$$
(2.49)

Bu eşitlikten uygulanan potansiyele göre ( $1/C^2$ ) nin değişiminden taşıyıcı yük yoğunluğu (N<sub>D</sub>) ve katkı konsantrasyonu elde edilebilir.

$$N_{\rm D} = \frac{2}{q\varepsilon_{SC}} \left[ -\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right]$$
(2.50)

Taşıyıcı yük yoğunluğu  $N_D$  tükenme bölgesi boyunca sabitse, uygulanan gerilime göre  $1/C^2$  grafiği düz bir çizgi olur ve bu çizginin gerilim çizgisini kestiği nokta yapı potansiyelidir.  $N_D$  sabit değilse, denklem (2.52) 'den doping profilini belirlemek için diferansiyel kapasitans yöntemi kullanılabilir (Sze ve Ng 2006).

## 2.7. Yarıiletkende Foton Soğurulması

Güneş pilinin çalışma sisteminin temeli güneş ışığının elektron boşluk çifti tarafından soğurulması prensibine dayanır. Değerlik bandında bulunan bir elektronun uyarılma ile iletkenlik bandına geçmesi sonucunda geride boşluk bırakır.

Işığın soğurulması işlemi esnasında bütün parçacıkların toplam momentumu ve enerjsi korunmalıdır.



Şekil 2.21. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkenler için foton soğurulması(Ertürk, 2019)

Enerji korunumuna bağlı olarak soğurulan foton enerjisinin ifadesi(Pankove, 1971):

$$hv = E_2 - E_1 > E_g \tag{2.51}$$

ile ifade edilir. Bantların parabolik olmasından dolayı:

$$E_d - E_1 = \frac{p^2}{2m_p^*} \tag{2.52}$$

$$E_2 - E_i = \frac{p^2}{2m_n^*} \tag{2.53}$$

Eşitlik (2.54) ve (2.55) kullanılarak aşağıdaki bağıntılar elde edilebilir.

$$hv - E_g = \frac{p^2}{2} \left( \frac{1}{m_p^*} + \frac{1}{m_n^*} \right)$$
(2.54)

Doğrudan geçişler için soğurma katsayısı:

$$\alpha(hv) \sim A^* \left(hv - E_g\right)^{1/2} \tag{2.55}$$

İfadesi ile verilir. Bu ifadede  $A^*$  bir sabittir.

## **3. MATERYAL VE YÖNTEM**

Tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar bu bölüm içerisinde anlatılmıştır. CdS yarıiletken ince filmleri kaplamak için elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılmıştır. Deney öncesindeki hazırlık süreci ve deney aşamaları anlatılmıştır. Bununla birlikte elde edilen filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri incelenmiştir.

#### 3.1. Çözelti ve Altlıkların Hazırlanması

Deney sırasında kullanılan kimyasallar Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ve CdCl<sub>2</sub> Sigma-Aldrich'den alınmış olup, söz konusu kimyasalların saflılık oranı %99'dan fazladır.

Öncelikle ITO kaplı ince cam filmler 1x2 cm boyutlarında kesilerek saf su ile yıkanmıştır. Daha sonrasında şekil 3.1 'de gösterilen ultrasonik titreştirici içerisinde sırasıyla 10 'dk. aseton bulunan kapta, 10 'dk. isopropanol bulunan kapta ve 10 'dk. saf su bulunan kapta bekletilip, temizlenme işlemi ardından azot gazı kullanılarak hızlıca kurutulmuştur. Ayrı bir kapta hazırlanmış olan çözeltinin Ph değeri hidroklorik asit kullanılarak 1,5 olacak şekilde ayarlanmıştır. Deney sürecinde kullanılan çözeltiler 100 ml hacimde ve 50° C sıcaklıkta hazırlanmıştır.

CdZnS yarıiletken ince filmlerin elektrokimyasal biriktirme (depozisyon) çözeltilerinde 50 mM Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5 mM CdCl<sub>2</sub> ve 2 mM ZnCl<sub>2</sub> tozu kullanılmıştır. CdS yarıiletken filmlere dönüşümlü voltmetri (CV) tekniği uygulanarak elektrokimyasal karakterizasyonları incelenmiştir. Cd ve S elementlerinin indirgenme potansiyelleri tespit edilerek, CdZnS ince filmlerin kaplanması için farklı depozisyon işlemleri uygulanmıştır.



Şekil 3.1. Ultrasonik banyo cihazı

## 3.2. Elektrokimyasal Biriktirme Sistemi

Deneysel çalışmalar sırasında Gamry Reference 3000-Potentiostat/Galvanostatcihazı kullanılmıştır. Kaplama işlemlerinin kontrolleri ve karakterizasyonu "PHE200 - Fiziksel elektrokimya teknikleri yazılımı" kullanılarak yapılmıştır. Ayrıca sistemde elektrokimyasal hücre ve potentiostat cihazını kontrol eden ve elde edilen sonuçların işlenip kayıt altına alındığı bir adet bilgisayar bulunmaktadır. Sistemin görseli Şekil 3.2 'de verilmiştir.



Şekil 3.2. Elektrokimyasal biriktirme sistemi görüntüsü

Deney yapımı için hazırlanan sitemde çalışma elektrodu için İndiyum Kalay Oksit (ITO - indium tin oxide) kaplı camlar, referans elektrodu için Ag/AgCl ve karşıt elektrot için ise platin tel kullanılmıştır. Karşıt elektrot anot, çalışma elektrodu ise katot olarak kullanılmıştır. Deney sisteminde karşıt elektrotlara farklı gerilimler uygulanıp referans elektrot ve çalışma elektrotundaki gerilim değerleri kontrol edilerek, karşıt elektrot ve çalışma elektrot ve çalışma elektrotundaki gerilim değerleri kontrol edilerek, karşıt elektrot ve çalışma elektrot ve çalışma elektrot ve çalışma elektrotundaki gerilim değerleri kontrol edilerek, karşıt elektrot ve çalışma elektrot ve çalışma elektrotundaki akım değerleri kaydedilir.

CdS ince film yarıiletkenlerinin kaplanacağı ITO iletken camın, çözeltideki alanı 1x1 cm<sup>2</sup>, referans elektrot ile çalışma elektrodu arasındaki uzaklık 1,5 cm ve karşıt elektrot ile referans elektrodu arasındaki uzaklık 2 cm olarak belirlenmiştir.

### 3.3. Dönüşümlü Voltmetri

Çözelti içerisinde bulunan kimyasalların elektrokimyasal özelliklerini analiz etmek için dönüşümlü voltmetri tekniği kullanılır. Dönüşümlü voltmetri tekniği, potansiyelin belirli bir aralıkta değişip ortaya çıkan akımın ölçüldüğü bir tekniktir. Çalışma elektrotunun voltajı sabit bir referans elektroda göre ölçülür. Şekil 3.3'de referans elektroda göre uygulanan voltajın elektriksel sinyali gösterilmiştir. Potansiyel a noktasından daha düşük değerli d noktasına doğru negatif yönde tarama yapar. D noktası dönüşüm potansiyeli olarak bilinir ve bir iyonun indirgenmesi veya yükseltgenmesinde tepe noktası olan d noktası uygun bir gerilim değeridir. Tam tersi yönde d noktasından g noktasına olan tarama ise pozitif yöndeki taramadır. Bu durumda a noktasından d noktasına indirgenme, d noktasından g noktasına yükseltgenme olur.



Şekil 3.3. Dönüşümlü voltmetri referans noktasına göre potansiyel sinyali

Tarama hızı ayarlanabilir ve döngü devamlı olabilir. Tarama hızı ise uyarma sinyalinin eğimi üzerinden hesaplanabilir. Dönüşümlü voltametri, tarama boyunca çalışma elektrotunun akımının ölçülmesi ile elde edilir.

Elektrotun indirgenip yükseltgenmesi ile oluşan dönüşümlü voltmetri şekil 3.3 'de gösterilmiştir. Alanın negatif yönde taranması ile indirgenme olur ve katodik akım meydana gelir. Elektrotun yüzeyinde bulunan iyonun hepsi indirgenince Epc 'ye varılmaktadır ve bu nokta eş potansiyel pik noktasıdır. Potansiyel d noktasına ulaştığı zaman d noktasından g noktasına doğru pozitif yönde tarama gerçekleşir. Bu sayede yükseltgenme ile beraber anodik akım meydana gelir. Elektrot yüzeyinde bulunan iyonun tamamı yükseltgendiği zaman anodik

pik potansiyeli olan Epa olur. Epa ile Epc arasındaki bağıntı aşağıdaki şekilde ifade edilir (Yıldırım, 2017).

Epa - Epc = 0.059/n (3.1)



Şekil 3.4. Dönüşümlü voltmetri

Nernst denklemi kullanılarak anodik ve katodik pik akımları hesaplanabilir:

$$\dot{I}p = (2.69x10^{15})n^{1/2} A D^{1/2} C v^{1/2}$$
(3.2)

Denklemdeki İp: amper cinsinden pik akımını, n: elektron miktarını, A: cm<sup>2</sup> cinsinden elektrot alanını, D: cm<sup>2</sup>/s cinsinden difüzyon katsayısını, C:mol/cm<sup>3</sup> cinsinden molar konsantrasyonu, V: v/s cinsinden tarama hızını belirtmektedir.

Bu tez çalışması kapsamında uygulanan dönüşümlü voltmetri çalışmaları 20 Mv/s 'lik tarama hızı ile gerçekleştirilmiş olup, tarama yönü olarak öncelikle katodik sonrasında anodik yönde tarama yapılarak sonuçlar kaydedilmiştir.

## 3.4. Optik Özelliklerin Belirlenmesi

Optik ölçüm sonuçlarına göre yarıiletken malzemelerin yasak enerji bant aralığı belirlenebilir. Şekil 3.5 'de optik ölçüm sistemi gösterilmiştir. Yasak enerji aralığının belirlenmesinde kullanılan en kolay yöntem temel soğurma spektrumunu ölçme yöntemidir. Enerjisi bilinen bir fotonun, valans bandında bulunan bir elektronu uyarması sonucu elektronun iletim bandına geçmesi olarak tanımlanan ve soğurmanın net bir yükseliş gösterdiği alan temel soğurma bölgesidir. Bu bölgede geçişler doğrudan (direk) ve dolaylı (indirekt) bant geçişi olarak iki farklı şekilde gerçekleşebilir (Streetman ve Banerjee, 2009). CdS yarıiletkeni bu bant aralıklarından doğrudan (direkt) geçişli bant aralığına sahiptir. Eg ile gelen fotonun enerjisi arasındaki ilişki:

$$n_0 \alpha h v \sim \left(h v - E_g\right)^2 \tag{3.3}$$

Bağıntısı ile ifade edilir. Yasak enerji aralığı eşitlik (3.3) kullanılarak bulunur. Temel soğurma spektrumu ile çizilen  $(\alpha hv)^2 \sim hv$  değişim grafiği kullanılarak yarıiletkenin yasak enerji aralığı belirlenir. Bu değişimin lineer olduğu kısmının doğrultusunun  $(\alpha hv)^2 = 0$  'da kesmiş olduğu noktanın enerji değeri, o malzemenin yasak enerji aralığını göstermektedir (Yıldırım, 2017).



Şekil 3.5. Optik ölçüm sistemi

#### 3.5. Mott- Schottky Analizi

Çözeltideki metal elektrot ve yarıiletken arasında, metal-yarıiletken eklemdekine benzeyen bir durum oluşmaktadır. Elektrotlardan biri yarıiletken film, diğeri metal iletken olmakta ve iletken çözelti ara yüzey olarak kullanılmaktadır. Yarıiletkenin taşıyıcı yoğunluğu ve tipi Mott-Shottky teorisi yardımı ile belirlenebilir. Kapasitans-Voltaj ölçümlerinden Mott-Shottky analizi yapılmaktadır. Mott-Schottky teorisinden eşitlik (2.50) 'de

 $N_D = \frac{2}{q\epsilon_{SC}} \left[ -\frac{1}{d(1/C^2)/dV} \right]$  görüleceği üzere, uygulanan gerilime göre  $1/C^2$  grafiği doğrusal bir çizgi olup, eklemin iç potansiyelini grafikteki doğrusal çizginin x eksenini kestiği nokta vermektedir (Sze ve Ng 2006). Öte yandan, grafikteki doğrunun eğimi yardımı ile CdS yarıiletkeninin taşıyıcı konsantrasyonu ve katkı konsantrasyonu bilgilerine ulaşılabilir. Denklemdeki N<sub>D</sub> dönor konsantrasyonunu ifade etmektedir. Akseptör konsantrasyonu N<sub>A</sub> içinde benzer bir hesaplama yapılabilir. Eğimin pozitif çıkması, taşıyıcı konsantrasyonunun dönor (verici atom) olduğu ve yarıiletkenin n-tipi olduğu anlamına gelmektedir. Eğimin negatif çıkması ise, taşıyıcı konsantrasyonunun akseptör (alıcı atom) olduğunu ve yarıiletkenin p-tipi olduğu anlamına gelmektedir. Şekil 3.6 'da pozitif (n-tipi) ve negatif (ptipi) yarıiletken için Mott-Schottky eğrileri grafiği gösterilmiştir.



1/C<sup>2</sup> - V Grafiği

Elektrot Potansiyeli (V-Ag/AgCl)

Şekil 3.6. Pozitif (n-tipi) ve negatif (p-tipi) yarıiletken için Mott-Schottky eğrileri

#### 3.6. Taramalı Elektron Mikroskobu

Günümüzde gözle görülemeyecek kadar küçük malzemelerin yapısal ve yüzeysel özelliklerini incelemek ve bilgi edinmek adına kullanılan elektronik ve optik cihazlar mevcuttur. Taramalı elektron mikroskopu (SEM – Scanning Electron Microscope) 'da bu amaç için tasarlanmış cihazlardan biridir. Özellikle malzemelerin elektriksel ve optik özelliklerinin belirlenmesinde en yaygın kullanılan tekniklerden biridir. Taramalı elektron mikroskobu, araştırma-geliştirme çalışmaları yanı sıra, sanayide hata analizinde, mikro elektronikte, tıp ve kriminal uygulamalarda, biyolojik bilimlerde sıklıkla kullanılmaktadır. Sem analizleri sonucunda filmlerin homojenliği, tabana tutulması, yüzey kusurları ve pürüzlülüğü hakkında bilgiler edinilebilir. Sem ile yüzey görüntüleri elde edilen numunenin üzerinde istenilen bölgelerde elemental analizi yapılabilir. Analiz işlemi için geliştirilen tekniklerden biriside x-ışınları spektroskopisidir. (EDX veya EDS).

Elektron mikroskobunun ilk prototipi Alman fizikçi Max Knoll ve Ernst Ruska tarafından 1931 yılında oluşturulmuştur. Ancak ilk ticari elektron mikroskobu 1965 yılında kullanılmaya başlanmıştır. Sem işlemi tekniğini daha kolay kavrayabilmek açısından öncelikle elektron-malzeme etkileşmesi esnasında meydana gelen fiziksel olayları incelemekte fayda var. Şekil 3.7 'de belirtildiği üzere malzeme yüzeyine gönderilen elektron demeti sayesinde ortama radyasyon ve elektron grupları yayılmaktadır.

Elektron demeti kaynağından çıkan elektronlar numune malzemenin atomlarına çarparak etkileşime geçer ve geri saçılır. Geri saçılan elektronlardan birincil elektronlar sayesinde malzeme yüzeyi ve malzeme atomları hakkında bilgi elde edilir. İkincil elektronlar ise malzeme atomları ile elektron kaynağından gelen yüksek enerjili elektronların çarpışması sonucu meydana gelen düşük enerjili elektronlardır. Bu elektronlar numunenin yüzey yapısı hakkında bilgi verir (Alyaz, 2017).



Şekil 3.7. Malzeme ve Elektron çarpışmasının gösterimi (Alyaz, 2017)

X-ışınları karakteristiktir ve malzemeye ait atomların iç kabuğunda bulunan atomlarının kabuk seviyesini değiştirirken geçiş sırasında ortaya yayılan ışınlardır. Karakteristik x-ışınları ile malzemenin atomlarının bileşimleri ve cinsleri ile ilgili bilgi sahibi olunabilir. Atomun iç kabuğunda bulunan bir elektrona yüksek hızlı bir elektronun çarpması sonucu elektronu dışarı atar ve arkasında bir boşluk oluşturur. Bu boşluk doldurulurken ya atomdan x- ışını saçınımı yada ortama elektron yayılması oluşur. Atomdan ayrılarak ortama yayılan elektrona auger elektronu denir. Auger elektronları atomun iç kabuğundan yayılan elektronları olması nedeniyle malzemeye ait atomların bileşimi ile ilgi bilgi verir. Katot ışımaları ise atomun valans katmanındaki elektronların geçişi ile meydana gelen ışımalardır ve malzemeye ait atomların elektronik yapıları hakkında bilgi verir.



Şekil 3.8. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi (Anonim-d, 2018)

Optik kolon bölümünde, değişken yüksek enerjili (0-30 kV arası) elektronları üretmek için kullanılan elektron tabancası, yüksek gerilim uygulanarak elektronları numune yüzeyine doğru hızlandıran anot plakası, elektron demetini incelten yoğunlaştırıcı mercekler, elektron demetini numune üzerine odaklayan objektif merceği, bu merceğe bağlı farklı çaplarda aygıtlar ve elektron demetini saptırarak numuneyi baştan sona taraması için kullanılan tarama bobinleri yer almaktadır. Şekil 3.8 'de taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik gösterimi verilmiştir. Mercek sistemleri elektron demetini numune üzerine odaklamaktadır. Optik kolonun altında numune haznesi bulunmaktadır. Görüntüleme sistemi ise, elektron demeti ile malzeme atomlarının çarpışması sonucu ortaya çıkan elektronlar ve ışımaları toplama işlemini gerçekleştiren dedektörleri ile bu dedektörlerin sinyal çoğaltıcıları ve görüntü ekranı ile malzeme yüzeyine yansıtılan elektron demetini senkronize olarak tarayan manyetik mercekten geçtikten sonra odaklanarak numune üzerine gönderilir. Malzeme atomları ile malzeme yüzeyine ulaşan elektronların esnek olmayan çarpışmaları neticesinde malzemeden

elektronlar saçılır. Malzemeden saçılan bu elektronlara ikincil elektronlar denir. İkincil elektronlar dedektör vasıtasıyla algılanır. Dedektör tarafından algılanan elektronların oluşturduğu sinyallerden görüntü elde edilerek malzeme yüzeyi ile ilgili bilgi edinilir. SEM işlemi sayesinde malzeme hakkında detaylı, üç boyutlu ve çözünürlüğü yüksek görüntüler oluşturulabilir. Üretilen elektron demeti ne kadar dar alanda toplanabilirse görüntü hassasiyeti o kadar yüksek olur. Görüntü kalitesini arttıran faktörlerden biride, elektron tabancasından malzeme yüzeyine gönderilen elektronların enerjisidir. Elektronların sahip oluğu enerji arttıkça malzemeden yayılan ikincil elektronların sayısı da artacağından dolayı malzeme yüzeyi ile ilgili daha fazla bilgi sahibi olunabilir. Çoğu SEM cihazında EDS (enerji saçınım spektrometresi) sistemi bulunur. SEM cihazındaki malzemeye gönderilen elektron demetinin malzeme atomları ile etkileşmesi sonucu ortama x-ışınları yayılır. Elektronlar numune yüzeyinin tümünü taradığı için tarama işlemi sonucunda farklı enerjilerde x-ışınları yayılır. Bu x-ışınları numune elementlerinin her birine göre farklı enerji miktarlarına sahiptir. EDS mikroanaliz işlemi x-ışınlarını toplayarak enerji durumlarına göre sınıflandırır, grafiksel olarak ifade eder ve enerji dağılımlarına göre elementleri isimlendirir. EDS sisteminden ulaşılan verilen önceden bilinen veya bilgisayar yardımı ile oluşturulmuş standart verilerle karşılaştırılır. Veri çıkışı ya her enerji değeri için toplanan x-ışınlarının miktarını belirten orijinal spektrumdur veya malzeme yüzeyindeki elementlerin dağılım haritasıdır. X-ışınları spektroskopisi kullanılarak malzemenin içindeki elemental dağılımlar, malzeme bileşenleri ve kirliliklerin tespiti yapılabilir. Şekil 3.9 'da NABİLTEM'de kullanılan SEM cihazının görüntüsü verilmiştir.



#### Şekil 3.9. NABİLTEM'de kullanılan SEM cihazı

#### 3.7. X ışını kırınımı (XRD)

X ışını kırınımı (XRD) bir malzemenin kristal yapısını belirlemek için kullanılan bir karakterizasyon yöntemidir. XRD ölçümleri neticesinde elde edilen sonuçların analiz edilmesi ile malzemenin kristal yapısı hakkında bilgi sahibi olunabilir. Bu teknik, materyallerde bulunan kristalli fazların kristal yapısının tanımlanmasına, indekslenmesine ve nicelendirilmesine olanak tanır. Ayrıca tane boyutu, bunların yönelimi ve kristal ağının deformasyonu gibi bilgilere ulaşım imkanı sağlar. (Gharbi, 2016)

Bu teknik, malzeme üzerine gönderilen X ışınlarının malzeme atomlarına çarparak yansıması sonucu oluşan ışınların analiz edilmesi işlemidir. Şekil 3.10' da görüldüğü üzere yüzey üzerine  $\theta$  açısı ile gönderilen X ışınları yüzey ile  $\theta$  açsısı yaparak yansır. Yüzeyden geçen ile yansıyan ışınlar arasında oluşan açı kırınım açısı olarak adlandırılır ve değeri 2  $\theta$  dır. X ışınlarının kırılma desenleri  $\theta$  açıları taranarak elde edilir. (Perinçek, 2012)



Şekil 3.10. X ışını kırınımı (XRD) (Callister ve Rethwisch 2010)

Malzeme yüzeyine gönderilen X ışınlarından bazıları birbirini yok edebilir. Bu durum yıkıcı girişim olarak adlandırılır. Bazı yansıyan ışınlarda birbirlerine eklenerek yapıcı girişim meydana getirirler. Yüzeyden yansıyan ışınların arasındaki mesafe farkının x ışınlarının dalga boylarının katları olduğu durumlarda yapıcı girişim gerçekleşir. Bu ifade Bragg yasası olarak adlandırılır:

Burda n pozitif tamsayıdır. Bragg kanunu ancak λ≤ 2d olması durumunda gerçekleşir. Kırınımlı çizgilerin açısal konumu, yoğunluğu ve şekli sayesinde; kristalin geometrisi, kafesin boyutu ve şekli, ilgili atomların türü ve bunların kristalografik yönelimiyle birlikte kafes içindeki dizilimleri, parçacıkların boyutu ve deformasyonu gibi bilgilere erişim mümkündür.

#### 3.8. Raman Spektroskopisi

Spektroskopi, elektromanyetik radyasyonlar ile malzemeler arasındaki temel etkileşimleri analiz eden bir tekniktir. Moleküler düzeyde örnekleri tanımlar ve molekülün kimyasal özellikleri hakkında bilgi verir. Raman spektroskopisini, C.V. Raman 1928'de keşfetti ve 1930'da çalışması ile Nobel Fizik Ödülü'nü kazandı. Raman spektroskopisi jeokimya, analitik kimya, biyomedikal çalışmalar, sanat ve arkeolojik eser tanımlamaları gibi birçok alana kullanılmaktadır.

Raman Spektroskopisi, bir maddenin bir ışık kaynağı ile aydınlatılması sonucu oluşan farklı titreşim modlarını keşfetmek için uygulanan bir yöntemdir. Raman etkisi, bir molekül bir ışık kaynağıyla etkileşime girdiğinde ve elektronlar uyarıldığında tanımlanır. Foton bir molekül ile etkileşime girmesi sonucu, bir elektron kısa süre için sanal bir enerji seviyesine geçiş yapar ve bu molekül farklı titreşim veya dönme durumundadır. Bu nedenle, Raman etkisi, ışığın moleküller tarafından saçılması olarak incelenir. Saçılma prosedürü elastik bir saçılma olarak gözlenirse, saçıcı molekülün enerjisi korunur ve gönderilen ışınım frekansı ile saçılan fotonun frekansı eşit olur. Frekansın değişmediği bu durum Rayleigh saçılması olarak adlandırılır. (Parlak, 2017)

Saçılma, esnek olmayan saçılmada olabilir. Elastik olmayan çarpışmada molekülün enerji durumu değiştiği için saçılan fotonların enerjisi de değişir. Toplam enerji başlangıçtaki enerjiden yüksekse, Stokes kayması ortaya çıkar. Bu durumda gelen fotonun frekansı yayınlanan fotonun frekansından daha yüksektir. Aksi takdirde anti-Stokes kayması gözlenir. Bu durumda gönderilen fotonun frekansı yayınlanan fotonun frekansından küçüktür. (Durak, 2019). Şekil 3.11 'de Raman enerji seviyeleri gösterilmiştir.



Şekil 3.11. Raman enerji seviyeleri (Parlak, 2017)

#### 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

## 4.1. Zn Katkılı CdS Yarıiletken Üretimi

Nanoyapıda Zn Katkılı CdS ince filmler, elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılarak elektrolit içinde büyütülmüştür. Cd kaynağı olarak 5mM Kadmiyum Klorür (CdCl<sub>2</sub>) tozu, Çinko kaynağı olarak 2mM Çinko Klorür (ZnCl<sub>2</sub>) tozu ve Sülfür kaynağı olarak 50mM Sodyum tiuosülfat (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) tozu kullanılarak 100mL'lik 18MΩ'luk deiyonize suda ince filmlerin büyütüleceği elektrolit manyetik karıştırıcı kullanılarak hazırlandı. Kullanılan tüm kimyasallar yüksek saflığa sahipti. Çözeltilerin Ph'nın ayarlanması için seyreltik Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ve Sodyum Hidroksit (NaOH) kullanılarak 50°C yükseltildi.

Zn katkılı CdS ince filmleri büyütmek için düşük yüzey dirence sahip (Rs<10 ohm/sq), cam üzerine kaplı İnduyum katkılı kalay oksit (ITO) altlıklar kullanıldı. İnce filmlerin altlıklar üzerine büyütülmesinden önce tüm altlıklar ilk olarak deterjanlı suda 10dk ultrasonik banyo kullanılarak temizlendi. Deiyonize suda durulandıktan sonra sırasıyla aseton ve metanol kullanılarak ultrasonik banyoda temizleme işlemine devam edildi. Son olarak saf su ile durulanıp azot gazı ile kurutuldu. Şekil 4.1 'de Elektrokimyasal büyütmede üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistem gösterilmiştir.



Şekil 4.1. Elektrokimyasal büyütmede üç elektrotlu ve iki elektrotlu sistem

Zn katkılı CdS ince filmler Şekilde görülen İki elektrotlu düşük maliyetli elektrokimyasal büyütme sistemi kullanılarak büyütüldü. Üç elektrotlu sistemde bulunan referans elektrotunun kirliliğe sebep olabileceği düşünülerek iki elektrotlu sistem tercih edildi. Katot olarak Cam/ITO ve anot olarak yüksek saflıkta grafen elektrolite daldırılarak İki elektrotlu sistem oluşturulmuştur.

Zn katkılı CdS ince filmlerin büyütülmesinde Gamry Reference 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA cihazı ve PHE200 Fiziksel elektrokimya yazılımı kullanıldı. Döngüsel voltmetri karakterizasyonu, ince filmin birikme mekanizmasını anlamak için önemlidir. Şekil 4.2 'de elektrolitlerin dönüşümlü voltamogramı gösterilmiştir. Potansiyel -20 mV tarama hızında - 1,5 ile 1 V arasında tarandı. İleri taramada, S 'ün indirgenmesi - 0.55 V'da, Cd 'un -0,8 V'larda başlamaktadır. Dönüşümlü voltmetri alınarak hangi potansiyel değerlerinde büyümenin gerçekleştiği belirlendi.



CdS Dönüşümlü Voltmetri

Şekil 4.2. CdS 'ün dönüşümlü voltmetri grafiği

## 4.2. Zn Katkılı CdS Yarıiletkenin Üretimi ve Analizi

Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmler sabit -600µA akım uygulanarak 2 sa büyütülmüştür. İnce filmin büyümesi boyunca potansiyel -1,45 V civarında olduğu gözlemlenmiştir. Şekil 4. 4 'de Zn katkılı CdS yarıiletkeninin -600µA 'de büyütülme grafiği gösterilmiştir. Sürenin sonunda ITO kaplı cam altlık üzerine büyütülmüş Zn katkılı CdS ince filmler deiyonize suda 5dk yıkanmış ve azot gazı ile kurutulmuştur. Elde edilen Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin görüntüsü Şekil 4.3 'de verilmiştir.



Şekil 4.3. Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmi



Şekil 4. 4. Zn katkılı CdS yarıiletkeninin -600µA'de büyütülmesi

Zn katkılı CdS ince filmlerin morfolojisi ve temel bileşimi, EDAX dedektör ekli ZEISS Evo Lab6 taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile incelenmiştir. Nano yapıya sahip Zn katkılı CdS ince filmlerin farklı büyütmelerde yüzey resimleri Şekil 4.5 'de görülmektedir. Şekillerden görüldüğü gibi büyütülen Zn katkılı CdS ince filmin nanoyapıya sahip ve yoğun ve homojen olduğu görülmektedir. Ayrıca detaylı incelendiğinde delik ve çatlakların çok olması ince filmin nano yapısı ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.5. Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin SEM görüntüleri

Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin yapısındaki elementlerin atomik yüzde oranları EDS ölçümlerinden belirlenmiştir. EDS ölçüm sonuçları şekil 4.6 'da görülmektedir. Şekilde de görüldüğü gibi spektrumdaki pikler yapıda bulunan elementlerin karakteristik yayılım enerjilerine karşılık gelmektedir. EDS analiz sonuçlarından yapıdaki Cd, Zn ve S elementlerinin yüzde oranları görülmektedir. Cd (%45,62) ve S (%45,18) elementlerinin yapıdaki oranları çok yakın olması istenen bir sonuçtu ve üretilen ince filmin bu nedenle çok iyi oranlarda oluştuğu söylenebilir. Ayrıca Zn (%9,2) çıkması CdS yarıiletken ince filminin %10' a yakın bir oranda katkılandığını göstermektedir. Bu nedenle Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmi bu sonuçlar doğrultusunda üretildiği görülmektedir.





Şekil 4.6. EDS ölçüm sonuçları



Şekil 4.7. CdS yarıiletkeninin standart XRD desenleri (Yogamalar, Sadhanandam, Boseb, ve Jayavel, 2015)

Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin kristal yapısı XRD ölçümlerinden belirlendi. Kübik CdS (JCPDS-89-0440) ve Hekzoganal CdS (JCPDS-80-0006) yarıiletkeninin standart XRD desenleri Şekil 4.7 'de görülmektedir. Zn-CdS/ITO ve ITO'nun XRD grafikleri Şekil 4.8 'de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi ITO'dan alınan ölçümlerden farklı olarak 27.8°'de ve 45,4°'de pikler görülmektedir. Bu pikler CdZnS yapısı için daha önceki çalışmalarda elde edilen ve standat CdS yarıiletkeninin XRD desenleri incelendiğinde saf CdS yarıiletkeninin (101) ve (110) hekzoganell kristal yapısına karşılık geldiği görülmektedir. Zn katkısının CdS kristal yapısında kayda değer bir değişiklik getirmediği görülmektedir. Sadece Zn katkısının pik noktalarında küçük kaymalara ve pikte genişlemeye neden olduğu görülmektedir. Pikteki bu genişleme Zn katkılı CdS yarıiletkeninin nanoyapıda olduğunu göstermektedir. Ayrıca CdS piklerinin yapıda görülmesi ve Zn, Cd, ZnS gibi yapılara ait piklerin görülmemesi CdZnS yapısının iyi bir şekilde elde edildiğini göstermektedir.



Şekil 4.8. Zn-CdS/ITO ve ITO'nun XRD grafikleri

Şekil 4.9 'dan da görüldüğü üzere, Mott-Schottky analizi sonucu doğrusal olan kısmın eğimi pozitif çıkmıştır. Böylece üretilen CdS yarıiletkenin n-tipi olduğu belirlenmiştir. Ayrıca üretilen filmin, UV-VIS spektrometresinden elde edilen grafik Şekil 4.10 'da verilmiştir. Grafikten Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin yasak enerji aralığı 2,54 bulunmuştur. Saf CdS yarıiletkenin bant arlığına (CdS yarıiletkenin bant aralığı 2,42) göre Zn katkılı CdS yarıiletkenin bant aralığı daha büyük çıkmıştır. Bu durum literatürle de uyumludur.



Şekil 4.9. CdS yarıiletkeninin Mott-Schottky eğrisi

UV-VIS Tauc Grafiği



Şekil 4.10.  $(\alpha hv)^2$ 'nin hv'ye göre grafiği





Şekil 4.11. Zn katkılı CdS 'ün Raman Spektrumu

Optik karakterizasyon için CdZnS nano yapılı ince filmlerin Raman spektrumu ölçüldü. Şekil 4.11 'de elektrokimyasal olarak büyütülmüş CdZnS ince filmlerin Raman spektrumları görülmektedir. Literatürde saf CdS yarıiletkeni için 1LO 300 cm<sup>-1</sup> ve 2LO 600 cm<sup>-1</sup> dalga boylarında olduğu bildirilmiştir (Venkata ve ark, 2016). Raman spektrumunda, Zn katkılı CdS nano yapılı İnce film yarıiletkeni için 303.4 ve 605.6 cm-1 civarında iki mod gözlendi. İlk tepe, uzunlamasına optik (LO) mod ile ilişkiliyken, ikinci tepe bu LO modunun ( Song ve ark, 2015) birinci aşırı tonu ile ilgilidir. CdS ve CdZnS ince film modları karşılaştırıldığında, CdZnS için mavi kayma görülmektedir. Benzer bir kayma daha önce de bildirilmiştir (Yang ve ark. 2019) ve gözlemlenen LO modlarının bu mavi kayması, ikame bozukluğunun, yapısal dalgalanmaların ve fonon sınırlamasının artmasıyla ilişkilendirilmiştir.

## **5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER**

Tez çalışmasında Zn (≈%10) katkılı CdS yarıiletkeni basit, ucuz, geniş yüzeylere kaplama imkanı ve kontrol edilebilir bir yöntem olmasından dolayı elektrokimyasal biriktirme yöntemi ile üretilmiştir. Bu yöntemle Zn katkısının Çözeltideki malzeme miktarı ve uygulanan akım veya potansiyelle ilgili olduğu görülmüştür. Zn katkı oranı çözeltideki malzeme miktarları ve uygulanan akım ile ilgili olması ileriki çalışmalarda CdS yarıiletken ince filme istenilen oranlarda Zn katkısının yapılması için bu yöntemin kullanılmasının uygun olduğu düşünülmektedir.

Ayrıca çalışmada belirlenen malzeme miktarı ve uygulanan sabit akım değeri ile  $\approx \% 10$ Zn katkı oranı sağlanmıştır. Bunun yanında yapısal analiz sonucunda Cd ve S oranlarının çok yakın çıktığı da görülmüştür. Çalışmada ayrıca Zn katkılı CdS yarıiletken ince filmin yüzey görüntülerinden ve XRD analizinden nano yapıda ve homojen elde edildiği görülmüştür. İleri ki çalışmalarda tavlama işlemi yapılarak yapısal değişiklerin incelenmesi düşünülebilir. Elde edilen Zn ( $\approx \% 10$ ) katkılı CdS yarıiletken ince filmin Mott-Schottky analizinden n tipi olduğu görülmüştür. Bu nedenle uygun bir p-tipi yarıiletken ile eklem yapılarak güneş pili ve diğer uygulamalarda kullanılabilir.

Uygulamalarda bant aralığının kontrol edilebilmesi önemlidir. Tez çalışmasında Zn (≈%10) katkılı CdS yarıiletken ince filmin UV-VIS analizinden Zn katkısının bant aralığını artırdığı görülmüştür. Güneş pili uygulamalarında pencere tabakası için geniş bant aralığı önemlidir. Bu nedenle güneş pili uygulamalarında Zn katkılı CdS yarıiletken ince filminin kullanılmasının önemli olacağı görülmektedir.

Zn katkılı CdS yarıiletkeni ucuz, basit ve kontrol edilebilir elektrokimyasal biriktirme yöntemi kullanılarak, yapılan analizlerden de görüldüğü üzere başarılı bir biçimde üretilmiştir.

#### KAYNAKLAR

- Alyaz, B. (2017). Kimyasal banyo depolama metodu ile elde edilen CdS yarıiletken filmlerinin bazı fiziksel özellikleri üzerine tavlama işleminin etkisi (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Anonim-a. (t.y.). Enerji Verimliliği ve Çevre Dairesi Başkanlığı: Güneş Enerjisi ve Teknolojileri. Erişim adresi: <u>http://www.yegm.gov.tr/yenilenebilir/g\_enj\_tekno.aspx</u>
- Anonim-b. (2018). T.C. Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı:Türkiye elektrik enerjisi tüketimi. Erişim adresi: <u>https://www.enerji.gov.tr/tr-TR/Sayfalar/Elektrik</u>
- Anonim-c. (t.y.). Yenilenebilir Enerji Genel Müdürlüğü: Güneş Enerjisi Potansiyel Atlası. Erişim adresi: <u>http://www.yegm.gov.tr/MyCalculator/Default.aspx</u>
- Anonim-d. (2018). Taramalı Elektron Mikroskobu Nedir, Çalışma Presibi, Kullanım Alanları ve Elektron Demeti – Numune Etkileşimi ve Sonuçları. Erişim adresi: https://www.metalurjik.com/taramali-elektron-mikroskobu-sem
- Anonim-e. (2017). Dünya ve Türkiye Enerji ve Tabii Kaynaklar Görünümü. Ankara: Enerji ve Tabii Kaynaklar Bakanlığı Strateji Geliştirme Başkanlığı. Erişim adresi: <u>https://www.enerji.gov.tr/File/?path=ROOT%2F1%2FDocuments%2FEnerji%20ve%20Ta</u> <u>bii%20Kaynaklar%20G%C3%B6r%C3%BCn%C3%BCm%C3%BC%2FSayi\_15.pdf</u>
- Anonim-f. (2018).*BP* Energy Outlook 2018 edition. Erişim adresi:<u>https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-</u>economics/energy-outlook/bp-energy-outlook-2018.pdf
- Bartolomeo, A. D. (2016). Graphene Schottky diodes: an experimental review of there ctifyinggraphene/ semiconducto rheterojunction. Italy: Universitàdegli Studidi Salerno. Erişim adresi: <u>https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0370157315004354</u>
- Boylestad, R. L. ve Nashelsky, L. (1996). *Electronic devices and circuittheory* (6th ed.). USA: Prentice Hall.
- Callister W. D. Jr., Rethwisch D. G. (2010). *Materials Science and Engineering An Introduction Eighth. John Wiley & Sons, Inc.*, 805, USA.
- Çıtak, E. ve Kılınç Pala, P. B. (2016). Yenilenebilir enerjinin enerji güvenliğine etkisi. Süleyman Demirel Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 3(25), 79-102.

- Colinge, J. P. ve Colinge, C. A., (2002). *Physics of semiconductor devices* (2002th ed.). New York: Kluwer Academic Publishers.
- Doğanay, H. ve Coşkun, O. (2017). Enerji kaynakları (3. Baskı). Ankara: Pegem Akademi.
- Durak, V. (2019). Val-met dipeptidinin moleküler mekanik ve kuantum kimyasal yöntemlerle konformasyon analizi (Yüksek Lisans Tezi), İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Erat, S. (2007). Kimyasal Depolama Yöntemiyle elde edilen CdSe ince filmlerinin optik özellikleri ve karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Erol, A. ve Balkan, N. (2015). Yariiletkenler ve optoelektronik uygulamaları (2. Baskı). Ankara: Seçkin Yayınevi.
- Ertürk, E. (2019). Fotovoltaik uygulamalarda kullanılmak üzere elektro-kimyasal biriktirme yöntemi ile üretilen yarıiletken ZnS ince filmlerin karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Eskhult, J. (2007). Electrochemicaldeposition of nanostructured metal/metal-oxidecoatings.
   Digital comprehensive summaries of Uppsaladissertations from the faculty of science and technology, Uppsala University Department of Materials Chemistry, Uppsala, Sweden.
   Erişim adresi: <u>https://www.diva-portal.org/smash/get/diva2:170636/FULLTEXT01.pdf</u>
- Gharbi, O. (2016). In-situ investigation of elemental corrosion reactions during the surface treatment of Al-Cu and Al-Cu-Li alloys. France: Sorbonne Université. Erişim adresi: https://www.researchgate.net/publication/317542575\_Insitu\_investigation\_of\_elemental\_corrosion\_reactions\_during\_the\_surface\_treatment\_of\_Al -Cu\_and\_Al-Cu-Li\_alloys
- Goetzberger, A. ve Hoffmann, V. U. (2005). *Photovoltaic solar energy generation* (7th ed.). USA: Springer.
- Honsberg, C. ve Bowden, S. (2019). *Solar Cell Structure. PV Education*. Erişim adresi https://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-operation/solar-cell-structure
- Jager, K., Isabella, O., Smets, A. H. M., Swaaij, R. V. ve Zeman, M. (2014). *Solar energy: fundamentals, technology and systems* (1st ed.). England: UIT Cambridge Ltd.
- Kao, K. C. (2004). Dielectric phenomena in solids (1st ed.). Cambridge: Academic Press.

- Kaplan, R. ve Kaplan, B. (2009, Kasım 6-7). Amorf Si: H P-İ-N güneş pillerinde doğru akımvoltaj ölçümleri. 4. Güneş Enerji Sistemleri Sempozyumu ve Sergisinde sunulan bildiri, Makina Mühendisleri Odası, Kültür Merkezi, Mersin. Erişim adresi: <u>https://www.mmo.org.tr/sites/default/files/G%C3%BCnes%20Enerjisi%20Sistemleri%20S</u> <u>empozyumu%202009.pdf</u>
- Koç, A., Yağlı, H., Koç, Y. ve Uğurlu, İ. (2018). Dünyada ve Türkiye'de enerji görünümünün genel değerlendirilmesi. Makine Mühendisleri Odası, 59(692), 86-114.
- Kumbur, H., Özer, Z., Özsoy, H. D. ve Avcı, E. D. (2005, Ekim 19-21). Türkiye'de geleneksel ve yenilenebilir enerji kaynaklarının potansiyeli ve çevresel etkilerinin karşılaştırılması.
  III. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumunda sunulan bildiri, Elektrik Mühendisleri Odası, Mersin. Erişim adresi: <a href="http://www.emo.org.tr/ekler/3f445b0ff5a783e\_ek.pdf">http://www.emo.org.tr/ekler/3f445b0ff5a783e\_ek.pdf</a>
- Neamen, D. A. (2011). *Semiconductor physics and devices: basic principles*(4th ed.). New York: Mc Graw Hill.
- Nelson, J. (2003). Thephysics of solar cells (1st ed.). UK: Imperial College Press.
- Oral, D. D. (2012). Silisyum tabanlı organik-inorganik diyotların elektriksel karakterizasyonu (Yüksek Lisans Tezi), Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Pankove, J. (1971). Absorption: Process in Semiconductors. USA: Dover Publications.
- Parlak, M. (2017). Tissue imaging with scanning acoustic microscopy and raman spectroscopy (Yüksek Lisans Tezi), Boğaziçi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Peddie, J. (2013). Ferdinand Braun's CRT (1987). *InThehistory of visualmagic in computers:* how beautiful images are made in cad, 3d, vr and ar (2013th ed.) (137-139). USA: Springer.
- Perinçek, F. (2012). Termiyonik vakum ark yöntemi ile üretilen Fe-Co esaslı metalik cam ince filmlerin manyetik özellikleri (Yüksek Lisans Tezi), Tekirdağ Namık Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Tekirdağ.
- Schroder, D. K. (1999). *Semiconductor material and device characterization* (3rd ed.). New York: Wiley Inter science Publication.
- Sedra, A. S. ve Smith, K. C. (2010). *Microelectronic circuits* (6th ed.). USA: Oxford University Press.

- Song, G.L. (2015). Temperature dependent raman and photoluminescence of an individual Sn-doped CdS branched nanostructure, New J. Phys. 17 063024
- Streetman, B. G. ve Banerjee, S. K. (2009). *Solid state electronic devices* (6th ed.). New Delhi: PH Ilearning Private Limited.
- Sze, S. M. ve Ng, K. K. (2006). *Physics of semiconductor devices* (3rd ed.). New York: Wiley-Interscience.
- Şat, F. (2010). Yariiletkenlerde iletkenlik ölçümleri (Yüksek Lisans Tezi), Mersin Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Mersin.
- Türköz, M. S. (2009). Elektronik (1. Baskı). İstanbul: Birsen Yayınevi.
- Varınca, K. B. ve Gönüllü, M. T. (2006). Yenilenebilir enerji kaynaklarının kullanımının çevresel olumlu etkileri. VI. Ulusal Temiz Enerji Sempozyumunda sunulan bildiri, Isparta. Erişim <u>https://www.researchgate.net/publication/266036898\_Yenilenebilir\_Enerji\_Kaynaklarinin</u> \_Kullaniminin\_Cevresel\_Olumlu\_Etkileri
- Varınca, K. B. ve Gönüllü, M. T. (2006, Haziran 21-23). Türkiye'de günes enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma. I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresinde sunulan bildiri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi, Eskişehir. Erişim adresi: <u>http://www.solar-academy.com/menuis/Turkiye-de-Gunes-Enerjisi-Potansiyeli-ve-Kullanimi.021859.pdf</u>
- Vauche, L. (2015). Processdevelopmentandscale-upforlow-costhigh-efficiencykesteritethin film photovoltaics. (PhD Thesis), Universited' Aix Marseille, Marseille, France.
- Venkata, M. (2016). Effect of annealing temperature on structural and Raman spectroscopy analysis of nanostructured CdS thin films, IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 149 012051
- Wikipedia. (t.y.). Erişim adresi https://en.wikipedia.org/wiki/Electricity\_generation
- Yang S. (2019). Multi-photon Raman scattering and yellow–green-light emission from feather-like Cd1–xZnxS nanostructures, Applied Physics A 125(7):454
- Yıldırım, H. (2017). CuIn1-XGaxSe2 Tabanlı fotovoltaik ince filmlerinin üretilmesi ve karakterizasyonu, (Doktora Tezi), Bursa Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bursa.

- Yılmaz, M. (2012). Türkiye'nin enerji potansiyeli ve yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik enerjisi üretimi açısından önemi. Ankara Üniversitesi Çevrebilimleri Dergisi, 4(2), 33-54.
- Yogamalar, R.N., Sadhanandam, K., Boseb, A.C. and Jayavel, R. (2015) Quantum Confined CdS Inclusion in Graphene Oxide for Improved Electrical Conductivity and Facile Charge Transfer in Hetero-Junction Solar Cell. *RSC Advances*, *5*, 16856-16869.
- Zhang, L.,Xue, Y., Feng, S. ve Guo, Q. (2019). Influence of ammonia concentration on thestructural, composition and optical properties of CdZnS thinfilms. *Materials Science in SemiconductorProcessing*, 104 (2019), 104650. Erişim adresi: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1369800119310030

