

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**İKİ-AŞAMALI BİR TEKNİK KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN Cu(In,Ga)Te_2
(CIGT) İNCE FİLMLERİNİN BAZI YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

SERKAN ERKAN

**ARALIK – 2018
TRABZON**



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ



Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünce

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :

Trabzon

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Fizik Anabilim Dalında
Serkan ERKAN Tarafından Hazırlanan**

**İKİ-AŞAMALI BİR TEKNİK KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN Cu(In, Ga)Te₂ (CIGT) İNCE
FİLMLEİNİN BAZI YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

**başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 04/ 12 /2018 gün ve 1781 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
YÜKSEK LİSANS TEZİ
olarak kabul edilmiştir.**

Jüri Üyeleri

Başkan : Prof. Dr. Emin BACAKSIZ

Üye : Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

Üye : Doç. Dr. Recep ZAN



Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ

Enstitü Müdürü

ÖNSÖZ

Bu çalışmada, $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ (CIGT) ince filmleri Mo kaplı esnek alüminyum altlıklar üzerine iki aşamalı yöntem kullanılarak üretildi. Üretilen filmler farklı çıkış hızlarıyla 1 ve 5 dakika ısıtılma maruz bırakılarak hızlı tavlama yönteminin filmlerin yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisi ayrıntılı bir şekilde incelendi. CIGT filmlerinin deneysel çalışmaları Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda, karakterizasyon çalışmaları ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi, Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma Merkezi, Selçuk Üniversitesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda gerçekleştirildi. Cu-In-Ga metalik katmanları SoloPower Inc, şirketinde Dr. Bülent Mehmet BAŞOL ve Dr. Serdar AKSU tarafından üretildi.

Yüksek lisans eğitimim boyunca ilham verici bilgi ve deneyimleriyle her zorluğun üstesinden gelmemi sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Emin BACAĞIZ'a, çalışmalarımdaya etkin görüş ve yardımlarını esirgemeyen Active Layer Parametrics şirketinden değerli hocam Dr. Bülent Mehmet BAŞOL'a, film üretiminin deneysel çalışmalarında her türlü yardımlarını esirgemeyen idolum Dr. Öğr. Üyesi Yavuz ATASOY'a, karakterizasyon işlemleri için Doç. Dr. Murat TOMAKİN'e, Doç. Dr. Ömer Faruk YÜKSEL'e ve Prof. Dr. Süleyman ÖZÇELİK'e teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmalarım boyunca değerli görüş ve yardımlarından dolayı K.T.Ü Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet Hakan YILMAZ'a, Dr. Öğr. Üyesi Mehmet DEMİRCİ'ye, Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na, Prof. Dr. Uğur ÇEVİK'e, Prof. Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU'na teşekkür ederim. Tezin hazırlanmasının her aşamasında verdikleri desteklerden dolayı Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Ali OLGAR'a, Doktora öğrencisi Ali ÇİRİŞ'e, Lisansüstü arkadaşlarıma teşekkür eder her durumda bana katlanan değerli ev arkadaşlarıma saygı ve sevgilerimi sunarım.

Özellikle, eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, bana duydukları güven ile her zorluğu aşacağıma inandığım başta annem ve babam olmak üzere bütün aileme en içten sevgilerimi sunarım.

Serkan ERKAN

Trabzon 2018

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Yüksek Lisans Tezi olarak sunduğum “İKİ-AŞAMALI BİR TEKNİK KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN Cu(In, Ga)Te₂ (CIGT) İNCE FİLMLEİNİN BAZI YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Emin BACAKSIZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

21/12/2018

Serkan ERKAN

İÇİNDEKİLER

Sayfa No

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET.....	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	IX
TABLOLAR DİZİNİ.....	XI
SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ	XII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.1.1. Güneş Radyasyonu.....	3
1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Güneş.....	4
1.3. İnce Film Güneş Pili Teknolojisi.....	5
1.4. İnce Film Soğurma Katmanlarının Bazı Özellikleri.....	6
1.4.1. CIGT 'ın Kristal Yapısı.....	10
1.4.2. Altlık Seçimi.....	11
1.5. NaF Katkısının CIGT'e Etkisi.....	12
1.6.1. İki-aşamalı (Two stage) Buharlaştırma Yöntemi.....	14
1.6.2. Elektro-Depolama Yöntemi.....	16
1.7. CIGT Kompozisyonu ve Faz Diyagramları.....	19
1.8. Literatür Özeti.....	22
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR.....	26
2.1. Giriş.....	26
2.2. $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ Soğurma Katmanının Esnek Altlıklar Üzerine Büyütülmesi.....	26
2.3. Üretilen $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ Örneklerinin Karakterizasyonu.....	29
2.3.1. X Işınları Kırınım (XRD) Desenleri.....	29
2.3.2. Raman Spektroskopisi.....	31
2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	33
2.3.4. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDS) Analizleri.....	35
3. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	37

3.1.	Cu(In,Ga)(Te) ₂ İnce Filmlerin X-ışınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi	37
3.2.	Cu(In,Ga)(Te) ₂ İnce Filmlerinin Raman Spektroskopisi İncelemeleri.....	42
3.3.	Cu(In,Ga)(Te) ₂ İnce Filmlerinin SEM ve EDS Analizleri	48
4.	SONUÇLAR.....	54
5.	ÖNERİLER	55
6.	KAYNAKLAR.....	56

ÖZGEÇMİŞ



ÖZET

İKİ -AŞAMALI BİR TEKNİK KULLANILARAK BÜYÜTÜLEN Cu(In, Ga)Te₂ İNCE FİLMLEİNİN BAZI YAPISAL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Serkan ERKAN

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Emin BACAKSIZ
2018, 64 Sayfa

Na katkılı Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT) ince filmleri, iki aşamalı bir teknik kullanılarak büyütüldü. İşlemin birinci aşamasında, Cu, In ve Ga öncül katmanları elektro-depolama yöntemi ile Mo kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerine kaplandı. Kaplanan bu filmler üzerine katkı maddesi olarak sırasıyla NaF ve Te katyonu elektron demeti buharlaştırma metodu kullanılarak buharlaştırıldı. Çalışmanın ikinci aşamasında, folyo/Mo/(Cu, In, Ga)/NaF/Te katman dizilimine sahip prekürsörler hızlı tavlama yöntemi (RTP) ile 600°C sıcaklıkta ısıl işleme maruz bırakıldı. Reaksiyon sıcaklığına (600°C) çıkış hızları 0,5 °C/s ila 10 °C/s arasında değiştirilmiş olup tavlama süreleri ise 1 ve 5 dakika olarak ayarlanmıştır. Üretilen filmlerde, reaksiyon sıcaklığına çıkış hızının ve tavlama süresinin etkileri incelenmiştir. Gerçekleştirilen analizler ışığında 1 dk. ısıl işlem uygulanan numunelerde, 0.5-5°C/s'lik çıkış hızlarında InTe fazının oluştuğu, 10°C/s'lik çıkış hızında ise bu fazın oluşmadığı tespit edildi. Tavlama süresinin 5 dk.'ya çıkarılmasıyla beraber 1 dk. tavlama süresinde görülen InTe fazının çıkış hızlarından bağımsız bir şekilde ortadan kaybolduğu, tek fazlı CIGT kalkopirit yapısının oluştuğu tespit edildi. Yapılan analizler sonucunda yüksek çıkış hızları ve daha uzun tavlama süreleriyle beraber numunelerin daha iyi kristalleşme gösterdiği, aynı koşullarda film morfolojilerinin de iyileştiği görüldü. Galyum gradyanı, çıkış sürelerinden bağımsız olarak tüm katmanlarda tespit edilirken, film yüzeylerinin ise In zengini olduğu tespit edildi.

Anahtar Kelimeler: Kalkopirit Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT), hızlı tavlama yöntemi (RTP), paslanmaz çelik foil, iki-aşamalı yöntem, galyum gradyanı, XRD, elektro-depolama

Master Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF SOME STRUCTURAL PROPERTIES OF Cu(In,Ga)Te₂ THIN FILMS GROWTH BY A TWO-STAGE TECHNIQUE

Serkan ERKAN

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Emin BACAKSIZ
2018, 64 Pages

Na-doped Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT) thin films were grown using a two-stage technique. In the first stage of the process, precursor layers were deposited on Mo-coated stainless steel foil substrates by electrodeposition method followed by evaporation of NaF and Te using electron-beam system to form foil/Mo/(Cu, In, Ga)/NaF/Te stacks. In the second stage, the stacks were annealed at reaction temperature of 600°C employing rapid thermal processing (RTP) to obtain CIGT structure. The ramping rate of the temperature was changed from 0.5 °C/sec to 10 °C/sec, and dwell time of the reaction was selected 1 and 5 min. In this way, impact of the ramping rate of the temperature and reaction time on the properties of CIGT films were investigated. It was found that InTe secondary phase was detected for the samples which had 0.5-5 °C/sec ramping rates and 1 min reaction time apart from the sample heated with 10 °C/sec. Extension of the reaction time from 1 to 5 min gave rise to disappear of InTe secondary phase from the samples regardless of the ramping rates and contributed to form single phase CIGT compound. In conclusion, it can be said that higher ramping rates and longer reaction time enhanced the crystallization and morphologies of the films. Gallium gradient and In-rich surface were detected in all films irrespective of the ramping rate of the temperature and reaction time.

Key Words: Chalcopyrite Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT), rapid thermal processing (RTP), stainless steel foil, two-stage process, gallium gradient, XRD, electro-deposition

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1.1.	Güneşten gelen ışınım enerjisinin, AM koşullarına göre spektral dağılımı	4
Şekil 1.2.	Bazı güneş pili çeşitlerinde, yasak enerji aralığının verime olan etkisi	6
Şekil 1.3.	Bazı yarıiletken maddelerin oda sıcaklığındaki soğurma katsayılarının gelen ışığın enerjisine bağlı değişimi.....	8
Şekil 1.4.	Bazı soğurma katmanlarının dalgaboyu ile bağıl olarak değişen spektral tepkisi	9
Şekil 1.5.	(a) ZnS yapısı (b) Kalkopirit kristal yapısı.....	10
Şekil 1.6.	Mo kaplı metal folyo üzerine büyütülen (a) CIGSe ve (b) CZTS ince filmlerinin taramalı elektron mikroskobu ile alınmış enine kesit görüntüleri ..	12
Şekil 1.7.	Mo metal foil üzerine büyütülen CIGT ince filminin şematik gösterimi.....	12
Şekil 1.8.	Na katkısının CIGT soğurma katmanına farklı yollarla katkısının şematik gösterimi.....	13
Şekil 1.9.	İki-aşamalı buharlaştırma yöntemi.....	15
Şekil 1.10.	Elektro-beam sistemi şematik gösterimi	16
Şekil 1.11.	Elektro-depolama sistemi.....	17
Şekil 1.12.	Cu-Ga-Te sisteminin üçlü faz diyagramı	20
Şekil 1.13.	Cu-Ga-Te sisteminin termodinamik faz diyagramı.....	21
Şekil 1.14.	Cu-In-Te sisteminin termodinamik faz diyagramı.....	21
Şekil 2.1.	Mo kaplı 304 paslanmaz esnek çelik folyo altlıklar üzerine Cu-In-Ga metalik katmanlarının elektro depolama yöntemi kullanılarak kaplanması.	27
Şekil 2.2.	Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi.....	28
Şekil 2.3.	Inficon SQM 160 marka kalınlık monitörü.....	28
Şekil 2.4.	Kristal düzlemine gelen ve yansıyan X-ışınları	29
Şekil 2.5.	Rigaku Multiflex/Smartlab X-ışını Difraktometresi.	31

Şekil 2.6. Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Raman spektroskopisi cihazı.	33
Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskobunun şematik gösterimi.	34
Şekil 2.8. JOEL JSM 6610 taramalı elektron mikroskobu ve SEM cihazına bağlı olan Inca X-act (Oxford Instruments) enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDS) cihazları.	35
Şekil 2.9. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDS) Şematik gösterimi.	36
Şekil 3.1. Farklı çıkış hızlarıyla 1 dk. ısıtma işlem süresine sahip XRD grafiği.	40
Şekil 3.2. Farklı çıkış hızlarıyla 5 dk. bekleme süresine sahip XRD grafiği.	40
Şekil 3.3. Farklı çıkış hızlarına ve 1 dk. ısıtma işlem süresine ait Raman spektrumu.	44
Şekil 3.4. Farklı çıkış hızlarına ve 5 dk. ısıtma işlem süresine ait Raman spektrumu.	45
Şekil 3.5. a) 0,5°C/s, b) 1°C/s, c) 5°C/s ve d) 10°C/s çıkış hızlarında Mo kaplanmış çelik altlıklar üzerinde, Cu/In/Ga/Te katmanlarının 600°C'de 1dk. ısıtma işlem uygulanan örnekler için SEM yüzey görüntüleri.	49
Şekil 3.6. a) 0,5°C/s, b) 1°C/s, c) 5°C/s ve d) 10°C/s çıkış hızlarında Mo kaplanmış çelik altlıklar üzerinde, Cu/In/Ga/Te katmanlarının 600°C'de 5 dk. ısıtma işlem uygulanan örnekler için SEM yüzey görüntüleri.	51
Şekil 3.7. 5°C/s çıkış hızında 5 dakika ısıtma işlem görmüş numuneye (c) ait kesit görüntüsü.	52
Şekil 3.8. 10 °C/s çıkış hızında 1 dakika ısıtma işlem görmüş numuneye (d) ait kesit görüntüsü.	52

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1.1. Yenilenebilir enerji kaynakları.....	2
Tablo 1.2. Güneş pili çeşitleri.....	5
Tablo 3.1. Şekil 1 'de görülen pikler için 2θ ve d değerleri.....	41
Tablo 3.2. Şekil 2 'de görülen piklerin 2θ ve d parametreleri.	41
Tablo 3.3. Farklı çıkış hızlarıyla 1 dk. ısıtma işlemine maruz bırakılan numunelere ait bazı parametreler.....	41
Tablo 3.4 Farklı çıkış hızlarıyla 5 dk. ısıtma işlemine maruz bırakılan numunelere ait bazı parametreler.	41
Tablo 3.5. Farklı çıkış hızları ve Isıtma işlem sürelerine ait Raman Piklerinin FWHM değerleri.	45
Tablo 3.6. Farklı çıkış hızları ve 1 dk. bekleme süresine ait Raman spektrumundaki görülen ve hesaplanan değerlerin literatür ile karşılaştırılması.	47
Tablo 3.7. Farklı çıkış hızları ve 5 dk. bekleme süresine ait Raman spektrumundaki görülen ve hesaplanan değerlerin literatür ile karşılaştırılması.	47
Tablo 3.8. Farklı çıkış hızlarıyla 1 dk. ısıtma işlem görmüş numunelere ait EDS değerleri ..	53

SEMBOLLER VE KISALTMALAR DİZİNİ

θ	Bragg açısı
ν	Frekans
$^{\circ}\text{C}$	Santigrat derece
2θ	Kırınım açısı
\AA	Angstrom
a, b, c	Kristalografik örgü parametreleri
c	Işık hızı
CdS	Kadmiyum Sülfür
CdTe	Kadmiyum Tellur
CGI	[Cu]/[Ga+In] atomik oranı
CGI-T	[Te]/[Cu+Ga+In] atomik oranı
CGS	CuGaSe ₂
CGT	CuGaTe ₂
CIGS	CuInGaSe ₂
CIGT	CuInGaTe ₂
CIS	CuInSe ₂
CIT	CuInTe ₂
Cu	Bakır
CZTS	CuZnSnSe ₂
d	Kristal düzlemleri arası mesafe
D	Tanecik boyutu
E	Enerji
EDS	Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi
E_g	Yasak enerji band aralığı
eV	Elektron volt
fcc	Yüzey merkezli kübik
Ga	Galyum
Ga _{Cu}	Galyum-Bakır yer değiştirme kusuru
GGI	[Ga]/[Ga+In] atomik oranı
h	Planck sabiti

h,k,l	Miller indisleri
ICDD	International Centre For Diffraction Data
IEA	Uluslararası Enerji Ajansı
In	İndiyum
In_{Cu}	İndiyum-Bakır yer değiştirme kusuru
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
K	Dalga vektörü
K	Kelvin
k_B	Boltzman sabiti
NaF	Sodyum Flüorür
ODC	Düzenli Kusur Bileşikleri
RTP	Hızlı Tavlama Yöntemi
S	Sülfür
Se	Selenyum
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
T	Sıcaklık
Te	Tellur
THL	Tungsten Halojen Lamba
UV	Ultraviyole
V_{Cu}	Bakır boşluk kusuru
XRD	X-ışını Kırınımı Spektrometresi
XRF	X-ışını Floresans Spektrometresi
ZnO	Çinko Oksit
λ	Gelen fotonun dalgaboyu

1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

Fosil yakıt kaynaklarının hem sınırlı olması hem de çevre üzerindeki zararlı etkileri yüzünden, araştırmacılar gelecek yıllardaki enerji taleplerini karşılamak amacıyla alternatif enerji kaynakları keşfetme üzerine yoğun çalışmalarını sürdürmektedirler. Özellikle çevre dostu olması nedeniyle yenilenebilir enerji kaynaklarına olan ilgi her geçen gün artmaktadır. Son yıllarda birçok ülke enerji talebini karşılamak amacıyla daha fazla enerji üretme çabasında bulunurken, kullandıkları yüksek oranda karbon içeren petrol, kömür, doğalgaz gibi fosil yakıtlarının sebep olduğu sera gazı emisyonu atmosferde artırmakta ve iklim değişikliğine sebep olmaktadır (URL1, 2018). Uluslararası Enerji Ajansı (IEA)'nın 2016 yılı raporuna göre CO₂ (Karbon dioksit) emisyonunun 2050 yılında iki katından daha yüksek seviyeye çıkacağı ve bu yüzden ülkelerin çevre kirliliği önleme çalışmaları için kararlı ve kalıcı önlemler almaları gerektiği rapor edilmiştir (Wasim vd., 2000).

Petrol ve türevlerine dayalı enerji kaynaklarının düzensiz tüketimi sonucu, dünyamız küresel ısınmanın etkileriyle karşı karşıya kalmaktadır. Fosil yakıtların yakın zamanda tükenmesi, fosil yakıt kullanımının atmosfere yaydığı emisyonların dünyanın ekolojik dengesini bozması günümüzün en önemli sorunlarından biridir. Yaşam için gerekli enerji temininin ve kullanımının doğru planlanmaması dünyayı iklimsel felaketlerin eşiğine getirmektedir. Bu nedenle, farklı araştırma grupları tarafından, enerji ihtiyacımızı karşılamak için doğru enerji planlamaları yaparak enerji üretiminde yenilenebilir enerji kaynaklarından yararlanmanın zorunlu hâle geldiği rapor edilmektedir (Hakan, 2009; Önal ve Yarbay, 2010).

Yüzyıllar önce insanlar temel ihtiyaçlarını doğal yollardan karşılamaya çalıştılar. Örneğin; yiyeceklerini güneşte kuruttular, buğdaylarını değirmenlerde öğüterek gıda maddeleri elde ettiler. Ancak, enerji ihtiyaçlarının artması ve mevcut kaynaklar talepleri karşılamadığından dolayı yeni enerji kaynakları arayışına girdiler. Bulunan yeni kaynakların ise zaman içinde hızla tükenmeye başlaması, aynı zamanda önemli derecede çevreye verdiği zarar tespit edilince tekrar doğal kaynaklar olan yenilenebilir enerji kaynaklarına yöneldiler. Yenilenebilir enerji kaynaklarının avantajları ise hava, su kirliliğini ve toprak erozyonunu azaltmasının yanı sıra sınırsız kaynağının olması, düşük

maliyetli olması, ekolojik olması, toplumsal ve ekonomik gelişmeyi desteklemesi şekilde sıralanabilir. Tablo 1.1’de yenilenebilir enerji çeşitleri ve kaynakları verilmiştir. Enerji kaynaklarının doğal ve kaynağının sınırsız olması yüzünden, araştırmacılar bu kaynaklar ile enerji taleplerini karşılamak üzere çalışmalarını sürdürdükleri görülmektedir (Aykal vd., 2009; ÇUKURÇAYIR ve SAĞIR, 2008; Hakan, 2009; Önal ve Yarbay, 2010; Varınca ve Gönüllü, 2006).

Tablo 1.1. Yenilenebilir enerji kaynakları.

	YENİLENEBİLİR KAYNAKLAR	YAKITI-KAYNAĞI
1	Güneş enerjisi	Güneş
2	Rüzgâr enerjisi	Rüzgâr
3	Jeotermal enerjisi	Yeraltı suları
4	Dalga enerjisi	Deniz-Okyanuslar
5	Biyokütle enerjisi	Biyolojik atıklar
6	Hidrolik enerjisi	Nehirler
7	Hidrojen enerjisi	Su

Yenilenebilir enerji, "enerji kaynağından alınan enerjiye eşit oranda veya kaynağın tükenme hızından daha çabuk bir şekilde kendini yenileyebilen enerji kaynağı" olarak tanımlanır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının, diğer kaynaklar gibi (kömür, petrol, doğalgaz vb.) tükenme riskleri yoktur, kaynağı sınırsızdır. Ayrıca yenilenebilir enerji kaynaklarının fosil yakıtlara göre avantajı, çevre kirliliğine olan etkileri azaltması, doğaya ve canlılara dost olmasıdır. Buna karşılık dezavantajları da bulunmaktadır. Coğrafi koşullardan dolayı her bölgede etkin kullanımı sınırlıdır. Ayrıca yoğun enerji formları olmamaları, sistemlerin geniş alanlara kurulmasını gerektirmektedir. Ancak daha hızlı gelişmelerinin önündeki engeller, hidro ve rüzgâr dışındakilerin şimdilik pahalı olmalarının yanında, mevcut enerji üretim ve tüketim sistemlerinin değişikliklere hızlı yanıt veremiyor olmasıdır (Aykal vd., 2009; ÇUKURÇAYIR ve SAĞIR, 2008; Önal ve Yarbay, 2010).

Canlıların yaşamını sürdürebilmesi için enerji çok önemli bir yere sahiptir. Gücü elinde bulunduran devletler hep enerji kaynaklarına sahip olmak isterler ve bu yüzden devletler arası anlaşmazlıklar çıkar. Günümüzde kullanılmakta olan fosile dayalı enerji

kaynaklarının yakın gelecekte tükeneceği düşünülürse, alternatif enerji kaynaklarının önemi daha iyi anlaşılır (Aykal vd., 2009; ÇUKURÇAYIR ve SAĞIR, 2008; Hakan, 2009; Önal ve Yarbay, 2010; Varınca ve Gönüllü, 2006).

1.1.1. Güneş Radyasyonu

Bir enerji ve momentuma sahip olan foton, güneş tarafından salınan temel bir parçacıktır. Işığın sahip olduğu dalga karakterini sergileyen güneş ışınlarının sahip oldukları enerji,

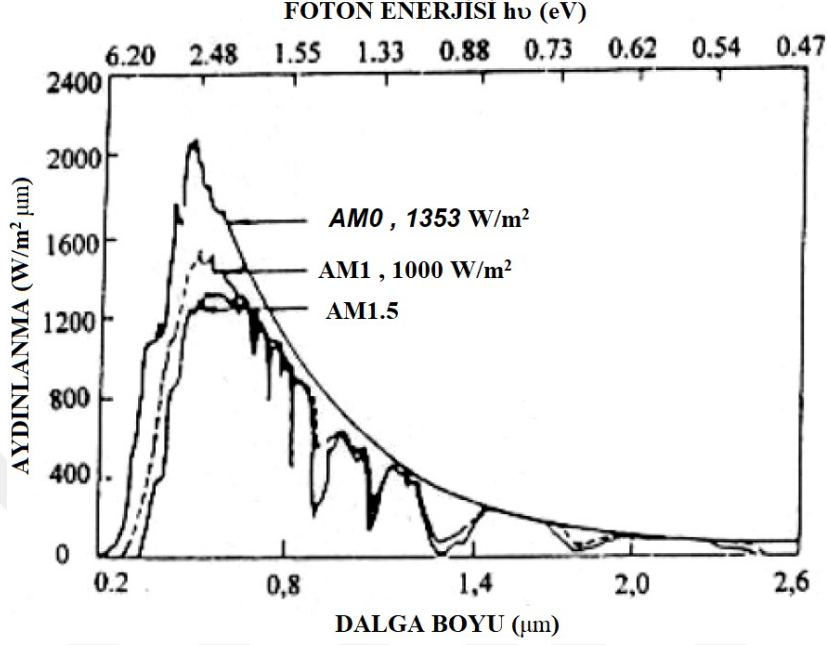
$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (1)$$

bağıntısı ile verilir. Burada, h Planck sabiti, c ışık hızı olmak üzere değerleri sırasıyla $h=6,62 \times 10^{-34}$ J.s, $c=2,998 \times 10^8$ m/s ve λ dalga boyunu temsil etmektedir. Güneş tarafından salınan fotonların enerjileri 12,40-1,24 eV aralığında olup dalga boyları ise 10^2 nm ile 10^7 nm aralığının değişkenlik göstermektedir. Dünya yüzeyine gelen güneş enerjisi miktarını atmosferik koşullar belirler. Güneş tarafından gönderilen elektromanyetik dalgaların bir kısmı ozon tabakası, su buharı, oksijen gibi etkenler yüzünden soğurulmaya veya saçılmaya uğrarlar. Bu yüzden atmosferik koşulların dünya yüzeyine ulaşan güneş ışığını etkileme oranı veya elektromanyetik dalganın atmosfer boyunca aldığı yolun bir ölçüsü, Air Mass (AM) koşulu ile tanımlanır. Şekil 1.1'de güneşin yaymış olduğu elektromanyetik spektrum ile AM0, AM1 ve AM1.5 ışımaya spektrum eğrileri gösterilmektedir. Bu eğriler birim yüzeye, birim dalga boyunda güneşten ulaşan güç olarak tanımlanır. AM0, dünya atmosferi dışındaki güneş ışığının (güneş sabitinin) spektral dağılımını gösterir. AM:

$$AM = \frac{1}{\cos(\theta)} \quad (2)$$

şeklinde olup, θ gelen güneş ışığının dünyanın normali ile yaptığı açı olarak tanımlanır. AM1, güneş tam tepede iken (90°) dünya atmosferinden geçerek, yeryüzüne ulaşan güneş ışığının spektral dağılımını verir. AM1.5 ise güneş ışınlarının dünyanın tepesi ile 48° 'lik açı yaptığı durumda yeryüzüne ulaşan güneş ışığının spektral dağılımını göstermektedir. AM0, AM1 ve AM1.5 koşullarında dünyaya ulaşan ışık şiddetleri ve spektrumları, güneş

ışığının dünyaya geliş açıları, yeryüzüne ulaşana kadar aldığı optik yollar, uğradığı soğurulma veya saçılma oranları farklıdır (Kasten ve Young, 1989; Young, 1994).



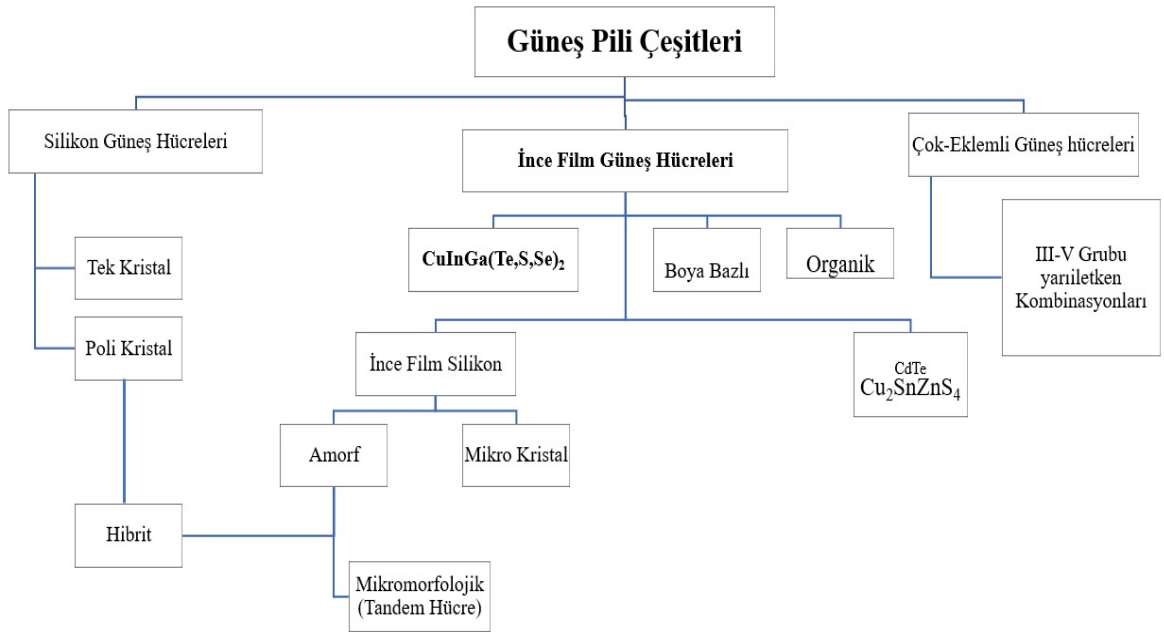
Şekil 1.1 Güneşten gelen ışınım enerjisinin, AM koşullarına göre spektral dağılımı (Tercan, 2000)

1.2. Yenilenebilir Enerji Kaynağı Olarak Güneş

Dünyanın en önemli enerji kaynağı olan güneşin ışınım enerjisinden, ısıtma ve elektrik elde etme gibi amaçlarla doğrudan yararlanılmaktadır. Ayrıca güneş enerjisi sınırsız, sürekli ve yenilenebilir bir enerji kaynağıdır. Sonsuz enerji kaynağı olan güneşten gelen ışınlar güneş pilleri vasıtasıyla elektrik enerjisine dönüştürülebilir. Günümüzde kullanılan bazı Güneş pili çeşitleri Tablo 1.2 ile verildi. Güneş pili üretim maliyetlerini (maliyet/watt) düşürmek ve verimini arttırmak için son zamanlarda büyük çapta araştırmalar yapılmaktadır (Atasoy, 2018). Tek kristal Silikon (sc-Si) ve Çok-eklemlili güneş hücrelerinin verimleri yüksek olması nedeniyle güneş enerjisi santrallerinde en çok kullanılan yarıiletken malzemelerdir ve bu yüzden güneş enerjisi piyasasının hâkimi durumundadırlar. Fakat yasak enerji aralığının ~ 1 eV olması, soğurma katsayısının 10^4 cm^{-1} 'den küçük olması gelen güneş ışınlarının belli bir oranda soğurmasına neden olmaktadır. Ayrıca yüksek miktarda malzeme kullanımı, çok aşamalı üretim süreçlerinden dolayı zaman alması maliyetleri arttırmaktadır.

Fakat ince film güneş pili teknolojisi, az miktarda malzeme kullanımı (soğurma katmanı için 1-2 μm), üretim aşamalarının kolaylığı sonucunda zaman tasarrufu, ardışık işlemler ile çok katmanlı ve farklı yapılarda kaplama yapılması, üretilen numunelerin homojenliklerinin kontrol edilebilmesi, özel üretim yöntemleri (roll to roll) kullanılarak hafif ve esnek altlıklar üzerine kaplama yapılabilir olması gibi birçok avantajları ile güneş pili veriminde önemsenecek bir azalma olmadan düşük maliyetli güneş modülleri üretilmektedir (Atasoy, 2018).

Tablo 1.2. Güneş pili çeşitleri.

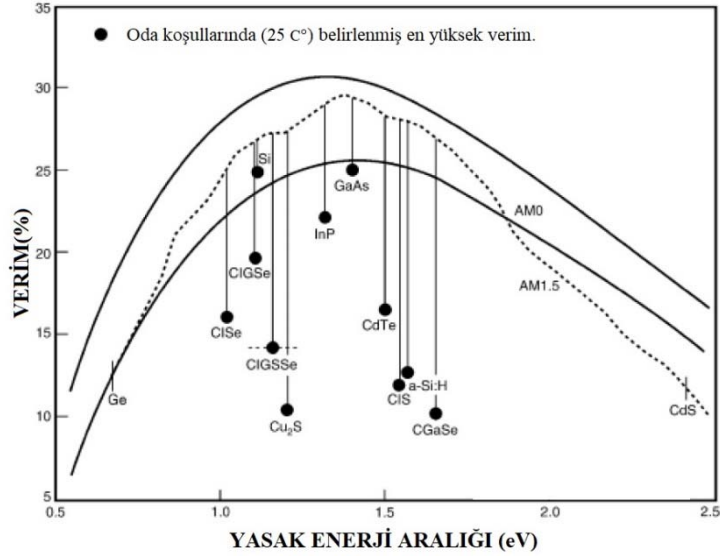


1.3. İnce Film Güneş Pili Teknolojisi

2015 yılında tüketilen enerji miktarının %1'ini oluşturan güneş enerjisi, 2016 yılında %29,6'lık bir artışla hızlı bir büyüme kaydetti. Küresel enerji üretiminin toplam payı beklenen değerde çok düşüktür (%1,3), ancak güneş pillerinden enerji üretiminin son üç yıl içerisinde, iki katına çıktığı rapor edilmektedir. Güneş pili, yenilenebilir enerji üretiminin büyümesi açısından dikkate değer bir etkiye sahip olduğu görülmektedir. Yakın gelecekte enerji üretiminin önemli bir kısmının oluşturacağı aşikârdır (URL2, 2018).

1.4. İnce Film Soğurma Katmanlarının Bazı Özellikleri

Güneş pilleri farklı iletim türüne sahip yarıiletken malzemelerin teması ile elde edilip, p-tipi ilettime sahip yarıiletken malzeme soğurma katmanı ve n-tipi ilettime sahip yarıiletken malzeme ise pencere katmanı olarak adlandırılır. En yaygın soğurma katmanı olarak inorganik tabanlı yarıiletken ince film bileşikler Cu(In,Ga)(Se,S)_2 , $\text{Cu}_2\text{ZnSn(Se,S)}_2$ ve CdTe şeklinde sıralanır. Geri kontak olarak Molibden (Mo) kullanılmaktadır. Pencere katmanı olarak ise CdS veya Zn(O,S) malzemeleri kullanılmaktadır. Güneş pilleri yapımında soğurma katmanı olarak kullanılan yarıiletken malzemenin gelen ışınları maksimum soğurabilmeleri için enerji aralığının $\sim 1,4$ eV civarında olması istenir (B. Başol vd., 2008). Şekil 1.2’de bazı güneş pili yapımında kullanılan soğurma katmanlarının yasak enerji aralığı ile verim ilişkisi gösterildi. Yasak enerji aralığının $\sim 1,4$ eV’e yakın olan güneş hücrelerinin en yüksek verime sahip olduğu görülmektedir.



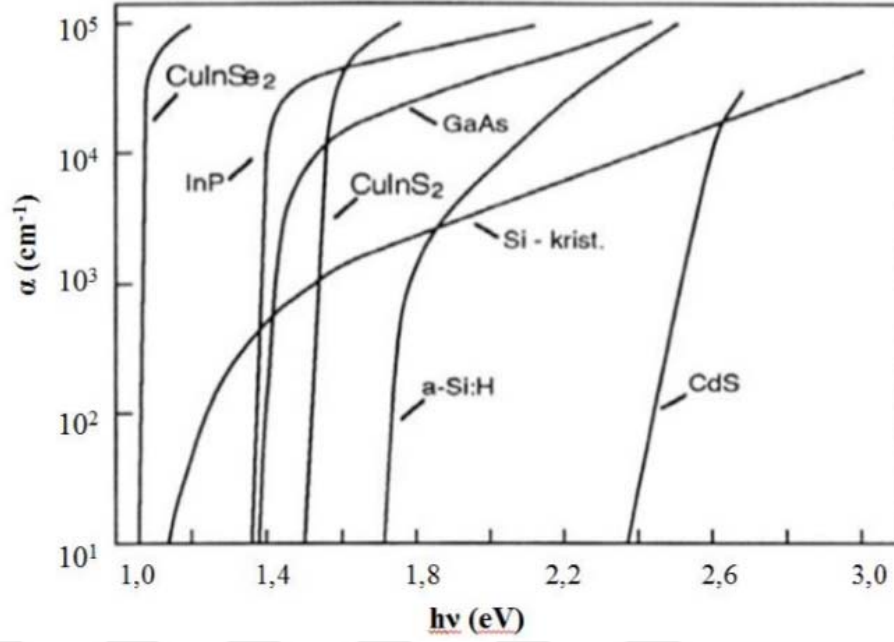
Şekil 1.2. Bazı güneş pili çeşitlerinde, yasak enerji aralığının verime olan etkisi (Kazmerski, 2006)

Silisyum (Si) ile elde edilen silisyum tabanlı güneş hücreleri, en önemli güneş pili çeşitlerindedir. Si’nin sahip olduğu elektriksel, optiksel ve yapısal özellikleri onu güneş pili üretiminde uzun ömürlü kullanımına olanak sağlamaktadır. Söz konusu özellikler ise güneş pili üretim teknolojisinde bu malzemenin en popüler malzeme olarak öne çıkmasını sağlamıştır (Oktik, 2001). Silisyumun yasak enerji aralığı 0 K’de 1.21 eV ve oda

sıcaklığında (300 K) 1.12 eV'tur (Köse, 1986). Tek kristal silisyum güneş pili üretiminde yüksek verim için kullanılmasına rağmen, üretim maliyetinin yüksek olması yüzünden farklı malzeme alternatiflerinin aranmasına neden oldu. Yapılan araştırmalar neticesinde çok kristalli (polikristal) malzemelerin geniş ölçekte kullanılması yaygınlaşmaya başladı. Polikristal silisyum ile tanecik büyüklüğü birkaç milimetre olan ve verimi %14'ün üzerinde güneş pilleri yapılabilmektedir (Ajder, 2011). Tek kristalli ve çok kristalli silisyum güneş pilleri, 1950'li yıllardan günümüze verimli ve kararlı olmalarından dolayı güneş pili sektöründe önemli bir yer kazandılar (Oktik, 2001). Tek kristal Silisyum laboratuvar şartlarında %24, ticari modüllerde ise %15'in üzerinde verime sahiptir. Polikristal silisyum (p-Si) güneş pilleri ise daha ucuza üretilmekte ancak verimleri daha düşük olmakla beraber laboratuvar şartlarında %18, ticari modüllerde ise %14 civarına ulaşmaktadır (URL8, 2018).

Periyodik tablonun II-VI gurubuna ait kadmiyum tellürün (CdTe) oda sıcaklığında yasak enerji aralığı (E_g) 1.5 eV'tur. Bu değer, güneş spektrumundan maksimum dönüşümü elde etmek için gerekli olan ideal (1.45 eV) yasak enerji aralığına oldukça yakındır. CdTe bileşik yarıiletkeninin sahip olduğu yüksek soğurma katsayısı, ince film büyütme teknolojisinin birçoğu ile kolayca üretilebilir olması ve geniş yüzey alanlı güneş pili üretimine olanak sağlaması gibi birçok özelliğe sahiptir (Oktik, 2001). Ancak, CdTe tabanlı güneş pillerinden yüksek verim elde edilememesinin en önemli nedeni, omik kontak için gerekli metalin iş fonksiyonunun 6,5 eV olmasından dolayı periyodik cetvelde bu iş fonksiyonuna sahip metalin olmamasıdır (AL; Ongül, 2010). Bazı yarıiletken maddelerin oda sıcaklığındaki soğurma katsayılarının gelen ışığın enerjisine bağlı değişimleri Şekil 1.3'te gösterilmiştir (Lewerenz ve Jungblut, 1995).

Şekil 1.3'ten görüldüğü gibi, ideal yasak enerji aralığına yakın I-III-VI₂ grubu yarıiletken bileşikler güneş pili uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca, CuInSe₂ CuInS₂, CuInTe₂ ve CuGaSe₂ üçlü kalkopirit yapılı yarıiletken bileşikler, dedektör ve diyot gibi cihazların yapımında da kullanılmaktadır. Bu yüzden, bu bileşiklerin optoelektronik uygulamalar için karakteristik özelliklerinin incelenmesi ve optimum şartlarının bilinmesi çok önemlidir (El Assali vd., 1999). Üçlü bileşiklerin yüksek soğurma katsayısına ve direkt geçişli bant aralığına sahip olmaları güneş pili uygulamalarında önemli bir yeri olduğunu göstermektedir (Boustani vd., 1997; El Assali vd., 1999; Gremenok vd., 2001; Roy vd., 2002).

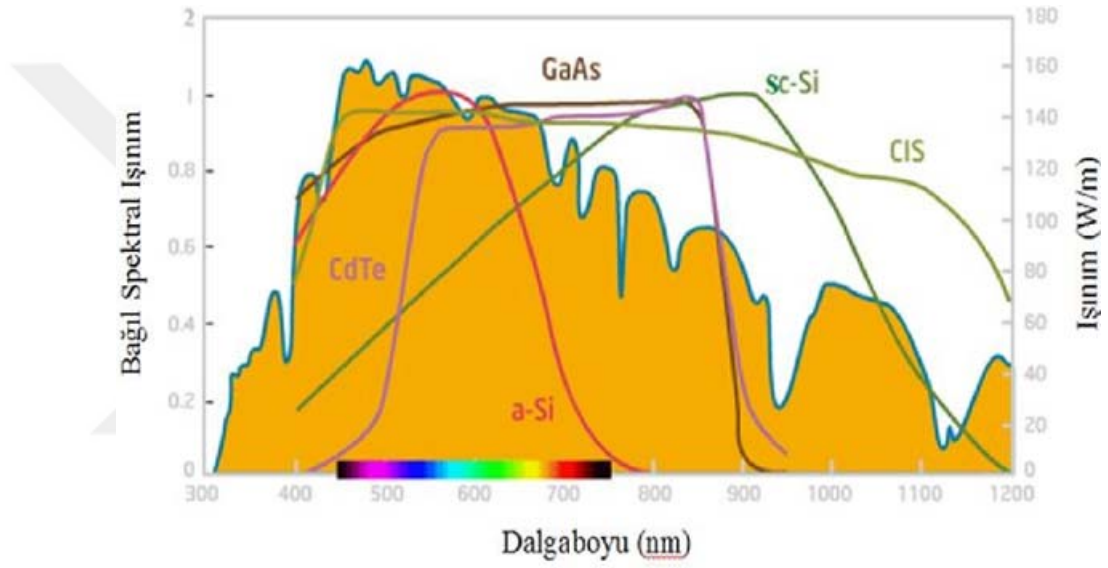


Şekil 1.3. Bazı yarıiletken maddelerin oda sıcaklığındaki soğurma katsayılarının gelen ışığın enerjisine bağlı değişimi (Lewerenz ve Jungblut, 1995).

CuInSe₂ yarıiletken üçlü bileşiğinin yasak enerji aralığı 1,04 eV ve CuGaSe₂'nin ise 1,7 eV'dir. CuInSe₂ soğurma katmanında indiyum yerine Ga/(In+Ga) oranı yaklaşık 0,3 olacak şekilde Ga katkısı yapılarak, Cu(In,Ga)Se₂ ince filmlerin yasak enerji aralığı 1,15 eV'a kadar yükseltilmektedir. Tuttle ve arkadaşları hem Ga/(In+Ga) oranını hem de S/(S+Se) oranını değiştirerek Cu(In,Ga)(S,Se)₂/CdS güneş pilleri elde ettiler ve yüksek verim için Ga ve S gerekliliğini kaydettiler (Tuttle vd., 1995). İnce film fotovoltaik uygulamalarda Cu(In,Ga)(S,Se)₂ bileşiği, silisyum teknolojisine düşük fiyat açısından seçenek oluşturur. Bununla birlikte laboratuvarlarda, güneş pillerinde ulaşılan en yüksek verim %19,9 (Repins vd., 2008) ve ticari fotovoltaik modüllerde ise %10 üzerindedir (Liu vd., 2009). Ayrıca, geniş yüzey alanlarına sahip CuInSe₂ tabanlı güneş pilleri elektrokimyasal depolama yöntemi ile vakumsuz, düşük maliyetli ve yüksek verimle elde edilmektedir.

CuInTe₂ (CIT) üçlü bileşiği yaklaşık olarak $\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$ mertebesinde yüksek soğurma katsayısına sahiptir. Aynı zamanda direkt band geçişli olan bu bileşik, düşük E_g 'ye (1,0 eV) sahiptir. CuIn_{1-x}Ga_xTe₂ yapısını oluşturulurken Ga/(Ga+In) atomik oranı değiştirilerek yasak enerji aralığı 0,96-1,32 eV arasında ayarlanabilmektedir (Alonso vd., 2001; Paulson vd., 2003). Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT) tabanlı bakır-indiyum-galyum-tellur elementlerinden

oluşan güneş hücreleri üzerine CuInGaSe_2 (CIGS) hücrelerine göre yapılan çalışmalar çok azdır. Selenyum yerine tellur kullanılarak oluşturulan CIGT güneş hücrelerinin minimum kayıp ile güneş ışınlarını soğurması için ideal yasak enerji aralığına (E_g) ve yüksek soğurma katsayısına sahip olması gerekir. Bu bileşiklerde yasak enerji aralığı, film kompozisyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Ayrıca güneş hücrelerinde aranan en önemli avantajlardan bir tanesi ise tüm güneş spektrumundan faydalanmasıdır. Bazı soğurma katmanlarının dalgaboyu ile bağıl olarak değişen spektral tepkisi Şekil 1.4'te gösterilmektedir (Atasoy, 2018).



Şekil 1.4. Bazı soğurma katmanlarının dalgaboyu ile bağıl olarak değişen spektral tepkisi (Atasoy, 2018).

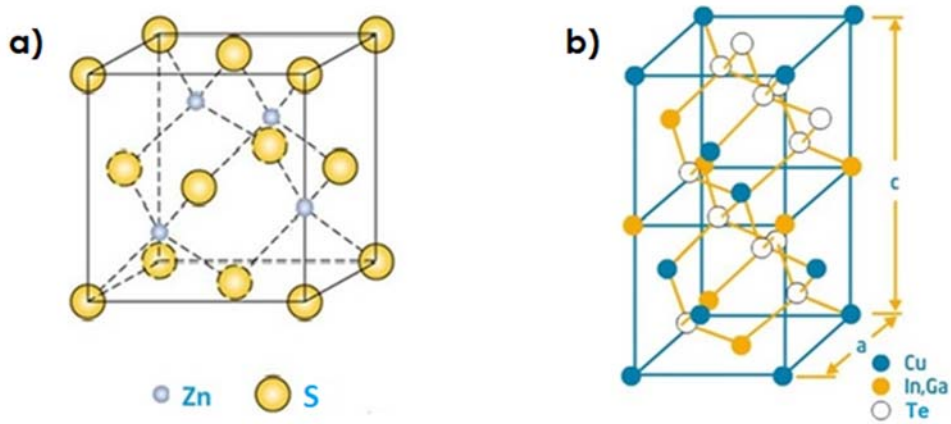
Son yıllarda teknolojik ve bilimsel araştırmalardaki gelişmeler birçok alanda olduğu gibi ince film üretiminde yeni yöntemler keşfedilmesine neden oldu. Bilim insanları, 1950'li yıllardan günümüze kadar çeşitli yöntemler kullanılarak güneş pillerinde hem soğurma hem de pencere katmanları olarak büyütülüp güneş pili uygulamalarında kullanılmaktadırlar (Weinhardt vd., 2006). CIGT yapısının büyütülmesinde en yaygın olarak eş-buharlaştırma, iki aşamalı buharlaştırma gibi fiziksel yöntemlerin yanı sıra, Elektro depolama gibi kimyasal yöntemler ile başarılı olarak büyütülmektedir. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Te}_2$ (CIGT) tabanlı soğurma katmanlarında oluşan güneş hücreleri üzerine yapılan çalışmalar, CuInGaSe_2 (CIGS) hücrelerine göre yapılan çalışmalar ile kıyaslandığında yeterince çalışmaya rastlanılmadı. En sık kullanılan yöntemlerin yanında, bu yöntemlerin

zorluğu yeni üretim yöntemlerinin araştırılması ihtiyacını beraberinde getirmektedir. Ayrıca üretilen malzemelerin tavlanması Hızlı Tavlama yöntemi son zamanlarda kullanılan başka bir yöntemdir (Gombia vd., 1983; Ishizaki vd., 2004; Orts vd., 2007; Reddy vd., 1997; Vijayakumar vd., 2005; Weinhardt vd., 2006).

Bu yüzden, iki aşamalı buharlaştırma yöntemi kullanılarak üretilen CIGT ($Ga/Ga+In=0,3$) soğurma katmanı farklı çıkış hızlarında $600^{\circ}C$ 'ye çıkılarak 1 dk. ve 5 dk. ısı işleme maruz bırakıldı. Çıkış hızının $CuIn_{1-x}Ga_xTe_2$ ince filmlerinin yapısal özellikleri üzerine etkilerinin araştırılması hedeflendi.

1.4.1. CIGT 'ın Kristal Yapısı

CIGT bileşiği, Şekil 1.5 ve şekil 1.6'de gösterildiği gibi katyon (Cu ve In/Ga) ve anyon (Te) atomlarının tetragonal yapıda bağlanması, çinko-sülfür (ZnS) kristal yapısı ile benzerlik göstermesine sebep olurken, anyon ve katyon alt örgülerinin iç içe geçmesi ile meydana gelen yüzey merkezli kübik yapı ile de benzerlik göstermesine sebep olmaktadır. Bu atomik düzene sahip $Cu(In,Ga)(Se,S,Te)_2$ yarıiletken bileşikler kalkopirit yapıda kristalleşir (Atasoy, 2018).



Şekil 1.5. (a) ZnS yapısı (b) Kalkopirit kristal yapısı (Vasekar ve Dhakal, 2013).

İç içe girmiş iki çinko-sülfür yapı gibi olan kalkopirit CIGT yapısı örgülerindeki her Te (VIA) atomu, iki tane Cu (IA) ve iki tane In/Ga (IIIA) atomuna, her metal atomu ise, ona en yakın bağ kuran dört adet komşu Te atomu ile bağ yapmaktadır. CIGT bileşiğindeki

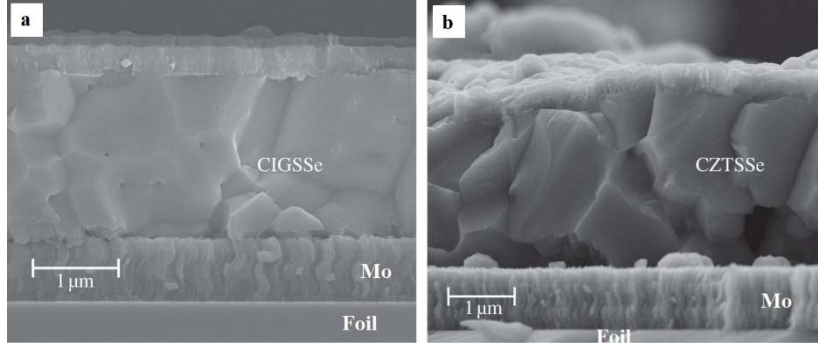
Te atomları üç katlı sıkı-paket (ABCABC...) dizilimi gösterirler ve (112) düzlemi doğrultusunda sıralanırlar (Tinoco vd., 1991).

1.4.2. Altlık Seçimi

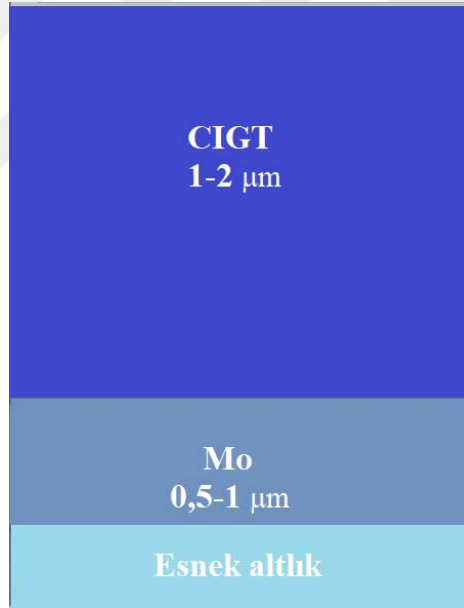
İnce film üretimindeki en önemli faktörlerden birisi olan altlık seçimi, ince film verimliliğini doğrudan etkiler. Altlığın, altlık ile film arasındaki ısı genleşme katsayılarının birbirine yakın olması ve güneş pili verimini etkileyecek safsızlıklar içermemesi gerekmektedir. Genleşme katsayılarının birbirine yakın olması, iki yapı arasındaki gerilimi engeller ve adezyonu iyileştirir. Ayrıca, tercihli yönelime sahip ince filmler üretim için, altlık ile filmlerin kristal yapılarının uyumlu olmasına ek olarak örgü parametrelerinin yakın olması gerekir (M., 1998). Son yıllarda yapılan çalışmalarda cam altlıklar (cam) yerine teknolojinin gelişmesiyle birlikte yüksek sıcaklıklara dayanıklı, esneme kabiliyetine sahip düzgün olmayan yüzeylere uygulanabilen ve maliyeti düşüren; metal folyolar, plastikler, polimid folyolar kullanılmaktadır (Atasoy, 2018).

CIGT güneş pillerinde, geri kontak olarak yüksek erime sıcaklığına sahip (700°C) Molibden kaplı soda-kireç camı, paslanmaz çelik ve titanyum gibi metal esnek folyolar ve polimidler en çok kullanılan altlık türleridir. CIGT soğurma katmanı üretiminde yaygın olarak Molibden kaplı soda-kireç cam altlıklar tercih edilir. Bu altlıklar üzerinde CIGT yarıiletken ince filmler kusursuz olarak büyütülebilmektedir. Ayrıca, kullanılan altlık verim kayıplarını önlemek için, CIGT yapısı ile omik kontak davranışı göstermesi gerekmektedir. Literatürde, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Te,Se})_2$ güneş pillerinde çok değişik altlık türleri denenmesine karşın en iyi omik davranış Mo kaplı cam altlıklar göstermektedir (Chirilă vd., 2013; Jackson vd., 2016). Şekil 1.7’de Mo kaplı metal foil üzerine büyütülen CIGSe ve CZTS ince filminin taramalı elektron mikroskobu ile alınmış enine kesit görüntüsü verildi. Ayrıca Şekil 1.8’de ise CIGT soğurma katmanının esnek alüminyum folyo altlık üzerine büyütülmesi şematik olarak verildi. Güneş ışınlarını maksimum verim ile güneş pili vasıta ile enerjiye dönüştürmek için, son yıllarda esnek altlıklar tercih edilmektedir. Metal esnek folyolar kullanılarak elde edilen güneş pillerinde ise ara yüzeyde oluşturulan uygun bir bariyer sayesinde (Molibden kaplı çelik altlıklar) Fe, Ti vb. safsızlıkların folyodan soğurma katmanına doğru difüzyonu engellenerek makul seviyelerde güneş pili verimleri elde edilmektedir. Sıcaklık hassasiyeti metal folyolara göre daha fazla olan ve en fazla 450°C’ye kadar dayanıklılık gösteren Polimid altlıklar ise metal kirlilikten uzak ve

yalıtkan bir tabakanın oluşmasını engelleyici özelliğe sahiptir (Caballero vd., 2009; Kessler ve Rudmann, 2004).



Şekil 1.6. Mo kaplı metal folyo üzerine büyütülen (a) CIGSe ve (b) CZTS ince filmlerinin taramalı elektron mikroskobu ile alınmış enine kesit görüntüleri (Mitzi vd.,2013).



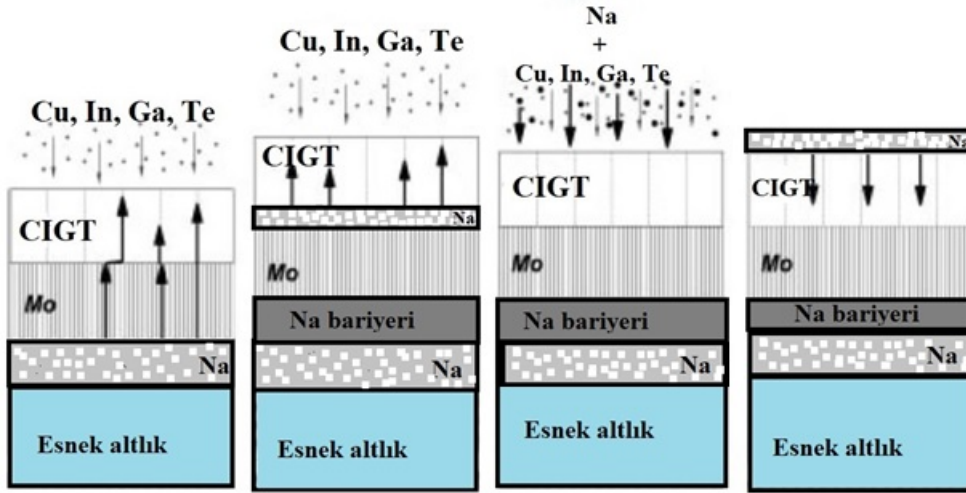
Şekil 1.7. Mo metal foil üzerine büyütülen CIGT ince filminin şematik gösterimi.

1.5. NaF Katkısının CIGT 'e Etkisi

İlk defa 1993 yılında Stolt ve arkadaşları tarafından Na katkısının ZnO/CdS/CuInSe₂ ince filminin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine olan etkisi araştırıldı ve Mo kaplı adi cam üzerinde büyütülen CIS tabanlı güneş pillerinin, borosilikat cam üzerine büyütülen

güneş piline kıyasla verimlerinin daha iyi olduğunu kaydettiler (Stolt vd., 1993). Adi cam içerisindeki Na atomlarının film içerisine difüz ederek tane sınırlarına yerleşerek CIGSe filmlerin bant aralığında enerji seviyeleri oluşturmaktadır. Hem Na hem de F atomları tane sınırlarına yerleşerek tane sınır etkilerini pasifize etmesi sonucu, malzemelerin elektrik özellikleri iyileşmektedir. Na kaynağı olarak ya adi cam (soda lime glass) ya da NaF, Na₂Se ve Na₂S kaynakları kullanılmaktadır. Çünkü soda-kireç camı altlık içerisindeki Na miktarını belirlemek ve kontrol etmek zordur. Bu yüzden hava atmosferinden etkilenmeyen, daha az nem çeken ve kolay buharlaşabilen NaF, diğer kaynaklara göre en çok tercih edilen Na kaynağıdır (Abou-Ras vd., 2012; Kemell vd., 2005; Rockett vd., 2000).

Şekil 1.9'da gösterildiği gibi Na katkısı altlık ile Mo katmanlarının arasına, Mo ile CIGT soğurma katmanı arasına büyütülerek veya Cu, Ga, In ve Te elementleri ile birlikte buharlaştırılarak ya da CIGT üzerine büyütülüp ısı işlem ile difüz edilerek yapılabilmektedir. Hangi yolla katkı yapılırsa yapılsın optimum Na katkısında daima güneş pillerinin veriminde iyileştirici sonuçlar elde edilmektedir (Romeo vd., 2004).



Şekil 1.8. Na katkısının CIGT soğurma katmanına farklı yollarla katkısının şematik gösterimi (Romeo vd., 2004).

1.6. İnce Film Üretim Yöntemleri

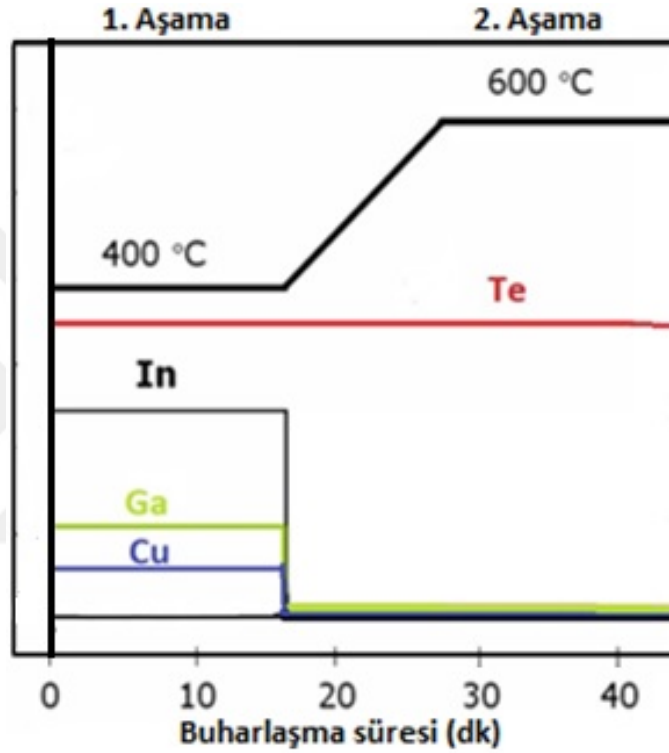
CIGT ince filmleri çok değişik metotlar kullanılarak başarılı bir şekilde büyütülebilmektedir. Ancak, filmlerin büyütülmesinde düşük maliyetle depolamak, yeniden üretilebilirlik, büyük alanlarda kaplama yapabilme ve zamandan tasarruf gibi önemli kriterler göz önüne alınır. Bu şartlar göz önüne alındığında, CIST filmlerin elde edilmesinde hem fiziksel ve hem de kimyasal yöntemler tercih edilir. Fiziksel yöntemler olarak; Eş-zamanlı buharlaştırma (Co-evaporation) (Repins vd., 2009), iki-aşamalı (Two-stage) buharlaştırma (B. M. Başol vd., 1996), tek kaynaktan buharlaştırma (Varol vd.) ve kapalı-hacimde buharlaştırma (Guenoun vd., 1998) gibi yöntemler kullanılır. Kimyasal yöntemler ise; Kimyasal buharda büyütme (Guenoun vd., 1998), elektro-depolama (electro-deposition) (Aksu ve Pinarbasi, 2011; Aksu vd., 2009a; B. Başol vd., 2008) ve kimyasal püskürtme gibi yöntemler (Lee vd., 2011) yaygın olarak kullanılır. Eş-zamanlı buharlaştırma ve iki-aşamalı buharlaştırma yöntemleri en çok kullanılan yöntemler olup bu çalışmada iki-aşamalı buharlaştırma yöntemi olarak kullanıldı. Bunun sebebi ise eş-zamanlı buharlaştırma yöntemi küçük alanlı güneş hücresi üretiminde gösterdiği başarıyı, büyük alanlı güneş modülü üretiminde gösterememesidir. Buharlaştırılan kaynakların kontrol edilmesindeki zorluklar, kullanılan ekipmanların karmaşık ve pahalı olması, fazla miktarda kaynak malzeme kullanım ve depolama işleminin yüksek sıcaklıklarda yapılması gibi birçok dezavantaja sahip olması eş-zamanlı buharlaştırma yönteminin maliyetini arttırmaktadır (Kemell vd., 2005). Kimyasal yöntem olarak ise vakum gerektirmeyen, düşük maliyetli elektro depolama yöntemi kullanıldı.

1.6.1. İki-aşamalı (Two stage) Buharlaştırma Yöntemi

İki-aşamalı buharlaştırma yöntemi, geniş alanlarda homojen film kompozisyona sahip güneş pili üretebilme, düşük sıcaklıklarda depolama yapabilme gibi özellikleriyle üretim maliyetini düşürmesi bu depolama tekniğini, eş-buharlaştırma yöntemine bir alternatif olarak gösterilmektedir (Kemell vd., 2005).

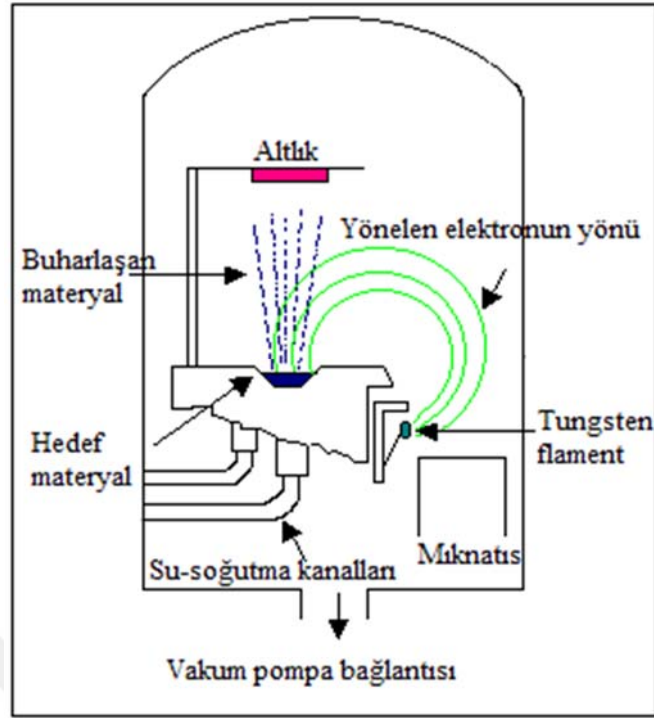
Şekil 1.10'da gösterildiği gibi iki-aşamalı buharlaştırma yönteminin ilk aşamasında Cu, In, Ga metalik katmanlar altlık üzerinde oda sıcaklığında büyütülür. Bu stokiyometriye sahip katmanlar üzeri Te katmanı ile kaplanır. İlk aşamadaki metalik katmanların buharlaştırılması için en yaygın kullanılan yöntemler; Buharlaştırma, elektro depolama ve saçtırma yöntemleridir. Bu yöntemler ile metalik katmanlar düşük sıcaklıklarda büyütülürler (genellikle oda sıcaklığı veya oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda). Fakat

alaşımın oluşması ve metalik katmanlar arasındaki yayınının (interdiffüzyon) artması için düşük sıcaklıklarda ısıl işleme maruz bırakılırlar. Ayrıca Cu, In, Ga metalik katmanlarının reaksiyon hızları birbirinden farklıdır. Bu farklılık sonucu katmanların tellurlaştırılması karmaşık bir işlem haline gelmektedir ve metalik katmanların kaplanması sırasında birçok farklı kombinasyon yapılabildiği gibi çok katmanlı filmler de elde edilebilir (Kemell vd., 2005; Lin vd., 2016; Roy vd., 2002; Varol vd.).



Şekil 1.9. İki-aşamalı buharlaştırma yöntemi.

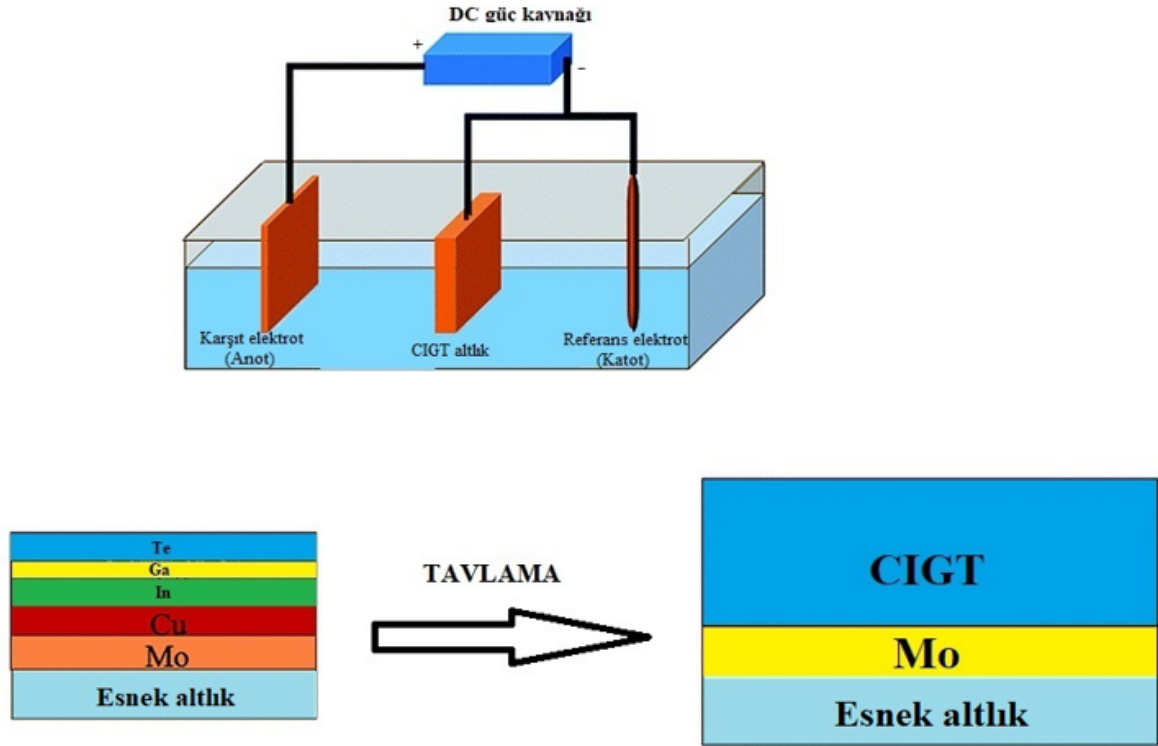
Depolanmış metalik katmanların üçlü veya dördü kalkopirit bileşiğinin üretilmesi için Te değişik kimyasal veya fiziksel buharlaştırma metotlarından birisi kullanılarak yapılabilir. Bu çalışmada, Te katmanı elektron-demeti buharlaştırma sistemi kullanılarak yapıldı ve şematik olarak Şekil 1.11'de verildi (Karg vd., 1993; Kerr vd., 2002).



Şekil 1.10. Elektro-beam sistemi şematik gösterimi (Bhowmick, 2017).

1.6.2. Elektro-Depolama Yöntemi

Elektro-depolama yöntemi, katot, anot ve her iki elektrot arasındaki potansiyel farkı kontrol eden referans elektrottan oluşan, $\text{CuInGa}(\text{Se,Te})$ metalik katmanlarının metal folyo altlıklar üzerine amorf yapıda kaplanmasını ve bunların tavlanmasıyla $\text{CuInGa}(\text{Se,Te})$ tek fazının oluşmasını sağlayan ve ayrıca düşük sıcaklıklarda kaplama yapılması mümkün olan bir yöntemdir. Bu yöntemin şematik gösterimi Şekil 1.12’de verilmiştir. Elektro-depolama yöntemi, elemental katmanların ayrı ayrı kaplanması ya da Se ve Te dahil olmak üzere tüm elementlerin aynı anda kaplanması olmak üzere iki farklı depolama yönteminden oluşmaktadır (Atasoy, 2018).



Şekil 1.11. Elektro-depolama sistemi (URL7, 2018).

Başol ve arkadaşları, düşük maliyetli olan elektro-depolama tekniğini, esnek metal folyo altlıklar üzerine CIGS soğurucu tabakalarını büyütme ve tavlama/kristalleştirme işlemini birlikte kullanarak %14'e varan verime sahip küçük alan hücreleri ve %11'i aşan verimliliğe sahip geniş alanlı cihazlar üretilmişlerdir. Tekniğin CIGS soğurma katmanları için mükemmel bir bileşim kontrolü ve kalınlık tekdüzeliği sağladığı göstererek, geniş alanlı güneş pillerini yaklaşık 1 m² diyafram alanı ve 90W'ın üzerinde çıkış ile modüllerin imalatında kullanmışlardır (B. M. Basol vd., 2011).

Yukarıdaki tartışmadan görülebileceği gibi, elektro-depolama, çok çeşitli prekürsör tabaka yapılarında kullanılacak metal, metal alaşımları ve bileşiklerinin ince filmlerini kaplama yeteneğine sahip çok yönlü bir yöntemdir. Elektro-depolama yönteminin ekipmanları düşük maliyetli olduğundan son yıllarda çok kullanılan yöntemler arasına girmiştir (Lokhande ve Pawar, 1987). Elektro-depolama işlemlerinde malzeme kullanımı, uzun ömürlü stabil elektrolitler kullanıldığında %100'e yakın olabilir. Elektro-depolama, yüksek verimli üretim için de uygundur. Her şeyden önce, yüksek verimli cihazlar üreten tek fazlı bir malzeme olarak kolayca işlenebilen CdTe'nin aksine, CIG(S,Te,Se) kombinasyonlarının fotovoltaiik özellikleri, faz içeriğine duyarlıdır ve bu da bileşime

bağlıdır. Bu nedenle, CIG(S,Te,Se) güneş pilleri üretimi için kullanılan herhangi bir ince film biriktirme teknolojisinin hem makro ölçekli hem de mikroda birikmiş tabakalardaki Cu/(In+Ga) ve Ga/(Ga+In) molar oranlarını kontrol etme yeteneğine sahip olması gerekir (B. M. Basol vd., 2011).

J.L.Orts ve arkadaşları, Cu-In-Ga filmlerini tek aşamalı elektro-depolama yöntemiyle kaplayarak farklı tavlama etkisinin kompozisyon, film kristal yapısı, morfolojisi ve direnç arasındaki ilişkiyi incelediler. Cu-In-Te filmlerinin 2 cm² alana 5000 Å kalınlığındaki Mo üzerine elektro-depolama yöntemi ile kaplanıp, elektro-beam buharlaştırma yöntemi ile Te buharında 10⁻⁷ Torr basınç altında büyüttüler. Filmdeki farklı kompozisyonları elde etmek için karışımın depolama potansiyelini ve depolama zamanını değiştirdiler (Orts vd., 2007).

1.6.3. Hızlı Tavlama Yöntemi

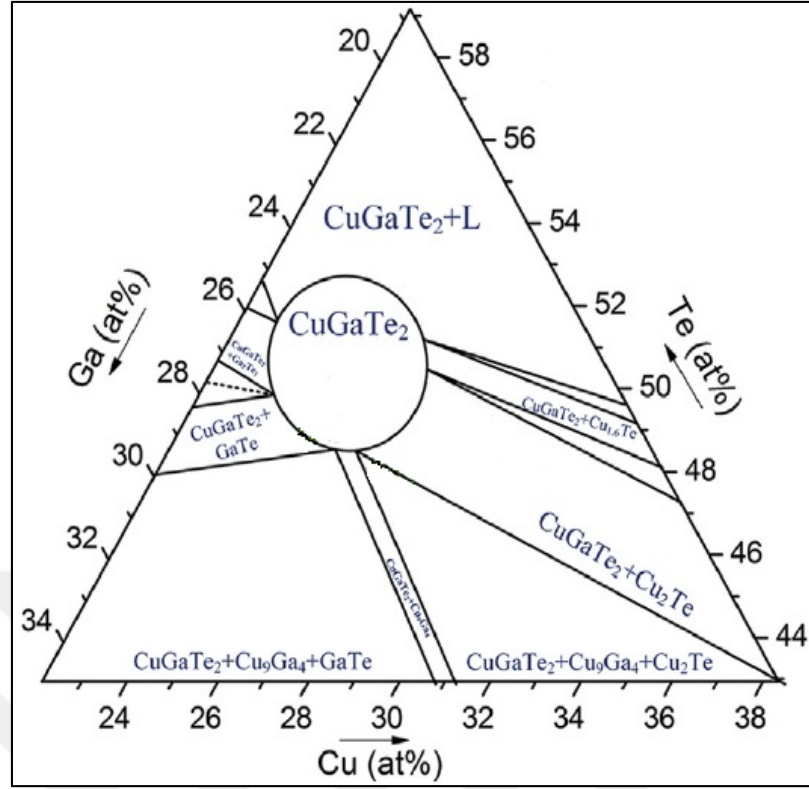
Hızlı tavlama yöntemi (RTP), yarı iletken cihaz üretimi için anahtar üretim tekniği olarak ortaya çıkmıştır. RTP 'nin en genel tanımı, geleneksel kuvars tüp fırınları ile gerçekleştirilemeyen hızlı tavlama süreçlerini sağlayan bir araçtır. Özellikle, geleneksel fırın işlemi maksimum ısıtma ve soğutma hızlarını birkaç K/dk. 'ya ve minimum işlem süresini birkaç dakika kadar kısıtlar. Bu kısıtlamalar, sistemin yüksek ısı yığınının ve enerjisinin katmanlara aktarılma şekli olarak ifade edilir. Buna karşılık, RTP, birkaç yüz K /s 'ye kadar ısıtma ve soğutma oranlarını uygulama ve 10⁻⁸ ila 10¹ s aralığında işlem yapma imkânı sunar. Bu, her bir katmanın ayrı ayrı ve tekdüze ısıtılması ile elde edilebilir. Doğal olarak, RTP araçları, katmandan ve buralara enerji aktarmanın hızlı bir yöntemini kullanmak zorundadır. Dolayısıyla radyasyona dayalı enerji kaynakları kullanılır. Bunlar lazerler, elektron ve iyon ışınları ve ark ve tungsten halojen lambalardır (Ravindra vd., 2006).

Çoğu RTP makinesi, radyoaktif enerji kaynağı olarak tungsten halojen lambalar (THL) kullanır. Genellikle bu tip bir lamba, dirençli bir şekilde ısıtılan bir tungsten filamentinin etrafındaki lineer çift uçlu bir kuvars tüpünden oluşur. Kuvars, filaman tarafından yayılan tüm spektrumu 4-5 µm 'lik bir emme dalga boyuna kadar iletir. Filamanın sıcaklığını ve ömrünü artırmak için kuvars zarfı halojen gazı ile doldurulur. THL, lamba akımına bağlı olarak 2000 ila 3000 K renk sıcaklığına sahip bir spektral yoğunluk dağılımı gösterir (Ravindra vd., 2006).

Karg ve arkadaşları, RTP ile tavlama süresinin kısa tutması sonucu güneş pili üretim maliyetlerini düşürdüğünü, enerjiden tasarruf edildiğini, yüksek sıcaklıklara ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) farklı tavlama hızları ($5\text{-}250^{\circ}\text{C/s}$) ile çıkabildiğini rapor ettiler. Yine aynı çalışmada, altlık ile soğurma katmanı arasındaki etkileşmenin ve altlıktan filme geçen safsızlık (impurity) atomlarının engellendiğini de tespit ettiler (Karg vd., 1993). Ayrıca Kerr ve arkadaşları ise RTP 'nin kullanılması sonucu düşük sıcaklıklarda meydana gelen istenmeyen katı veya katı faz dönüşümlerinin engellendiğini gösterdiler (Kerr vd., 2002).

1.7. CIGT Kompozisyonu ve Faz Diyagramları

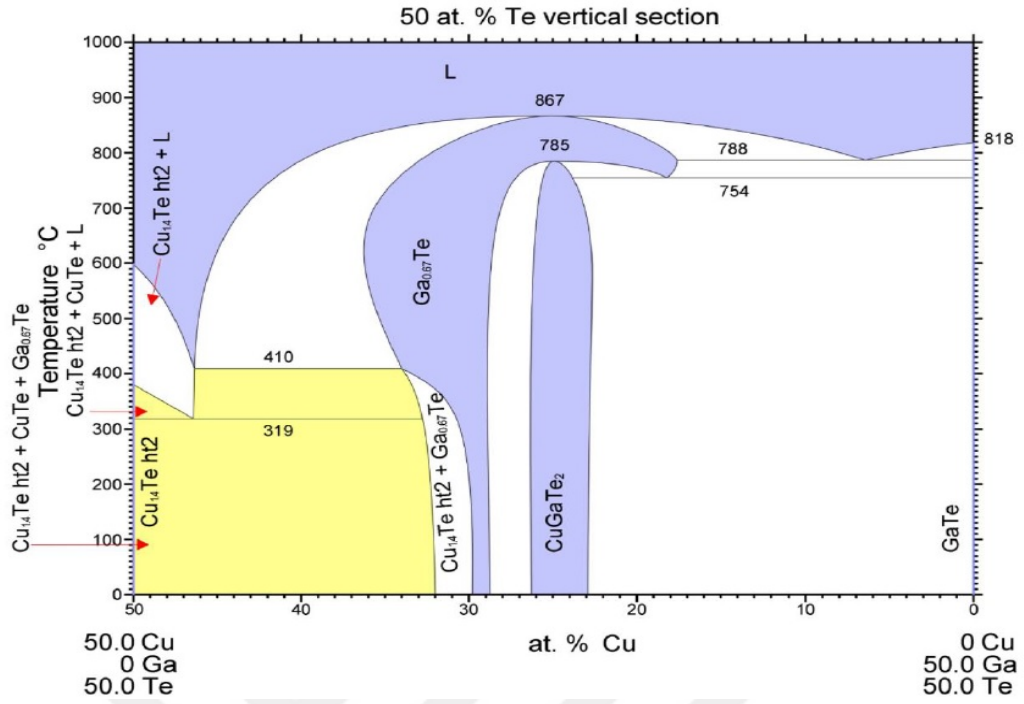
İnce film güneş hücrelerinde CIGT fazı oluşması için; CIT ve CGT reaktif fazlarının birkaç adımda oluşması ve bu reaktif fazların belirli oranlarda birleştirilmesi gerekmektedir. Şekil 1.13'de gösterildiği gibi, CuGaTe_2 fazı Cu_2Te ve Ga_2Te_3 ikili fazların reaksiyona girmesi sonucu oluşmaktadır. Bu oluşma reaksiyonu aynı grup elementlerinde oluşan CuInTe_2 fazı içinde geçerlidir. Ayrıca bu üçlü fazlar oluşurken düzenli kusur bileşikleri (ODC) dediğimiz fazlar meydana gelmektedir. Oluşan bu ODC fazları V_{Cu} , V_{Te} boşluk kusurları ve In_{Cu} arayer kusurları içeren kalkopirit yapıya benzerlik göstermektedir. Bu yüzden beraber görülebilirler (Hönle vd., 1988).



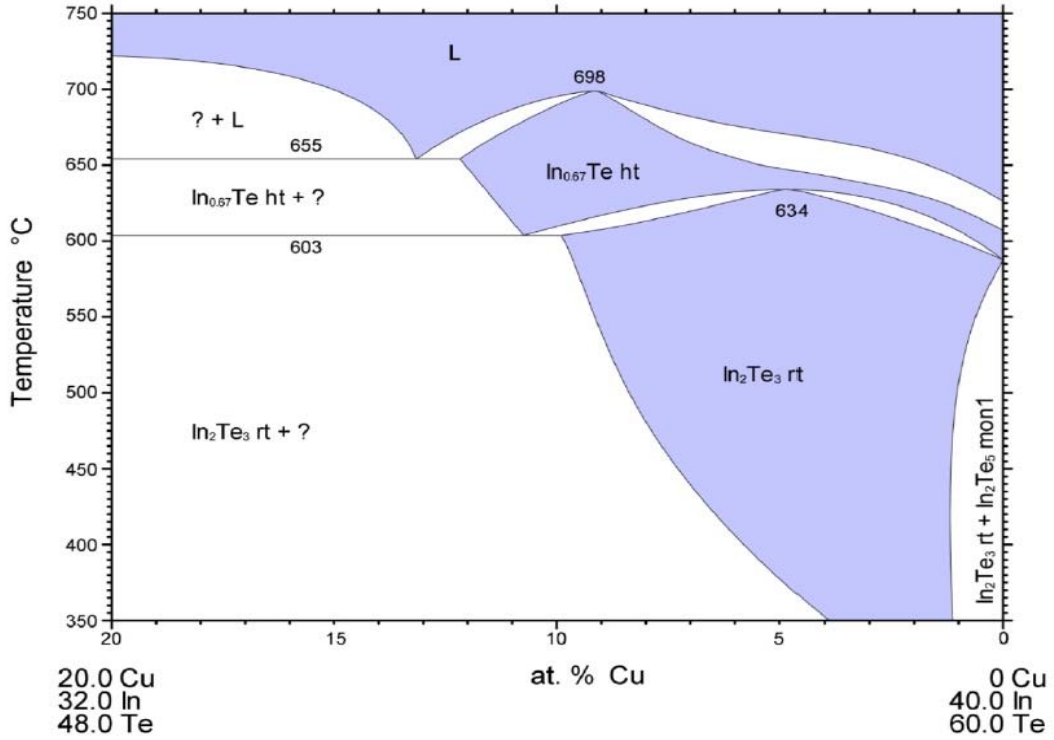
Şekil 1.12. Cu-Ga-Te sisteminin üçlü faz diyagramı (Wu, 2016).

Soğurma katmanının üst bölgesinde oluşan ODC fazları; 1 eV olan CIGT yapısının E_g 'ini 1,3 eV mertebelerine çıkarmasından dolayı verimi iyileştirmektedir. Bunun aksine 400 nm kalınlığından fazla üretilen ODC fazları örneğin direnci artırarak iletkenliği azalttığı görülmektedir. Ayrıca, gelen güneş ışınlarının eklemeye gelmeden ODC fazları tarafından soğrulması yüzünden verim olumsuz yönde etkilenmektedir (Kwon vd., 1998).

Cu-Ga-Te sistemi için termodinamik faz diyagramında α -fazı; Kalkopirit CuGaTe_2 fazı, δ -fazı; Yüksek sıcaklık fazları, β -fazı; CuIn_3Te_5 , CuIn_5Te_8 gibi ODC fazları Şekil 1.14'de ve Cu-In-Te sistemi için termodinamik faz diyagramı ise Şekil 1.15'de verildi. CuGaTe_2 kalkopirit yapının oluşması için, yapı içerisindeki Cu içeriğinin %23-%27 arasında değişen kompozisyonda olması gerekir (Atasoy, 2018). Herberhotz ve arkadaşları, CIT ve CGT için α -fazlarının oluşum bölgelerinin, Na katkısı veya In yerine Ga yer değiştirmesi ile genişletebileceğini ifade ettiler (Herberholz ve Carter, 1996).



Şekil 1.13. Cu-Ga-Te sisteminin termodinamik faz diyagramı (Luzhnaya vd., 1977; Sheikh-Zamanova vd., 1977).

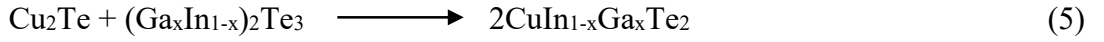


Şekil 1.14. Cu-In-Te sisteminin termodinamik faz diyagramı (Atroshchenko vd., 1972).

Yapılan bazı çalışmalarda CuGaTe_2 ve CuInTe_2 fazlarının iki farklı reaksiyon ile gerçekleştiği belirtilmektedir.



Burada denklem 3 ve denklem 4'ün belirli oranlarda karıştırılmasıyla CIGT yapısının;



reaksiyonu sonucu oluşması beklenilmektedir.

1.8. Literatür Özeti

Üçlü kalkopirit bileşikler son 20 yılda büyük gelişim göstermektedir. $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{S,Se,Te})_2$ tabanlı soğurma katmanları üzerine araştırmalar ilgi çekici hale gelerek, güneş pili uygulamalarında silisyum tabanlı güneş pillerine en güçlü alternatif olduğu görülmektedir. CuInSe_2 ve CuInTe_2 gibi üçlü bileşiklerin bant aralığı, yüksek verimli güneş pillerinde kullanılan soğurma katmanının beklenen bant aralığından küçüktür. Bu yüzden, araştırmacılar periyodik cetvelde In ile aynı grupta olan Ga'un atomik oranlarını değiştirerek bant aralığını artırmaktadırlar. Bu katkı güneş pili uygulamalarından olumlu sonuçlar vermektedir. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ soğurma katmanının üretimi, karakterizasyonu ve aygıt uygulamaları ile ilgili literatürde oldukça fazla yayına rastlanılmaktadır. Ancak, bu malzemenin güneş pili uygulamalarında verimi kısıtlayan bazı etkiler aşağıda özetlendi.

Başol ve arkadaşları, ürettikleri CuInGa metalik katmanlarını iki aşamalı yöntem ile 425°C 'de selenleştirerek ve $[\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})]$ oranını değiştirerek $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ soğurma katmanını elde ettiler. Üretilen filmlerin karakterizasyonu sonucu Ga 'un film içerisinde homojen dağılmadığını ve Mo tarafına biriktiğini gözlemlədiler. Bunun sonucunda yaptıkları yüksek ısı işlem sıcaklığı ($\geq 575^\circ\text{C}$) sonucu Ga 'un yüzeye doğru difüzyonunun kolaylaştığını gördüler. Ayrıca Mo geri kontak tarafında CuGaSe_2 , yüzeyde ise CuInSe_2 olmak üzere iki faz oluştuğunu, bu fazların güneş pili verimini düşürdüğünü, oluşan bu ikili fazın nedeninin ise

Ga'un Se, S ile olan reaksiyon hızının In'a göre daha yavaş olmasıyla açıkladılar (B. M. Başol vd., 1996).

Boustani ve arkadaşları, CuInTe_2 ince filmlerini tek bir kaynaktan termal vakum buharlaştırma yöntemi ile hazırladılar. Isıl işlemin hem yapısal hem de CuInTe_2 filmlerinin optik özelliklerine olan etkilerini incelediler. X-ışını kırınımı (XRD) analizinde, bu yöntemle hazırlanan filmlerin, 300°C 'den yüksek ısı işlem sıcaklığında tek fazlı CuInTe_2 oluşumu gösterdiğini ortaya koydular. 300°C 'de büyütülen ve 0,97 eV yasak enerji aralığına sahip olan filmlerin literatür ile uyumlu olduklarını ortaya koydular (Boustani vd., 1997).

Sesha Reddy ve arkadaşları, CuGaTe_2 ince filmleri, 303-623 K aralığındaki altlık sıcaklıklarında (T_s) flaş buharlaştırma tekniği ile hazırladılar. Kompozisyon, yapısal, elektrik ve filmlerin optik özellikleri inceleyip, altlık sıcaklığının çeşitli fiziksel özellikleri önemli ölçüde etkilediği söylediler. $T_s = 523-573$ K'de oluşturulan filmlerin stokiyometrik, tek fazlı (112) tercihli yönelimi olan kalkopirit yapıda büyüdüğünü belirttiler. $T_s < 523$ K'de büyütülen filmlerin bakır eksikliği, $T_s > 573$ K'de filmlerde ise galyum ve tellür eksikliğini saptayıp, kompozisyon analizi ile desteklediler. Filmler, kalkopirit bileşiklerinin karakteristiği olan üç optik geçiş gösterdiğini ve değerlendirilen optik bant geçişlerinin 1,23 eV, 1,28 eV ve 1,98 eV olduğunu tespit ettiler (Reddy vd., 1997).

Gremenok ve arkadaşları, CuInTe_2 filmlerini darbeli lazer depolama yöntemiyle ürettiler. Filmlerin p-tipi iletkenliğine, 10^{-4} cm^{-1} 'i yüksek soğurma katsayısına sahip olduğunu gösterdiler. Ayrıca yasak enerji aralığının ise 0,96 eV olduğunu gözlemlediler (Guenoun vd., 1998). Aynı grup diğer bir çalışmada $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Te}_2$ ince filmlerini, darbeli lazer biriktirme yöntemi ile hazırladılar. X-ışını kırınım çalışmaları, filmlerin kalkopirit yapıda büyüdüğünü ve (112) düzlemi boyunca tercih edilen bir yönelime sahip olduğunu gösterdiler. Örgü parametrelerinin, filmlerdeki Ga içeriğiyle doğrusal olarak değiştiği gösterdiler. Numunelerin her zaman $(1.1-3.7) \times 10^{-2} \Omega.\text{cm}$ aralığında dirençli p tipi iletkenlik gösterdiğini, ince filmlerin soğurma katsayısının 10^4 cm^{-1} 'i aştığını ve yasak enerji aralığının Ga içeriği ile birlikte 0.96 'dan 1.32 eV 'a arttığını kaydettiler (Gremenok vd., 2001).

M.M.S. Sanad ve arkadaşları ise, PEC güneş cihazlarında yüksek performanslı fotojen materyaller olarak uygulanacak basit bir eş çökeltme metodu ile yüksek dereceli yeni kalkopirit yapıları hazırladılar. Kristalografik ve morfolojik özelliklerin, $\text{In}^{3+}/\text{Ga}^{3+}$ molar oranını değiştirerek kolaylıkla kontrol edilebildiğini gözlemlediler. Hazırlanan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ filmleri, özellikle fotoelektrot materyallerinin soğurma özelliklerine bağlı olan, ayarlanabilir bant boşluk enerjine sahip olduğunu gösterdiler (Sanad vd., 2016).

Gaburicci ve arkadaşları, polikristal külçe $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ dörütlü bileşimini ve CuInTe_2 , CuGaTe_2 üçlü bileşiklerini hızlı soğutma tekniğı kullanarak ürettiler. Bu bileşiklere ait kristal fazların doğasını, oluşan yapının homojenliğini ve stokiyometrisini XRD ve SEM tekniklerini kullanarak araştırdılar. Araştırmaya göre, $\text{CuGa}_{1-x}\text{In}_x\text{Te}_2$ bileşimindeki In miktarını $x = 0, 0.17, 0.33, 0.50, 0.67, 0.83$ ve $1,0$ oranında değıştirerek polikristal malzeme ürettiler. X-ışını çalışmalarında, tüm numunelerin kalkopirit yapısında kristalleştiğini tespit ettiler. Kırınım deseninden kalkopirit yapıya ek olarak In_2Te_3 fazını da gözlemlədiler. Kırınım verilerini kullanarak atomlar arası mesafeyi hesaplayan ekip, hızlı soğutma tekniğinin indiyum açısından zengin bileşikler için çok uygun olduğunu ancak galyum zengini bileşikler için uygun olmadığını ifade ettiler (Gaburici vd., 2000).

Rincon ve arkadaşları, Urbach enerjisinin sıcaklığa olan bağımlılığını CuInTe_2 için incelediler. Bu çalışma ile elektron-fonon etkileşiminden elde edilen katkının yanı sıra stokiyometriden ayrılmanın neden olduğu yapısal bozukluktan kaynaklanan bozulma ile ilgili teorik değıerlendirmelerde bulundular. Malzemenin örgü titreşim modları polarize edilmemiş ışık kullanılarak değışik sıcaklık aralığında Raman spektrumları üzerindeki çalışmaları yaptılar (Rincón, Wasim, Marín, vd., 1999). Yine aynı grup, CuIn_3Te_5 (Rincón vd., 2002), CuIn_5Te_8 (Rincón vd., 2000), CuGaTe_2 (Rincón, Wasim, Marín, vd., 1999) ve CuGa_3Te_5 (Rincón vd., 2017) üçlü bileşikleri üzerine birçok araştırma yaptılar. EDX, XRD, SEM ve Raman ölçümleri ile yapısal özellikleri anlattılar.

Başol ve arkadaşları, Mo ile CIS ve CIGS soğurma katmanları arasına büyütölen Te arayer katmanının soğurma katmanına olan etkisini incelediler. Yaptıkları araştırmalar sonucu, Mo ile film arasındaki Te katmanının, üretilen filmlerin mikro yapısını düzgünleştirdiğı ve adezyonu arttırdığını belirttiler (B. M. Basol vd., 1991; B. M. Başol vd., 1996).

I-III-VI₂ bileşikler üzerine yapılan araştırmaların büyük kısmı CIGS ve CIGSSe üzerinde yoğunlaşmıştır. Ancak, yukarıdan belirtilen CIGSe yapısı içerisinde Galyum atomlarının Molibden tarafından toplanması sonucu, yapı içerisinde homojen dağılmaması güneş hücrelerinden verim kayıplarına sebep olmaktadır. Eğer periyodik cetvelde Selenyum ile aynı grupta bulunan Tellur atomları yer değıştirilir ve değıştirilme sonucu galyum kompozisyonu yapı içerisinde homojen dağılır ise güneş hücrelerinin veriminde iyileşme beklenilmektedir. $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S,Te})_2$ yapı içerisindeki $(\text{Te}/\text{Te}+\text{Se,S})_2$ oranını değıştirilmesi sonucu Te katkılı soğurma katmanları üzerine olan araştırmalar kısıtlıdır.

Üçlü bileşikler üzerine birçok çalışma olmasına rağmen, dörütlü bileşik olan CIGT üzerine kısıtlı çalışmalar olup bunlar sadece optik ve elektriksel karakterizasyon ile ilgilidir. Bu tez çalışmasında, Cu, In ve Ga katmanlarının Mo kaplanmış metal esnek altlık

üzerine elektro depolama yöntemi kullanılarak büyütülmesi ve Te katmanının ise elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile elde edilen öncül katmanlar üzerinde üretilmesi planlandı. Bu öncül katmanlar, hızlı tavlama metodu uygulanarak $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ soğurma katmanının üretimi planlandı. Üretilen numunelerin EDS, XRD ve Raman ölçümleri alınarak yapısal özellikler hakkında araştırmalar hedeflendi.



2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

CIGT soğurma katmanının üretiminde film büyütme tekniği olarak iki ayrı işlem adımı kullanıldı. Bu işlem adımlarının ilkinde Mo-kaplı 304 paslanmaz çelik esnek folyolar üzerine (Cu-In-Ga) metalik tabakaları elektro-depolama yöntemi kullanılarak oluşturuldu. Mo/(Cu-In-Ga) katmanları üzerine NaF ve Te katmanları elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak büyütme işlemi gerçekleştirildi. İkinci aşamasında Cu, In, Ga ve Te elementleri arasındaki reaksiyonu kolaylaştırmak amacıyla uygulanan ısı işlem ise Hızlı Tavlama Yöntemi (RTP) ile gerçekleştirildi. Bu bölümde bu üretim aşamaları ayrıntılı anlatılarak karakterizasyon yöntemleri olan XRD, EDS, SEM ve Raman spektroskopisi hakkında bilgilerin verilmesi hedeflendi.

2.2. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ Soğurma Katmanının Esnek Altlıklar Üzerine Büyütülmesi

Tez kapsamının ilk aşamasında, Mo kaplı 304 paslanmaz esnek çelik folyo altlıklar üzerine Cu-In-Ga metalik katmanları elektro depolama yöntemi kullanılarak kaplandı. Bakır kaynağı olarak, bakır sülfat çözeltisi (CuSO_4) (sulu çözelti içinde 0.2-0.5 M Cu^{2+} , 0.8-1.2 M H_2SO_4) kullanılırken, Ga ve In kaynağı olarak GaCl_3 ve InCl_3 gibi yüksek pH (~10) değerlerine sahip çözeltiler kullanıldı. Elektrolize Cu, In ve Ga filmlerinin tek tek kalınlıkları, paslanmaz çelik altlığa geçirilen yüklerin sayılması ile kontrol edildi. Yüzey pürüzlülüğü çok hassas bir ölçüme izin vermese de (Cu-In-Ga) tabakanın toplam kalınlığı 600 nm'dir. Esnek çelik folyolar üzerine büyütülen Mo/(Cu-In-Ga) metalik katmanları şekil 2.1'de verildi. Bu katmanlar Solo Power araştırma merkezinden Dr. Bülent Başol ve Serdar Aksu tarafından hazırlandı(Aksu vd., 2009). Bütün katmanlar bir platin anot ve bir karıştırma çubuğu kullanılarak 100 cc'lik bir beherde katodik olarak hazırlandı. Elektrolitler oda sıcaklığında tutuldu ve Cu, In ve Ga katmanları için kaplama akımı yoğunluğu yaklaşık 10 mA/cm² olacak şekilde ayarlandı. Paslanmaz çelik folyo ve Mo tabakasının kalınlığı sırasıyla yaklaşık 50 µm ve 1.5 µm olmasına dikkat edildi. Metalik katmanlardaki genel amaçlanan bileşim oranları $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ için yaklaşık 0.3-0,4 iken $[\text{Cu}]/([\text{In}]+[\text{Ga}])$ için yaklaşık 0.8-0.9 'dur. Katmanların kalınlıkları sırasıyla 160, 270 ve 90 nm olarak belirlendi.



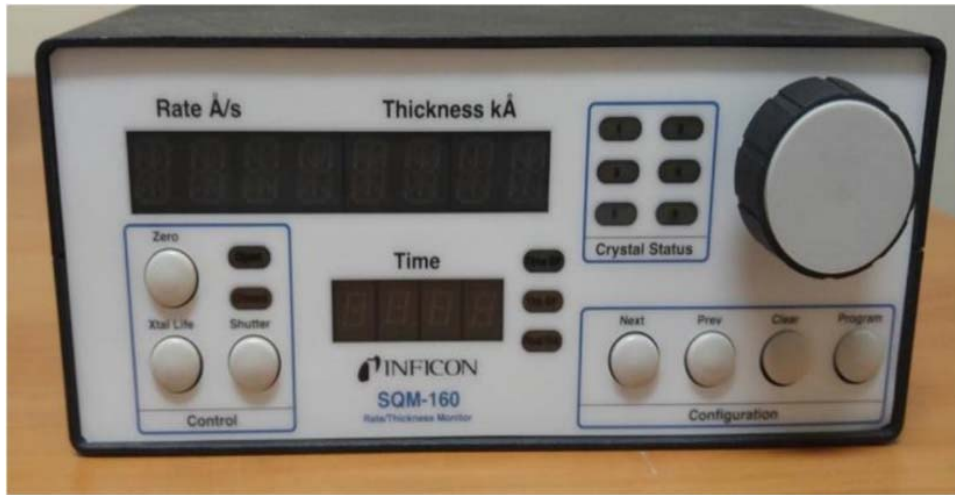
Şekil 2.1. Mo kaplı 304 paslanmaz esnek çelik folyo altlıklar üzerine Cu-In-Ga metalik katmanlarının elektro depolama yöntemi kullanılarak kaplanması.

Tez kapsamının ikinci aşamasında, Bölüm 1.5’de anlatıldığı üzere NaF’un film adezyonunu artırması, tane yapısı ve elektronik özellikleri üzerindeki yararlı etkilerinden dolayı Cu-In-Ga öncül katmanların üzerine NaF (3N-saf) ve daha sonra stokiyometrik orandan Te (5N-saf) katmanı Şekil 2.2’de verilen elektron demeti buharlaştırma sistemi kullanılarak kaplama işlemi gerçekleştirildi. NaF ve Te buharlaşmaları, yaklaşık 5×10^{-6} Torr basınçta buharlaştırma işlemi gerçekleştirildi. Buharlaştırma aşamaları sırasında bilinçli bir altlık ısısı uygulanmadı. Cu-In-Ga metalik katmanları üzerine buharlaştırılan Te ve NaF elementlerinin kalınlığı, Şekil 2.3’te gösterilen, Elektro-beam sistemine uyarlanan Inficon SQM 160 marka kalınlık monitörleri ile kontrol edildi. Sisteme uyarlandığında yapılan kalibrasyon sonucunda DEKTAK 3M profilometre yardımıyla belirlenen film kalınlıklarına karşılık gelen monitör değerleri kullanıldı. DEKTAK 3M profilometresi iğne temas tekniğini kullanarak film yüzeyinde ileri geri hareketi sonucu ölçümler alınarak filmlerin pürüzlük, derinlik ölçümleri ve yüzey aşınmaları hakkında detaylı bilgi verir. Mo/(Cu, In, Ga)/NaF/Te şeklinde oluşturulan soğurma katmanı Hızlı Tavlama Yöntemi (RTP) ile fırında termal olarak tavlandı. Numunelerin tavlama işlemleri “SSI Solaris 75 Hızlı Termal” marka RTP sistemi ile Gazi Üniversitesi Fotonik Uygulama ve Araştırma merkezi laboratuvarlarında gerçekleştirildi. RTP ile dört farklı çıkış hızı kullanıldı. Bu çıkış hızları $0,5^{\circ}\text{C/s}$, 1°C/s , 5°C/s , 10°C/s olarak ayarlandı. Tavlama atmosferi Argon (Ar)

ve hedef sıcaklık 600°C 'ye ayarlandı. Çıkış sürelerinin CIGT filmlerinin özelliklerine olan etkileri incelendi. Hedef sıcaklıkta kalma süresi 1 ve 5 dakika olarak belirlendi.



Şekil 2.2. Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi.

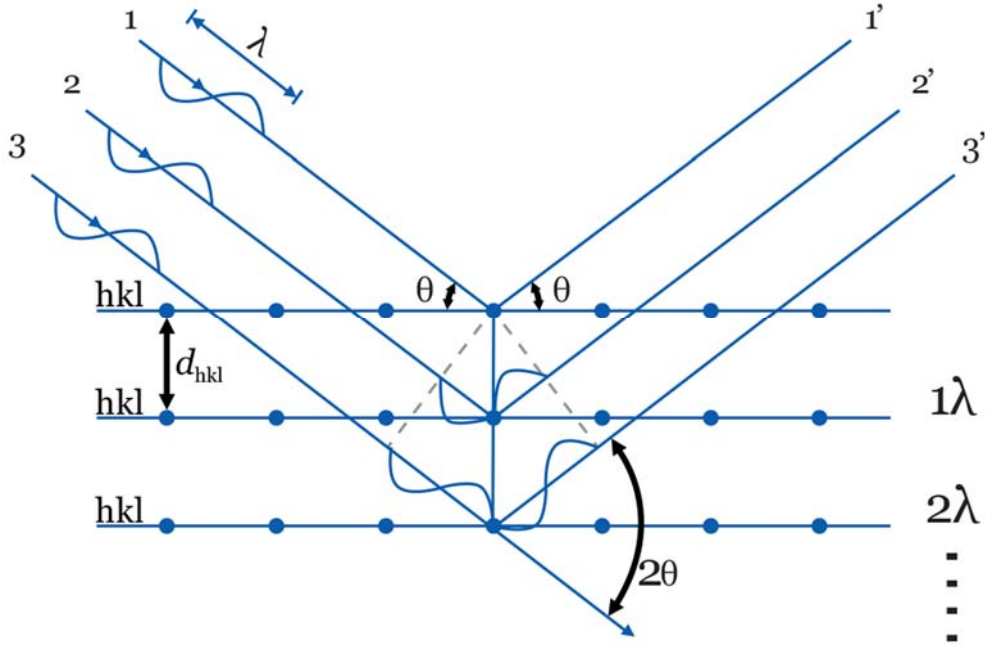


Şekil 2.3. Inficon SQM 160 marka kalınlık monitörü.

2.3. Üretilen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ Örneklerinin Karakterizasyonu

2.3.1. X Işınları Kırınım (XRD) Desenleri

X-ışınları kırınımı (XRD), üretilen numuneyi tahrip etmeden kristal yapısı hakkında bilgi veren ve dolayısıyla malzemelerin yapısal analizinde kullanılan en önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. X-ışınları 0,1-100 Å dalga boyu aralığına sahip olduğundan dolayı yüksek enerjiye sahiptir (Karaca, 2018). Sahip oldukları bu dalga boyu aralığı kristallerde atomlar arası mesafeye denk geldiğinden XRD ile kristalik bir malzemenin atomik veya moleküler yapısı, faz kompozisyonu gibi özellikleri oluşan kırınım desenlerinin incelenmesi sonucu açıklığa kavuşturulabilir. Bir kristale ait X-ışını kırınım deseni, kristal için ayırt edici özellik olduğundan, onu diğer kristal yapılardan ayırır. Yani her bir kristalin kırınım desenleri bir nevi parmak izi gibi o kristali tanımlar. XRD kırınımı şematik gösterimi Şekil 2.4 ile gösterildi (Karaca, 2018).



Şekil 2.4. Kristal düzlemine gelen ve yansıyan X-ışınları (URL5, 2018).

İki dalganın aynı anda bir kristal düzlem üzerine θ açısı ile gönderilmesiyle kristal atomları sayesinde tekrar yansıtılır. Yansıyan bu dalgalar aynı dalgaboyu ve faz farkına sahipse birbirini güçlendirirler yani yapıcı girişim meydana getirirler. Fakat, zıt faz farkına

sahipse birbirlerini sönmümlerler. Yapıcı girişim sonucu oluşan kırınım desenlerinin Bragg yasasına uyması gerekmektedir. Yansıyan bir dalganın hareket etmesi için gereken ilave mesafe, dalga boyunun bir tam katı, ikinci bir yansıyan dalganın hareket etmesi gereken mesafeden daha uzunsu. İki dalga arasındaki dalga boyu farkı $\Delta\lambda$, gelen dalganın açısı (θ) ve kristal düzlemler arası mesafeye (d) bağlıdır (URL3, 2018).

$$\Delta\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (6)$$

Burada, 2 faktörünün ortaya çıkması, genel ek yolun hem gelen hem de giden dalgalar tarafından kat edilen mesafeyi içermesi nedeniyle ortaya çıkar. Yapıcı girişim için Bragg koşulu,

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (7)$$

olarak verilir (URL4, 2018). Kullanılan X-ışınının dalgaboyu bilindiğine göre düzlemler arası mesafe (d) hesaplanarak örgü parametreleri olan a ve c bulunabilmektedir. Düzlemler arası mesafe ile örgü parametreleri arasındaki ilişki:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (8)$$

ifadesi ile bulunur (Karaca, 2018). Burada (hkl), Miller İndisler olup kalkopirit yapıda Cu-Te atomları ile In/Ga-Te atomları arasındaki bağlanma uzunluğu farklı olduğundan dolayı kalkopirit yapıya ait birim hücrenin örgü sabitleri $a=b$ ve $c \cong 2a$ 'dır (Y. Atasoy, 2018). Ayrıca Wasim ve ark. tarafından yapılan bir çalışmaya göre, Ga katkısı ile beraber örgü parametreleri doğrusal bir şekilde azalmaktadır (Wasim vd., 2005). XRD analizleri Rize Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi laboratuvarlarında bulunan ve Şekil 2.5 ile gösterilen Rigaku Multiflex/Smartlab X-ışını difraktometresi ile alındı.



Şekil 2.5. Rigaku Multiflex/Smartlab X-ışını difraktometresi.

2.3.2. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, monokromatik lazer ışığının moleküller tarafından esnek olmayan saçılmalarını içerir. Lazerden gelen enerji, saçılan ışık fotonlarının, gelen fotonlardan daha yüksek veya daha düşük bir enerjiye sahip olduğu şekilde moleküllerle etkileşime girer. Enerjideki fark, molekülün dönme ve titreşim enerjisindeki bir değişime bağlıdır ve değerli moleküler bilgi içerir (Katasani vd., 2012). Farklı moleküller farklı enerji değişimleri gösterdiğinden, Raman tekniği moleküler yapının belirlenmesi, moleküllerdeki çeşitli kimyasal bağların veya fonksiyonel grupların konumlandırılması ve karmaşık karışımların kantitatif analizi için bir parmak izi tekniği olarak kullanılabilir. Raman saçılımının başka bir özelliği de her bir çizginin karakteristik bir polarizasyona sahip olması ve polarizasyon verilerinin moleküler yapı hakkında ek bilgi sağlamasıdır (Ananthan vd., 2009).

Raman Spektroskopisi, temassız ve tahribatsız analiz, mikron ölçeğine kadar yüksek uzaysal çözünürlük, bir konfokal (eş odaklı) optik sistem kullanılarak şeffaf örneklerin derinlemesine analizi, numune hazırlama gerektirmemesi hem organik hem de inorganik

maddelerin ölçülebilmesi gibi birçok avantaj ve özelliklere sahiptir. Ayrıca, gaz, sıvı, çözelti, katı, kristal gibi çeşitli hallerde numuneler ölçülebilir. Mekanik bölümü veya lazer ışını taraması ile görüntüleme analizi yapılabilir. Bu avantajlardan dolayı Raman spektroskopisi hem akademik alanlarda hem Ar-Ge çalışmalarında önemli bir rol oynamaktadır (Gardiner, 1989). Işık madde tarafından saçıldığında, saçılmanın neredeyse tamamı elastik bir işlemdir (Rayleigh saçılması) ve enerjide hiçbir değişiklik yoktur. Bununla birlikte, saçılmanın çok küçük bir yüzdesi esnek olmayan bir işlemdir. Bu esnek olmayan saçılmalara Raman saçılması (Raman etkisi) denir (Katasani vd., 2012). Rayleigh saçılması, zemin seviyesindeki bir elektronun uyarıldığı ve orijinal zemin seviyesine düştüğü bir süreçtir. Herhangi bir enerji değişimini içermez, böylece Rayleigh saçılmış ışık, gelen ışıkla aynı enerjiye sahiptir (yani, her iki ışığın aynı dalga boyuna sahip olduğu anlamına gelir). Raman saçılması iki tip, Stokes-Raman saçılması ve anti-Stokes Raman saçılımı olarak sınıflandırılabilir (Albani, 2011). Stokes-Raman saçılması, bir elektronun yer seviyesinden uyarıldığı ve titreşim seviyesine düştüğü bir süreçtir. Molekül tarafından enerji emilimini içerir, böylece Stokes-Raman dağınık ışığın, gelen ışığa göre daha az enerjisi (daha uzun dalga boyu) vardır. Tersine, anti-Stokes Raman saçılması, bir elektronun titreşim seviyesinden zemin seviyesine kadar uyarıldığı bir süreçtir. Dağınık fotonu enerji transferini içerir, böylece anti-Stokes-Raman saçılmış ışığı, gelen ışığa göre daha fazla enerjiye (daha kısa dalga boyu) sahiptir (Kitai, 2008).

Raman saçılması moleküler titreşimden kaynaklanır ve kutuplaşabilirlikte bir değişikliğe neden olur. Bu, yoğun Raman saçılımının, molekül etrafındaki elektron bulutunun büyük bir bozulmasını indükleyen simetrik titreşimlerden oluştuğu anlamına gelir. Raman spektrumunda ortaya çıkan bir pik, spesifik bir moleküler titreşimden veya kafes titreşiminden türetileniktir. Pik pozisyonu, malzemede bulunan her moleküler fonksiyonel grubun spesifik titreşim modunu gösterir. Her bir fonksiyonel grup için aynı titreşim modları, fonksiyonel grubu çevreleyen yakın çevreye bağlı olarak pik pozisyonunda bir kayma gösterecektir, dolayısıyla Raman spektrumunun, hedefin "moleküler parmak izini" gösterdiği söylenir (URL6, 2018).

Bir Raman tepesinin sadece konumu değil, aynı zamanda şekli de önemlidir. Çok fazla veya az kristalin olup olmadığı tepe genişliğinden okunabilir. Kristal içerisindeki herhangi bir artık gerilme, Raman tepe noktasının herhangi bir kaymasının yönü ve miktarından da değerlendirilebilir. Raman spektroskopisi bilinmeyen bir maddenin

tanımlanması, moleküler yapılarıdaki ve kristallikteki değişikliklerin izlenmesi, moleköl yönelim yönlerinin değerlendirilmesi için kullanılmaktadır (Gardiner, 1989).

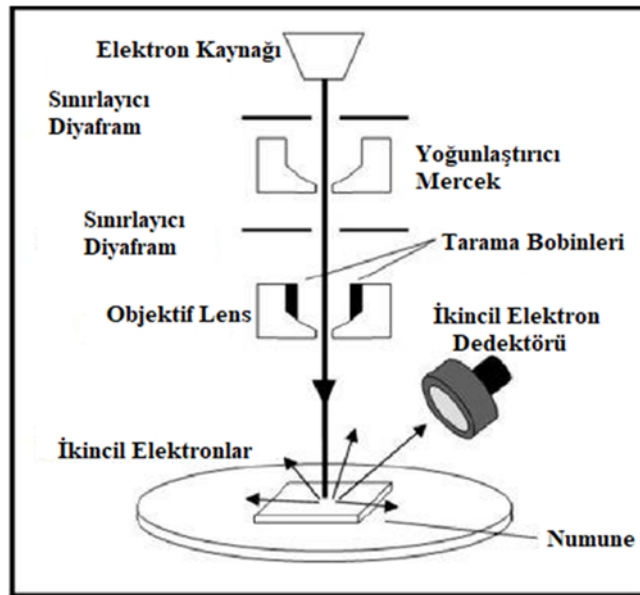


Şekil 2.6. Gazi Üniversitesi Fotonik Araştırma ve Uygulama Merkezi'nde bulunan Raman spektroskopisi cihazı.

2.3.3. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Şekil 2.7'de gösterildiği üzere katı örneklerin yüzeyinde çeşitli sinyaller üretmek için odaklanmış bir yüksek enerjili elektron demeti kullanır. Elektron-numune etkileşimlerinden elde edilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşimi ve kristal yapıyı ve numuneyi oluşturan malzemelerin oryantasyonunu içeren örnek hakkında bilgi vermektedir. Çoğu uygulamada, veriler, numunenin yüzeyinin seçilmiş bir alanı üzerinde toplanır ve bu özelliklerdeki uzamsal varyasyonları görüntüleyen 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. Yaklaşık 1 cm ila 5 mikron arasında değişen bölgeler, geleneksel SEM teknikleri (20X ila yaklaşık 30,000X büyütme, 50 ila 100 nm uzaysal çözünürlük) kullanılarak tarama modunda görüntülenebilir. SEM ayrıca örnek üzerinde seçilen nokta konumlarının analizlerini yapabilir; bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri (EDS kullanarak), kristal yapı ve kristal yönelimlerini niteliksel veya yarı kantitatif olarak belirlemede özellikle yararlıdır (Reimer, 2013).

SEM 'deki hızlandırılmış elektronlar önemli miktarlarda kinetik enerji taşırlar ve bu enerji, gelen elektronlar katı numunede yavaşlatıldığında elektron-numune etkileşimleri tarafından üretilen çeşitli sinyaller olarak dağılır. Bu sinyaller ikincil elektronları (SEM görüntüleri üreten), geri saçılmış elektronları (BSE), difraktif geri saçılmış elektronları (minerallerin kristal yapılarını ve yönlerini belirlemek için kullanılan EBSD), fotonları (element analizi ve sürekliliği için kullanılan karakteristik X-ışınları) içerir. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar genellikle görüntüleme numuneleri için kullanılır: ikincil elektronlar, numuneler üzerinde morfoloji gösterilmesi için en değerli olanlardır ve çok fazlı numunelerde (yani, hızlı faz ayrımı için) kompozisyondaki karışıklıkları göstermek için en değerli olanlar geriye dönük elektronlardır. X-ışını üretimi, gelen elektronların esnek olmayan çarpışmaları ile numunedeki atomların ayrı orbitallerinde (kabukları) elektronlarla üretilir. Uyarılmış elektronlar daha düşük enerji durumlarına geri döndüklerinde, sabit bir dalga boyundaki (belirli bir element için farklı kabuklardaki elektronların enerji düzeylerindeki farklılık ile ilgili olan) X-ışınları üretirler. Böylece, elektron ışını tarafından mineral içindeki her bir element için karakteristik X-ışınları üretilir. SEM analizi "tahribatsız" olarak kabul edilir; yani, elektron etkileşimleri tarafından üretilen x-ışınları numunenin hacim kaybına yol açmaz, bu yüzden aynı malzemeleri tekrar tekrar analiz etmek mümkündür (Clarke vd., 2002; Egerton, 2005).



Şekil 2.7. Taramalı elektron mikroskopunun şematik gösterimi (Mukhopadhyay, July 2015).

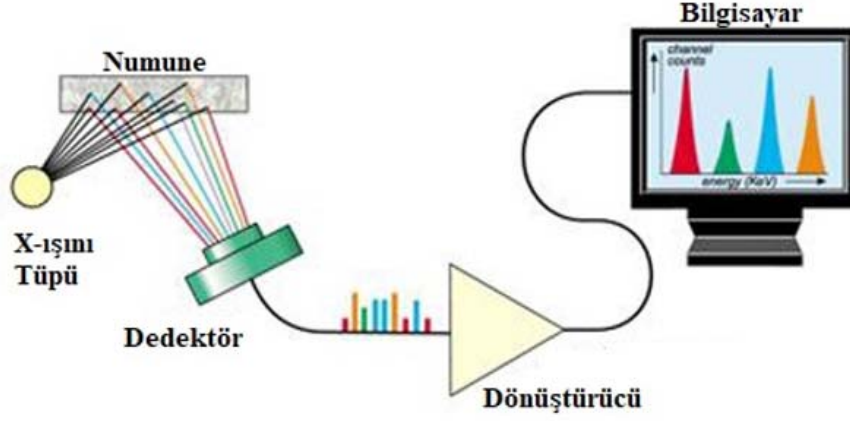
İki aşamalı yöntem ile üretilen CIGT ince filmlerinin mikro yapıları ve yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek için Şekil 2.8’de gösterilen JOEL JSM-6610 model taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanıldı.



Şekil 2.8. JOEL JSM 6610 taramalı elektron mikroskobu ve SEM cihazına bağlı olan Inca X-act (Oxford Instruments) enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDS) cihazları.

2.3.4. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDS) Analizleri

EDS veya EDAX olarak adlandırılan Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDS), malzemelerin elementel bileşimini tanımlamak için kullanılan bir x-ışını tekniğidir. EDX sistemleri, mikroskopun görüntüleme kabiliyetinin ilgili örneği belirlediği Elektron Mikroskobu cihazlarına (Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) veya Transmisyon Elektron Mikroskobu (TEM)) cihazlara eklerdir. EDX analizi ile elde edilen veriler analiz edilen numunenin gerçek bileşimini oluşturan elemanlara karşılık gelen pikleri gösteren spektrumlardan oluşur (Goldstein,2017). Örnek ve görüntü analizinin elementel haritalaması da mümkündür(Brodowski, 2005; Goldstein, 2017). Şekil 2.9’da EDS şematik gösterimini görmekteyiz.



Şekil 2.9. Enerji Dağılımlı X-ışını Spektrometresi (EDS) Şematik gösterimi (URL12, 2018).

Genel olarak, atomlar, farklı enerji seviyelerinde etrafında dönen elektronları olan çekirdeklerden (protonlar ve nötronlar) oluşur. SEM işlemi sırasında, yüksek enerjili bir elektron ışını numuneyi etkiler. Bu elektronların bazıları, daha düşük enerji seviyelerinde bulunan elektronlarla çarpışır ve hem atomu dağıtır hem de atomdan ayrılır. Sonuç olarak, daha yüksek bir enerji seviyesinde bulunan bir elektron, boşluğu görür ve düşük enerji seviyesinde kalma fırsatını yakalar. Elektron bu düşük enerji seviyesine hareket ettiğinde, enerji, özellikle de x-ışınları salar. Bu elektron geçişleri belirli bir elementin karakteristiği olduğundan, bu x-ışını emisyonlarının enerjisi de elementin karakteristiğidir. Ayrıca, bir atom için birden fazla elektron geçişinin mümkün olduğunu göreceksiniz çünkü elektronlar farklı yüksek seviyelerden düşebilir (URL9, 2018; URL10, 2018; URL11, 2018; URL13, 2018).

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Cu(In,Ga)(Te)₂ İnce Filmlerin X-ışınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

Farklı çıkış hızları kullanılarak 1 ve 5 dakika süreleriyle 600°C sıcaklıkta tavlanan CIGT ince filmlerinin X-ışınları kırınım desenleri sırasıyla Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’de görülürken, bu desenlerde gözlenen piklere ait 2θ ve d değerleri de Tablo 3.1 ve Tablo 3.2 ile verildi. Şekil ve tablolarda görüldüğü gibi, tüm numunelerin XRD spektrumlarında, çıkış hızlarından bağımsız olarak baskın (112) yönelimlerin oluştuğu görüldü. Ayrıca kırınım desenlerinin tamamında, (220/204), (312/116), (020/004), (211) ve (013) gibi kalkopirit yapının diğer karakteristik pikler (JCPDS Kart No: 00-049-1326) gözlemlendi. Ayrıca Şekil 3.1 ve Şekil 3.2’nin her ikisinde de yaklaşık $2\theta = 40,5^\circ$ ve $58,50^\circ$ ’de Mo geri kontakten kaynaklanan pikler belirlendi.

Şekil 3.1’deki verilerden birkaç gözlem yapılabilir. Her şeyden önce, 0,5, 1 ve 5°C/s ’lik nispeten küçük çıkış hızlarında reaksiyona giren tüm örneklerin XRD desenlerinde InTe fazına ait küçük pikler tespit edildi (JCPDS Kart No: 00-007-0112). Bu piklerin yoğunlukları $0,5^\circ\text{C/s}$ numunesi için en yüksek seviyede, çıkış hızının artmasıyla beraber göreceli olarak pik şiddetlerinin azaldığı görüldü. Buna karşın, 10°C/sn çıkış hızıyla reaksiyona giren numunede, InTe fazının ortadan kaybolduğu görüldü. Ayrıca aynı numuneye ait Mo pik şiddetinin nispeten daha düşük çıkış hızlı numunelere göre daha düşük seviyede olduğu görüldü. Bu durumda, 10°C/s numunenin Mo yüzeyi üzerinde düzgün dağılım gösterdiği bu sebeple de en iyi film morfolojisine sahip olduğu söylenebilir. Yavaş ısıtılmış numunelerde bir InTe ikincil fazının varlığı, Te tabakası ile In, prekürsörde beklenen bir erken reaksiyona işaret olabilir. Yavaş ısıtma oranlarında, ikili InTe fazının tercihli olarak meydana gelebildiği ve daha sonra, deneylerimizdeki maksimum tavlama sıcaklığında bekleme süresinin yetersiz olmasında dolayı, bu fazın diğer fazlarla kolaylıkla reaksiyona giremeyerek dörtlü CIGT bileşimini oluşturamadığı düşünülmektedir. In-Te reaksiyonu ve In-Te türleri oluşumunun 400°C civarındaki sıcaklıklarda meydana geldiği literatürde de açıkça belirtilmektedir (Hansen, 1958; Nadenau vd., 1995). Bununla birlikte, 10°C/s çıkış hızı kullanılan örnekte, ikincil fazları oluşturan ekzotermik reaksiyonlar sırasında açığa çıkan ısı (Zuckerman, 2009), hızla yükselen fırın sıcaklığına katkıda bulunur ve film içindeki lokal sıcaklık, yapı içerisindeki

elementlerin reaksiyona girmesini kolaylaştırdığı söylenebilir. İkincil faz oluşumunu önlemek ve tüm türler arasında tam reaksiyonu kolaylaştırmak için yüksek sıcaklıklı çıkış hızlarının kullanılması daha önce selenid bileşik film büyütmesi çalışmamızda rapor edildi (Atasoy vd., 2018).

Tablo 3.1'de görüldüğü üzere, (112) pik konumlarına karşılık gelen " d " değerleri (düzlemler arası boşluk), incelenen bütün örnekler için 3.51-3.53 Å aralığındadır. Bu d - değerlerine karşılık gelen, " a " örgü parametresi aşağıdaki denklem kullanılarak hesaplandı;

$$a = \left(\frac{d}{2}\right) * (\sqrt{4(h^2 + k^2) + l^2}) \quad (9)$$

Burada (h, k, l) düzlemlere ait Miller indisleridir ve (112) düzlemi için $h, k = 1$ ve l için 2 'dir. Bununla beraber, Ga katkısının CIGT bileşiklerine ait a örgü parametresi ile değişimini hesaplamak için bir eşitlik türetildi. Bunun için Ga katkı oranı $x = 0, 0,5$ ve 1 olan Cu(In,Ga)Te₂ filmlerine ait JCPDS kart numaralarından (sırasıyla kart no: 00-034-1498, 00-049-1326 ve 00-047-1454) d -değerleri kullanılarak a -örgü parametreleri hesaplandı ve aşağıdaki denklem ile verildi.

$$a = (6,202) - (0,19)x \quad (10)$$

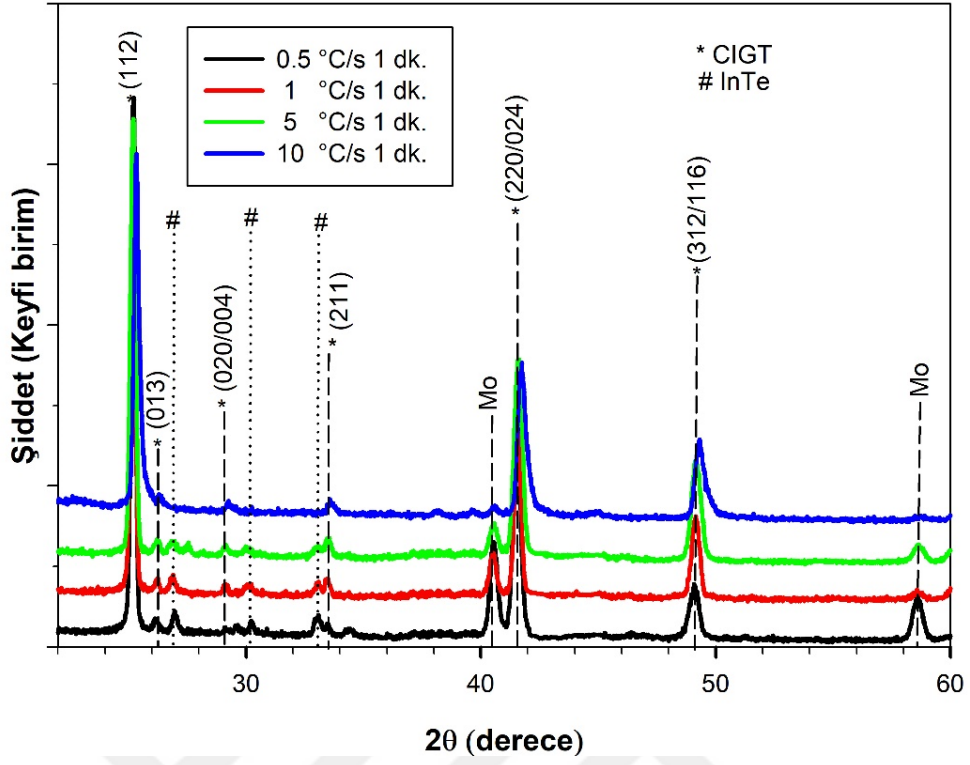
Düşük çıkış hızları kullanılarak reaksiyona giren örnekler için Denklem 9 yardımıyla hesaplanan " a " değerleri yaklaşık 6,114 Å'dır. Elde edilen bu değer için Denklem 10'da kullanılmasıyla bahsedilen örneklerde Ga katkısının 0,47 olduğu hesaplandı. Bu hesaplamalar esnasında filmlerin pik pozisyonlarında strese (gerilim) bağlı olası kaymaların göz ardı edildiği ifade edilmektedir. Bu oran değeri, metalik öncüllerde hedeflenen 0,3-0,4 değerinden daha yüksek. Ancak kırınım desenleri yakından incelendiğinde, XRD piklerinin oldukça geniş olduğu görülmekte ve bu durumun da filmlerin tabaka boyunca bir dizi Ga bileşiminden oluşabileceğini işaret ettiği düşünülmektedir. Yakın zamanda grubumuz tarafından iki-aşamalı yöntemle üretilen CIGT filmlerinin Ga dağılımı XRD analizleri yardımıyla incelenmiş ve farklı geliş açılara karşılık gelen pik konumundaki kaymaların, film kompozisyonu içerisindeki Ga'un %20'den %39'a kadar değişebilen bileşiklerden oluştuğunu işaret ettiği sonucuna varılmıştır. Atasoy vd., tarafında yapılan bu çalışma ile karşılaştırıldığında, ürettiğimiz filmlerde Ga miktarının Mo geri kontak tarafında birikmesi sonucu filmlerin bir Ga

gradyantına sahip olması aslında beklenmektedir (Atasoy vd., 2018; Atasoy vd., 2015). Filmlerin $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ kesitlerinde yapılan EDX analizi sonucunda, dört örnek için $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ atomik oranlarının 0.3-0.41 aralığında olduğu belirlendi. Bu değerler, film yüzeyine nüfuz eden ışınlarından elde edilen ortalama değerleri temsil eder ve filmin yüzeye yakın yerlerin Ga-fakiri CIGT bileşiminin daha fazla oluşum gösterme eğiliminde olduğu sonucunu bizlere verir.

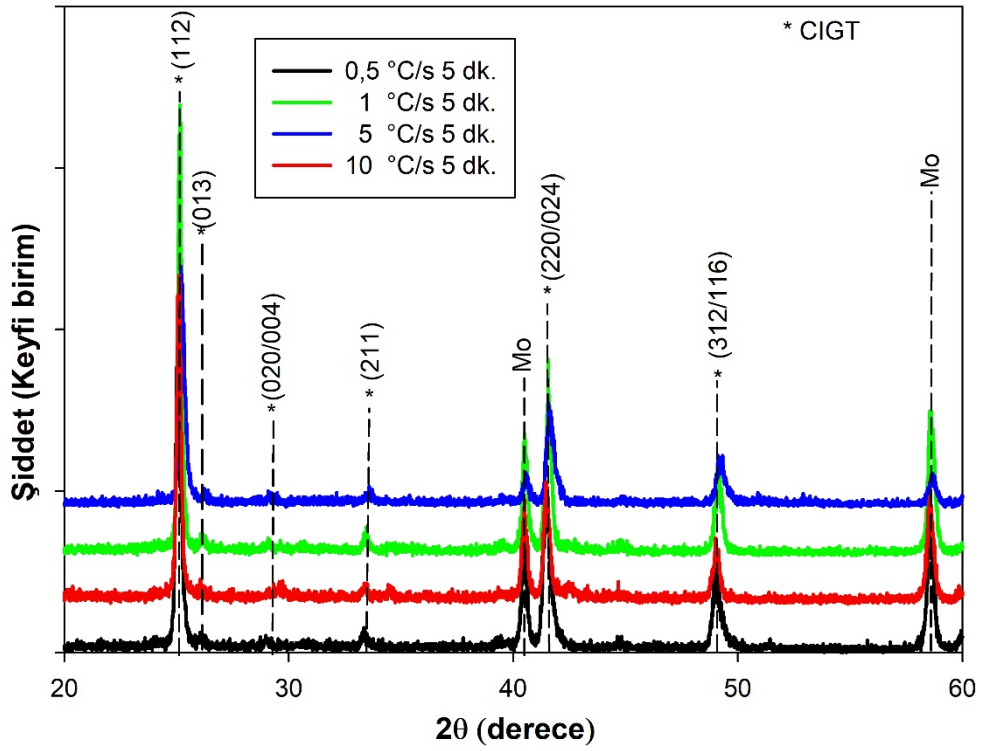
Tavlama süresinin 5 dk. çıkmasıyla beraber (Şekil 3.2) Şekil 3.1’de görülen InTe fazının çıkış hızlarına bakılmaksızın ortadan kaybolduğu, tek fazlı CIGT kalkopirit yapısının oluştuğu görüldü. Tavlama süresinin artmasıyla beraber düşük çıkış hızlarına (0,5 ve $1^\circ\text{C}/\text{s}$) ait XRD pik şiddetlerinin Şekil 3.1’e kıyasla artış gösterdiği bunun sonucu olarak kristalleşmenin iyileştiği söylenebilir. $5^\circ\text{C}/\text{s}$ çıkış hızına sahip numunenin ise sonraki bölümde de belirtileceği gibi diğer tüm numunelere göre çok daha yüksek kristalite özelliği göstermektedir. Farklı çıkış hızları ve bekleme süreleriyle tavlanan numunelerin tanecik büyüklükleri Scherer formülasyonu ile hesaplandı ve Tablo 3.3 ve Tablo 3.4’te verildi. Bu formülasyon aşağıdaki gibidir;

$$D_{(h,k,l)} = \frac{(0,9)*\lambda}{\beta * \cos(\theta)} \quad (11)$$

Burada, λ kullanılan X- ışınının dalga boyu, β farklı çıkış hızları ve bekleme sürelerine karşılık gelen yarı maksimum tam genişlik (FWHM) ve θ ise X-ışını kırınım deseninde (112) düzlemindeki pikin açısıdır. Çıkış hızları ve bekleme süreleri arttıkça numunelerde meydana gelen ikincil istenmeyen fazların ortadan kalkmasını sağlamasının yanında Tablo 3.3 ve 3.4’e baktığımızda 5 dk. bekleme süresine ait XRD desenlerinin FWHM değerlerinin 1 dk. ısıtma işlemi gören örnekler için FWHM değerlerinden daha küçük olduğu ve dolayısıyla 5 dk. ısıtma işlemi süresine ait numunelerin yüksek kristalleşme özelliği gösterdiği söylenebilir. Yüksek kristalleşmenin yanında çıkış hızları ve bekleme sürelerinin artmasıyla malzemenin tanecik boyutlarının büyüme eğilimi gösterdiği belirlendi. Bunun sonucunda, 5 dk. ısıtma işlemi gören numunelerden $5^\circ\text{C}/\text{s}$ çıkış hızına sahip numuneye bakıldığında, diğer tüm numunelere göre daha iyi kristalleşme özelliği gösterdiği ve tanecik boyutunda gözle görülebilir bir şekilde büyüme gösterdiğinden dolayı tüm türlerin reaksiyona girmesi için makul bir çıkış hızı ve ısıtma işlemi süresi olduğu söylenebilir.



Şekil 3.1. Farklı çıkış hızlarıyla 1 dk. ısıl işlem süresine sahip XRD grafiği.



Şekil 3.2 Farklı çıkış hızlarıyla 5 dk. bekleme süresine sahip XRD grafiği.

Tablo 3.1. Şekil 1 'de görülen pikler için 2θ ve d değerleri.

$^{\circ}\text{C/s}$	Pik(112)		Pik(013)		Pik(020)		Pik(211)		Pik(024)		Pik(116)	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
0,5	25,22	3,528	26,14	3,406	30,22	2,955	33,07	2,707	41,53	2,173	49,05	1,856
1	25,20	3,530	26,23	3,395	29,15	3,060	33,09	2,705	41,60	2,169	49,11	1,854
5	25,19	3,532	26,23	3,395	29,15	3,060	29,12	3,064	41,64	2,167	49,13	1,853
10	25,32	3,515	26,32	3,383	29,27	3,049	33,66	2,661	41,76	2,161	49,32	1,846

Tablo 3.2. Şekil 2 'de görülen piklerin 2θ ve d parametreleri.

$^{\circ}\text{C/s}$	Pik(112)		Pik(013)		Pik(020)		Pik(211)		Pik(024)		Pik(116)	
	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	2θ	d (Å)
0,5	25,05	3,551	26,05	3,418	30,11	2,966	33,35	2,683	41,43	2,177	49,02	1,857
1	25,07	3,548	26,06	3,419	30,03	2,973	33,37	2,682	41,45	2,176	48,99	1,858
5	25,11	3,542	26,14	3,406	30,04	2,972	33,44	2,677	41,56	2,171	49,13	1,852
10	25,20	3,531	26,25	3,392	29,98	2,978	33,58	2,666	41,56	2,171	49,11	1,853

Tablo 3.3. Farklı çıkış hızlarıyla 1 dk. ısıl işleme maruz bırakılan numunelere ait bazı parametreler.

$^{\circ}\text{C/s}$	d (Å)	a (Å)	c (Å)	θ ($^{\circ}$)	β_{FWHM} ($^{\circ}$)	Tanecik Boyutu (nm)
0,5	3,528	6,11	12,22	12,61	0,21	37,68
1	3,53	6,11	12,23	12,6	0,21	37,89
5	3,532	6,12	12,24	12,595	0,26	30,52
10	3,515	6,09	12,18	12,66	0,20	39,66

Tablo 3.4 Farklı çıkış hızlarıyla 5 dk. ısıl işleme maruz bırakılan numunelere ait bazı parametreler.

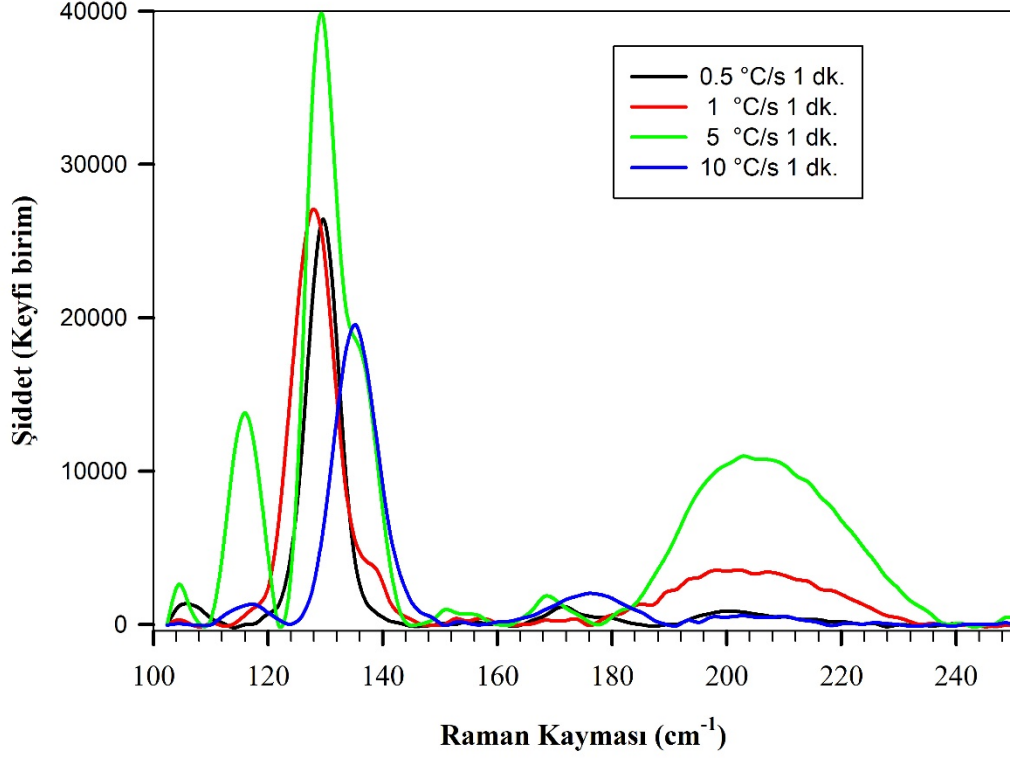
$^{\circ}\text{C/s}$	d (Å)	a (Å)	c (Å)	θ ($^{\circ}$)	β_{FWHM} ($^{\circ}$)	Tanecik Boyutu (nm)
0,5	3,55	6,15	12,30	12,53	0,24	33,37
1	3,54	6,14	12,27	12,56	0,23	35,16
5	3,54	6,13	12,26	12,58	0,18	42,31
10	3,53	6,12	12,23	12,6	0,22	35,67

3.2. Cu(In,Ga)(Te)₂ İnce Filmlerinin Raman Spektroskopisi İncelemeleri

Bir dakika boyunca 600°C’de ısıtılma işlemi gören CIGT filmlerinin farklı çıkış hızlarına ait raman modları Şekil 3.3 ile verilirken, 600°C’de 5 dk. ısıtılma işlemine maruz kalan CIGT filmlerinin Raman modları ise Şekil 3.4’te verildi. Ayrıca, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’teki Raman spektrumuna ait A₁ modlarının yarı maksimum tam genişlik değerleri Tablo 3.5’te verildi. Bunlara ek olarak, çıkış sürelerine bağlı olarak Şekil 3.3’teki spektrumda görülen teorik değerleri hesaplanan modlar Tablo 3.6’da verilirken, Şekil 3.4’e ait spektrumda görülen ve teorik olarak hesaplanan modlar ise Tablo 3.7’de verildi. Şekil 3.3’e bakıldığında, 0,5°C/s çıkış hızına ait Raman spektrumunda, 106, 129 ve 172 cm⁻¹’de Raman pikleri tespit edildi. Diğer örnekler için spektrumlar incelendiğinde, ana pikin 127-129 cm⁻¹ aralığında değiştiği görüldü. Bu durumun, film yüzey morfolojisinde meydana gelen farklı bölgelerde, film kompozisyonunun (özellikle Ga miktarı) değişiminden kaynaklandığı düşünülmektedir. İleriki bölümlerde tartışılacağı üzere, örnekler için SEM fotoğrafları konu ile ilgili yorumlarımızı destekler niteliktedir.

CIGT filmlerinin bütün modlarına ait frekans değerlerinin Ga katkısından dolayı saf CIT’den daha yüksek olduğu görüldü. CIT ve CGT’ye ait Raman spektrumlarına bakıldığında bu beklenen bir durumdur (B. Başol vd., 2008; Diaz vd., 1995; Fiat vd., 2013; Gremenok vd., 2001; Kushiya, 2014). Literatürde CuInTe₂ ve CuGaTe₂ gibi üçlü bileşikler için birçok Raman analizi olmasına rağmen CuInGaTe₂ gibi dördü bileşikler üzerine çalışmalar sınırlı kalmıştır. Rincon ve arkadaşları CuInTe₂ ve CuGaTe₂ kalkopirit bileşiklerine ait frekansların kaynağının, sıcaklığın bir fonksiyonu olduğunu bildirdiler. Bu yapı, 21 optik ve diğerleri akustik mod olmak üzere 24 titreşim modundan oluşmaktadır. Merkezi dönüşüm bölgesindeki 1A₁+2A₂+3B₁+3B₂+6E gibi 21 optik modun A₂ hariç hepsi raman aktifken B₂ ve E modları infrared aktiftir. Tavlama süresine bakılmaksızın Şekil 3 ve 4’te görüldüğü üzere, düşük çıkış hızlı örneklerde tespit edilen 106, 129 ve 172 cm⁻¹’deki modlar sırasıyla B₂², A₁ ve E⁵ veya B₂³’e atfedilir. Burada, 129 cm⁻¹’deki en yüksek yoğunluğa sahip pik, katyon atomları ile tellür atomlarının düzlemsel hareketine bağlanır. Ayrıca 200 cm⁻¹ civarında görülen geniş biçimli fonon frekansları ise E ve B₂ modlarından birinin kombinasyonuna atfedilebilir. Bunların yanı sıra, Şekil 3.3 olarak belirtilen ve 1 dakika ısıtılma işlemi gören filmlerde çıkış süresinin 0,5°C/s’den 1°C/s’ye arttırıldığında ana pikte hafif bir kayma görülürken, 136 cm⁻¹’de ana pikin yanında yeni bir zayıf pikin (shoulder) ortaya çıktığı görüldü. Daha çok Ga bakımından zengin bir faza

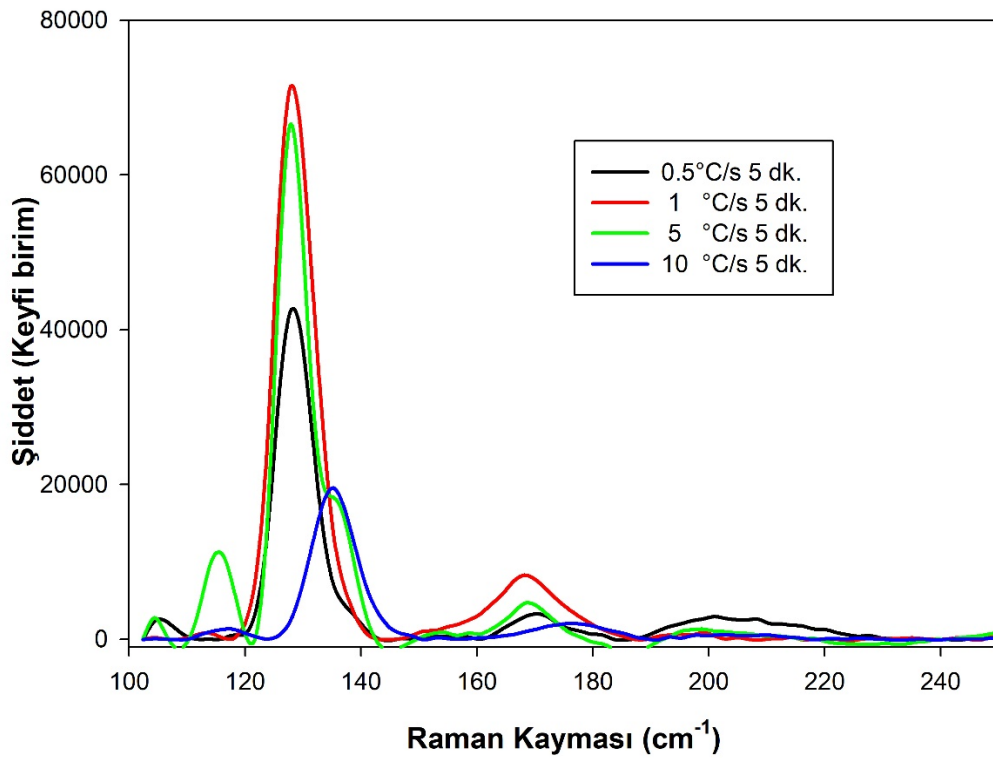
atfedilebilen bu pikin şiddetinin 5°C/s 'lik çıkış hızındaki örnek için daha da yoğunlaşmıştır. Bunun, görülen büyük pikin küçük pikten çok daha zengin olduğu bir faz ayrımı olduğunu söylenebilir. Örneklere ait XRD analiz sonuçlarında da belirtildiği üzere meydana gelen faz ayrımının, filmlerin tabaka boyunca bir dizi Ga bileşiminden oluşabileceğini işaret etmesi ile açıklanabilir. Çıkış süresinin 5°C/s 'ye yükseltilmesiyle ortaya çıkan 116 cm^{-1} 'deki yeni pik ise B_1^2 moduna atfedilir. Ayrıca, yaklaşık 129 cm^{-1} 'deki A_1 modunun diğer örneklere kıyasla en yüksek şiddete sahip olması, CIGT yapısındaki atomik düzenin artmasına bağlı olarak kristalleşmenin en üst seviyede olduğunu işaret etmektedir. 1 ve 5°C/s çıkış hızlarında ortaya çıkan faz ayrışması 10°C/s çıkış süresinde tamamen belirginleşmiş ve 129 cm^{-1} 'de bulunan karakteristik pikin 135 cm^{-1} 'e kayması ile bu fazın CIGT'den CGT'ye tamamen değiştiğini göstermektedir. Ortaya çıkan faz dönüşümü şu şekilde açıklanabilir; Lazer penetrasyon uzunluğuna bağlı olarak Raman algılama derinliği 100 ila 200 nm arasındadır. Buna karşılık CIGT tabakalarının kalınlığının yaklaşık 1500 nm olduğu belirtilmelidir. Bu nedenle, Raman verileri yüzeysel bölgeler hakkında bilgi vermek olarak tanımlanabilir. Ayrıca, SEM verilerinde de göreceğimiz gibi, bazı filmlerin düzgün bir morfolojiye sahip olmaması filmlerin daha ince kısımlarında, tabakanın geri kontak görevi gören Mo tabakasının yakın kısımlarını açığa çıkarır. Daha önce belirtildiği gibi, iki aşamalı büyütülmüş CIGT katmanındaki Ga 'un, Mo geri kontak bölgesine birikmesi o bölgede artan Ga içeriğine neden olmaktadır. Piklerin büyük açılara doğru kayması ince kesimlerde görülen Ga birikmesine atfedilebilir (Atasoy vd., 2018; Atasoy vd., 2015). Bu nedenle, bu aynı zamanda Raman spektrumlarında gözlenen tepe/omuz pozisyonlarını da etkileyebilir. Bu yüzden de A_1 modlarına ait pik pozisyonlarının sistematik olarak değişmediği görülmektedir.



Şekil 3.3. Farklı çıkış hızlarına ve 1 dk. ısıl işlem süresine ait Raman spektrumu.

Şekil 3.4 ile verilen 5 dakika ısıl işlem görmüş örneklerin Raman spektrumları incelendiğinde, çıkış hızlarının artmasıyla beraber Şekil 3.3'te görülen ana pik pozisyonundaki kayma düzensizliğinin kısmen düzelmeye eğilimi gösterdiği belirlendi. Şekil 3.3'te, 10°C/s çıkış hızındaki numune hariç hemen hemen değişmeyen pik şiddetinin, 1°C/s çıkış süresinde maksimum değerine ulaştığı ve daha sonra azalmaya başlayarak 10°C/s 'de ise en düşük seviyesine indiği görüldü. Ayrıca, 1 dakika ısıl işleme maruz kalan numunelerdeki faz ayrışması 1°C/s çıkış hızında oluşmaya başlarken 5 dakika ısıl işlem gören numunelerde 5°C/s çıkış hızında ana pikin hemen sağında küçük bir shoulder olarak ortaya çıkmaktadır. Dahası, 1 dakika ısıl işleme maruz kalan numunelere ait Raman analizlerinde görüldüğü gibi (Şekil 3.3), 172 cm⁻¹ konumunda bulunan piklerin şiddeti 5 dakika ısıl işleme maruz kalan numunelerin (Şekil 3.4) spektrumunda artma göstermektedir. Bunun yanında Şekil 3.3'te 200 cm⁻¹ konumunda bulunan pik şiddetlerinin ise Şekil 3.4'teki piklerden daha şiddetli olduğu görülmektedir. Wolfram Witte ve arkadaşlarının, değişen Cu katkılı CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ soğurma katmanlarını, sıralı eş buharlaştırma yöntemi kullanarak Mo kaplı adi cam üzerine büyüttükleri bir çalışmada CIGS filmlerini Raman spektroskopisi ile detaylı bir şekilde karakterize ettiler. Polikristal

ince filmlerin Raman spektrum analizlerine göre, Cu içeriğinin artmasıyla CIGS A₁ modu frekansında bir azalma olduğunu söylediler. Ayrıca FWHM değerlerinin azalmasını, azalan Cu kusurlarına ve artan gelişmiş kristalliye atfettiler. Tablo 3.5'e bakıldığında Raman spektrumları için hesaplanan FWHM değerlerinde de XRD için hesaplanan FWHM değerlerini destekleyen sonuçlar elde edildi. Ancak, yine de 5 dk. ısıtılma işlemi uygulanan numunelere ait Raman FWHM değerlerine bakıldığında, 5°C/s çıkış hızına ait numunelerin daha iyi kristalleşme özelliği gösterdiğini destekler sonuçlar elde edildi.



Şekil 3.4. Farklı çıkış hızlarına ve 5 dk. ısıtılma süresine ait Raman spektrumu.

Tablo 3.5. Farklı çıkış hızları ve ısıtılma sürelerine ait Raman Piklerinin FWHM değerleri.

Çıkış Hızları (°C/s)	FWHM (1 dk.)	FWHM (5 dk.)
0,5	7,0	7,7
1	9,3	7,8
5	7,8	6,4
10	8,8	9,3

Tablo 3.6 ve Tablo 3.7’de raporlanan hesaplamaların sonuçlarına değinilirken, Keating modelinin basitleştirilmiş bir versiyonu Neumann tarafından, kalkopirit yapı içindeki titreşim frekanslarının esas olarak en yakın komşu atomlar arasındaki bağ gerilme kuvvetleri ile bağlantılı olduğu yaklaşımı temelinde önerilmiştir (Neumann, 1985). Bu modele göre A_1 modunun frekanları,

$$\nu = [2(\alpha_A + \alpha_B) / M_{Te}]^{1/2} \quad (12)$$

denklemleri ile hesaplandı. Burada M_{Te} , kalkopirit yapılarının Raman spektrumunda gözlemlenen en güçlü pik olan Tellür ‘un kütlesidir. α_A ve α_B en yakın komşu atomlar arasındaki etkileşime bağlı bağ gerdirme kuvvet sabitleri olarak tanımlanan Katyon-Te bağ gerdirme kuvvetleridir ve bu kuvvetler Xu-Chuan-Ming ve arkadaşları tarafından detaylı olarak verildi (Chuan-Ming vd., 2007). B ve E modları, Tetra Atomic Linear Chain (TALC) formülasyonu adı verilen;

$$\begin{aligned} \alpha_{III-Te} &= (A_{III-Te}) * (R_{III-Te}^{-3.01}) \\ &= [\{(1-x)A_{In-Te}(CuInTe_2) + xA_{Ga-Te}(CuGaTe_2)\} \\ &\quad * \{(1-x)R_{In-Te} + xR_{Ga-Te}\}^{-3.01}] - bx(1-x) \end{aligned} \quad (13)$$

denklemleri kullanılarak hesaplandı. Burada, A_{In-Te} ve A_{Ga-Te} sabitlerinin ve R_{In-Te} ve R_{Ga-Te} kovalent bağ uzunluklarının literatür değerleri kullanıldı. α_{Cu-Te} ve α_{III-Te} en yakın komşu atomlar arasındaki etkileşime bağlı bağ gerdirme kuvvet sabitlerinden (Denklemler 4’teki α_A , α_{Cu-Te} ve α_B , α_{III-Te}) α_{Cu-Te} literatürden alındı. α_{III-Te} ise yukarıdaki denklemde hesaplanarak yerine yazıldı. Denklemde görülen b düzeltme parametresi olup 90 alındı. Tablo 3.6 ve Tablo 3.7’de görülen ve hesaplanan verilerin sonucu, Şekil 3.3 ve Şekil 3.4’te gösterilen verilerle genel bir uyum içindedir. Her bir örneğimiz için ölçülen Raman spektrumundaki zirvelerin, beklenen CIT, CGT ve CIGT pik pozisyonları ile aynı hizaya geldiği desenler görüldü. Sabit bir Ga/(Ga+In) atomik oranına sahip tek bir CIGT bileşimi ile açıkça hizalanan tek bir pik göremiyoruz. Daha önce de belirtildiği gibi, bu iki olgunun bir sonucudur; Mo kontağına yakın filmlerin yüksek Ga zengini kısımlarını açığa çıkarabilen tabakalar ve stokiyoetriadaki düzensiz Ga dağılımı.

Tablo 3.6. Farklı çıkış hızları ve 1 dk. bekleme süresine ait Raman spektrumundaki görülen ve hesaplanan değerlerin literatür ile karşılaştırılması.

0,5°C/s		1°C/s		5°C/s		10°C/s		CIT	CGT
Gör.	Hesp.	Gör.	Hesp.	Gör.	Hesp.	Gör.	Hesp.	Ref.	Ref.
106	-	104	-	104	-	104	-	106 ^a [B_2^2]	-
116	122	116	122,06	116	122,05	117	122,06	116 ^a [B_1^2]	117 ^c , 122 ^b [A_2]
129	130,40	127	131,40	129	129,24	-	128,69	125 ^a [A_1]	-
-	-	138	-	135	-	135	-	-	136 ^b , 138 ^c [A_1]
-	-	168	-	168	-	-	-	162 ^a [E_1^4]	-
171	-	172	-	181	-	176	-	170 ^a [E_1^5], [B_2^3]	173 ^b , 185 ^b [B_2 - E]
200	199- 211	202	199- 211	202	199- 211	202	198- 211	192 ^a [E_1^6]	205 ^b [B_2 - E]

Tablo 3.7. Farklı çıkış hızları ve 5 dk. bekleme süresine ait Raman spektrumundaki görülen ve hesaplanan değerlerin literatür ile karşılaştırılması.

0,5°C/s		1°C/s		5°C/s		10°C/s		CIT	CGT
Gör.	Hesp.	Gör.	Hesp.	Gör.	Hesp.	Gör.	Hesp.	Ref.	Ref.
106	-	104	-	104	-	104	-	106 ^a [B_2^2]	-
117	122	114	122,06	116	122,05	117	122,06	116 ^a [B_1^2]	117 ^c , 122 ^b [A_2]
128	130,40	127	131,40	129	129,24	-	128,69	125 ^a [A_1]	-
-	-	-	-	135	-	135	-	-	136 ^b , 138 ^c [A_1]
-	-	168	-	168	-	-	-	162 ^a [E_1^4]	-
170	-	-	-	-	-	177	-	170 ^a [E_1^5], [B_2^3]	173 ^b , 185 ^b [B_2 - E]
200	199- 211	202	199- 211	202	199- 211	202	198- 211	192 ^a [E_1^6]	205 ^b [B_2 - E]

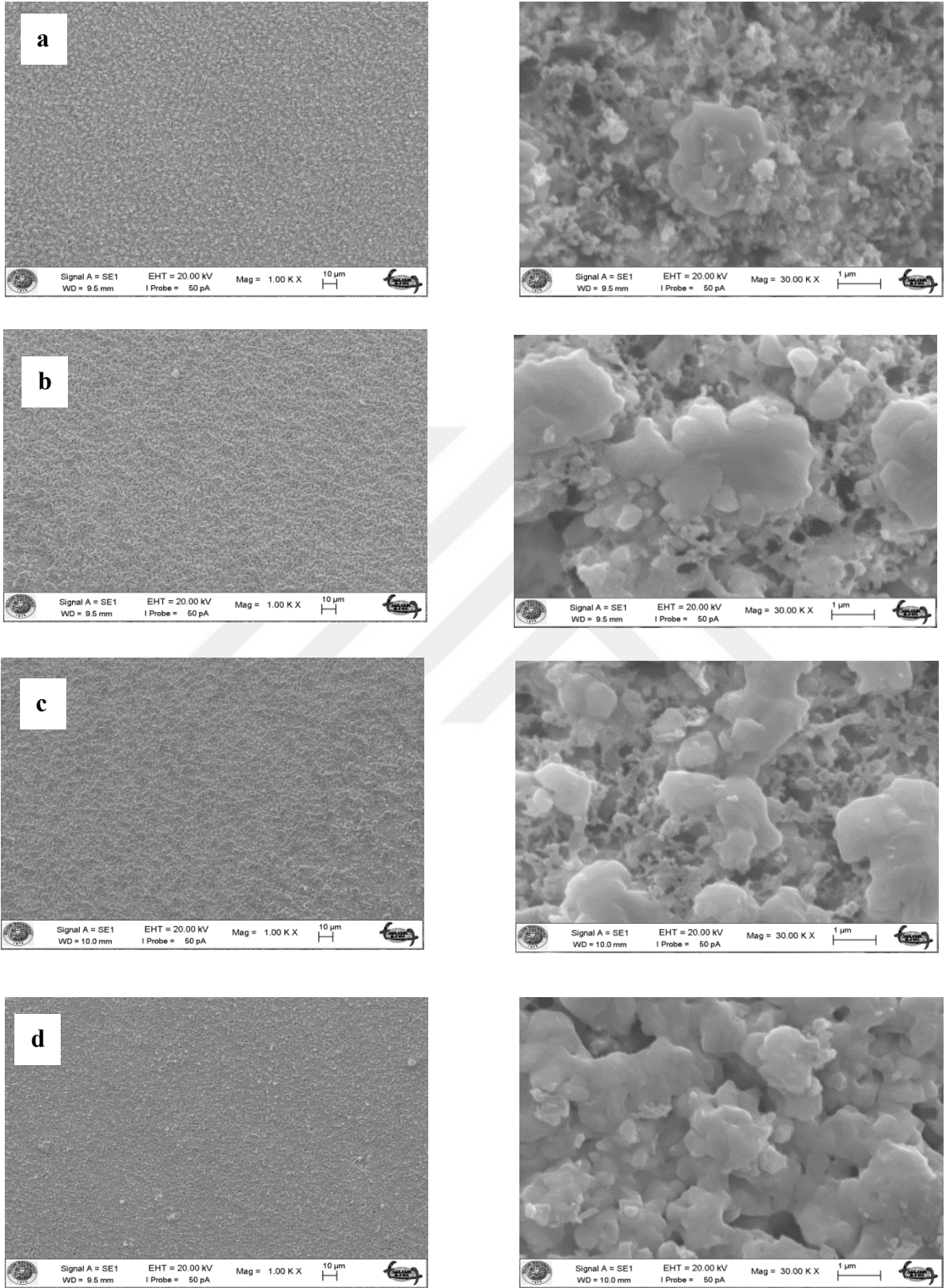
Ref. a (Rincón vd., 2000)

Ref. b (Kesari vd., 2016)

Ref. c (Rincón vd., 2001)

3.3. Cu(In,Ga)(Te)₂ İnce Filmlerinin SEM ve EDS Analizleri

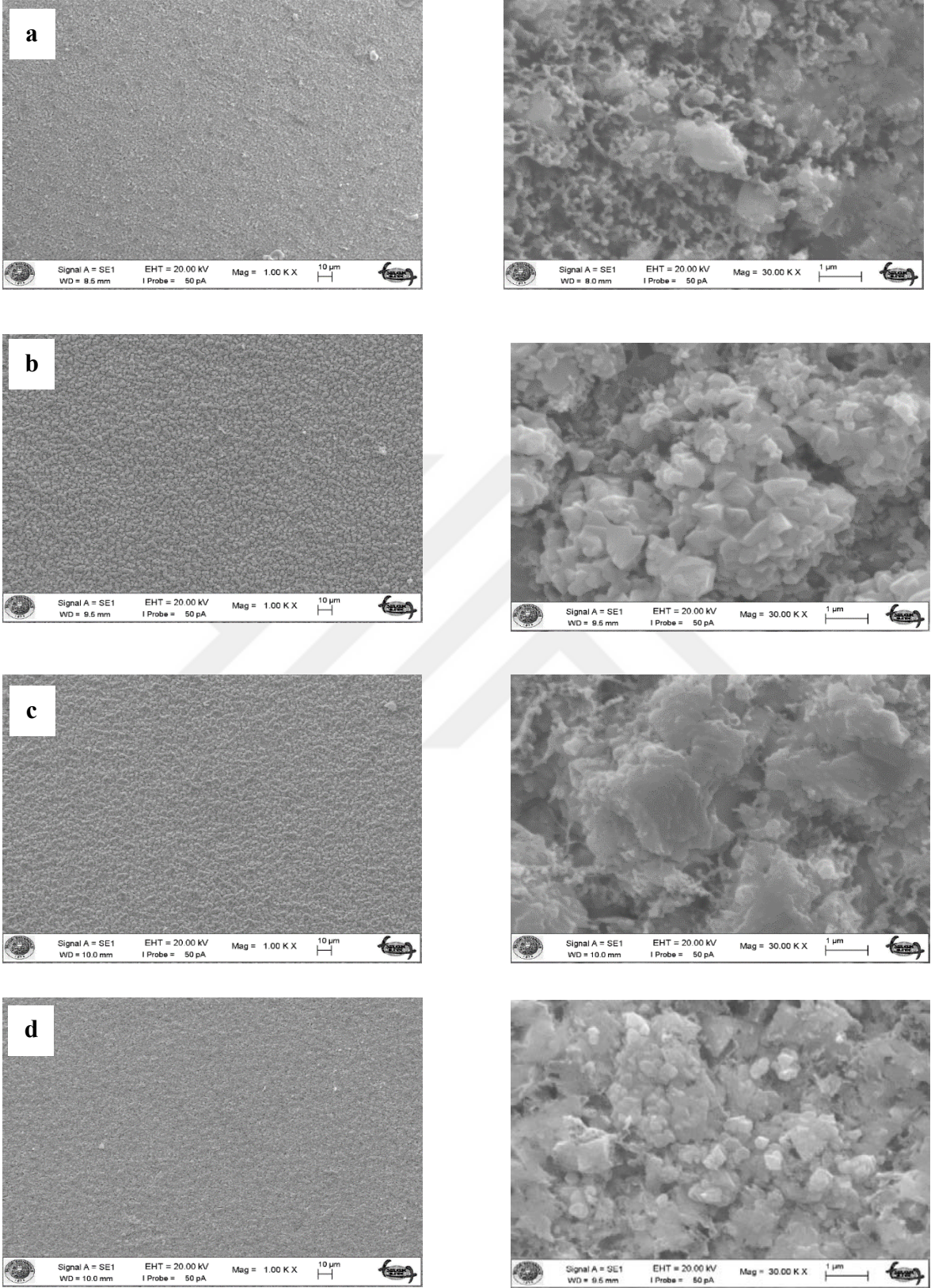
Sırasıyla 0,5°C/s, 1°C/s, 5°C/s ve 10°C/s çıkış hızlarında Mo kaplanmış çelik altlıklar üzerinde, Cu/In/Ga/Te katmanlarının 600°C'de 1 dk. ve 5 dk. ısıtılma işlemi uygulanan örnekler için SEM yüzey görüntüleri farklı büyütme oranlarında Şekil 3.5 (a, b, c, d) ve Şekil 3.6 (a, b, c, d)'de verildi. Şekil 3.5'te, düşük büyütme oranlarında, film yüzeyinin yoğun ve homojen bir şekilde kaplandığı çıkış hızına bağlı olmaksızın (ramping time) görülmektedir. Bu büyütme oranı için, çıkış hızının örneklerin yüzey morfolojisi üzerine etkisinin olmadığı söylenilebilir. Hâlbuki daha yüksek büyütme oranlarında çıkış hızının örneklerin yüzey morfolojisi ve mikro yapısı üzerinde önemli bir etkiye sahip olduğu net bir şekilde görülmektedir. Yüzey fotoğrafları incelendiğinde, küçük tanelerden oluşan gözenekli bir alt tabaka üzerine, süreksiz bir dağılım gösteren büyük taneli bir üst katmanın oluşturduğu ikili bir yapı tespit edildi. Düşük 0,5°C/s çıkış hızında, örneklerin diğerlerine kıyasla daha homojen bir yapıda büyüdüğü görülmektedir. Ancak, nadirde olsa tanelerin birleşerek oluşturduğu büyük taneli bölgelere rastlandığı görülmektedir. Çıkış hızının 1 ve 5°C/s olduğu örneklerde yüzey üzerinde büyük taneli üst katmanların oransal olarak arttığı dikkati çekmektedir. Çıkış hızının artmasıyla birlikte (10°C/s), örneklerin yüzey morfolojisinin tamamen değişerek fusing yapıya dönüştüğü ve tane dağılımının diğer çıkış hızlarında büyütülen örneklerle kıyasla homojenleştiği görülmektedir. CuInGaTe₂ örneklerin yüzey morfolojisindeki değişimler, XRD verileri ile SEM mikro fotoğrafları karşılaştırılarak açıklanabilir. 0,5, 1 ve 5°C/s çıkış hızlarında büyütülen filmlerin XRD kırınım desenlerinde In₂Te₃ fazlarının oluştuğu görüldü. Halbuki, 10°C/s çıkış hızı ile ısıtılan örneklerde bu fazın tamamen kayıp olduğu görüldü. Bu fazın varlığı CuInGaTe₂ örneklerin yüzey morfolojisindeki değişimlere neden olabileceği düşünüldü.



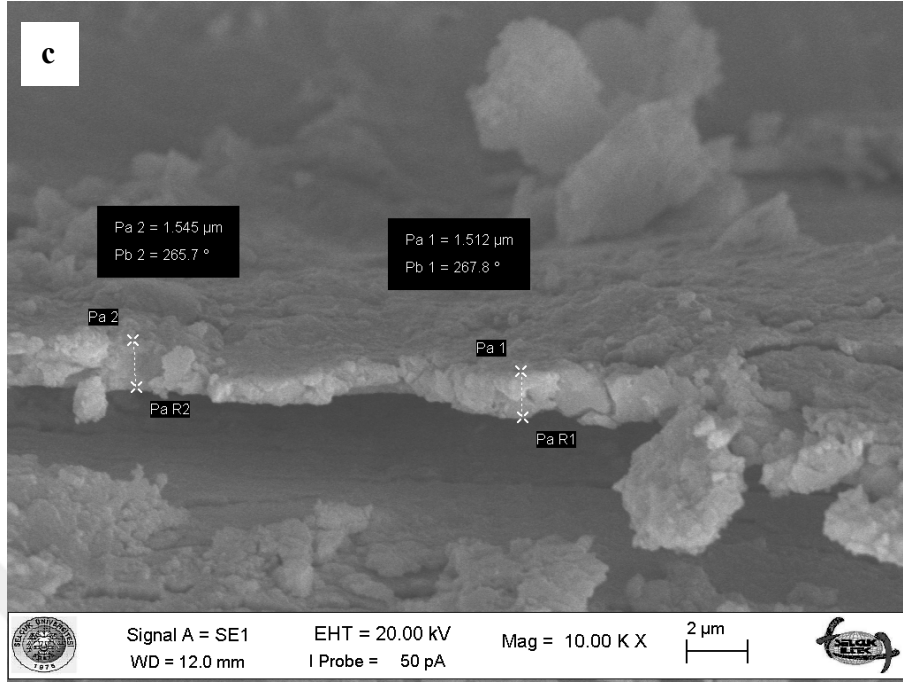
Şekil 3.5 a) 0,5°C/s, b) 1°C/s, c) 5°C/s ve d) 10°C/s çıkış hızlarında Mo kaplanmış çelik altlıklar üzerinde, Cu/In/Ga/Te katmanlarının 600°C'de 1dk. ısıl işlem uygulanan örneklerle ait SEM yüzey görüntüleri.

Şekil 3.6 a) $0,5^{\circ}\text{C/s}$, b) 1°C/s , c) 5°C/s ve d) 10°C/s çıkış hızlarında Mo kaplanmış çelik altlıklar üzerinde, Cu/In/Ga/Te katmanlarının 600°C 'de 5 dk. ısıtım işlemi uygulanan örnekler için SEM yüzey görüntüleri; morfolojideki farklılığı vurgulamak üzere yan yana getirildi. Şekil 3.5'teki gibi küçük büyütme oranlarında, film yüzeyinin yoğun ve homojen bir şekilde kaplandığı çıkış hızına bağlı olarak görülmektedir. Daha büyük görüntülerde görülen daha küçük tanelerden oluşan gözenekli alt tabaka, yüzey pürüzlülüğünün ve tane boyutunun çıkış hızı arttıkça büyüdüğü görülebilir. Aynı örneklerin yan kesit görüntüsü Şekil-7 ve Şekil-8'de verildi. Filmlerin kalınlıklarının yaklaşık olarak 1,5-2 nm civarlarında olduğu görülmektedir.

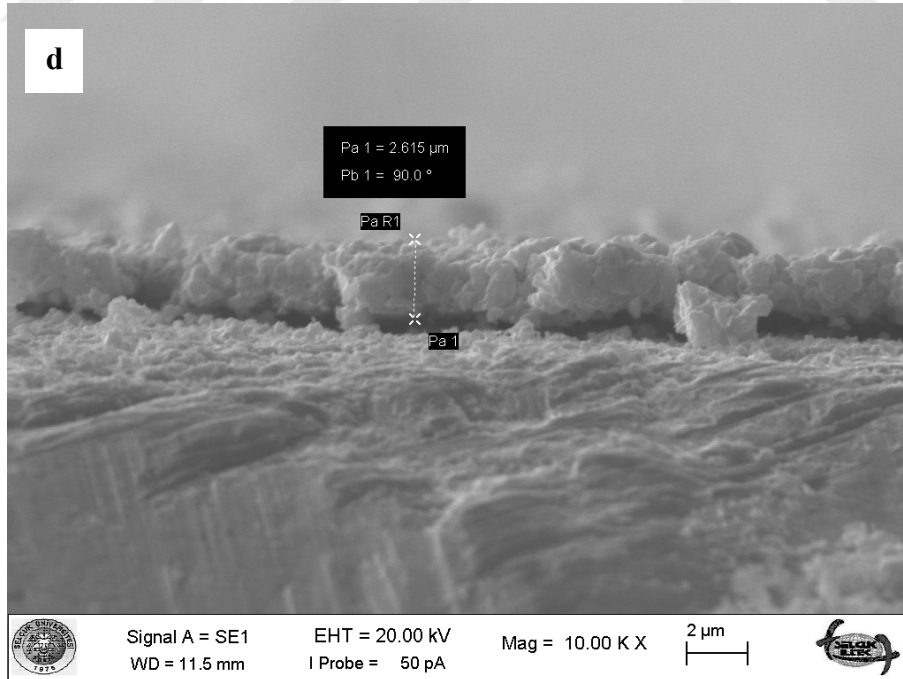




Şekil 3. 6. a) 0,5°C/s, b) 1°C/s, c) 5°C/s ve d) 10°C/s çıkış hızlarında Mo kaplanmış çelik altlıklar üzerinde, Cu/In/Ga/Te katmanlarının 600°C 'de 5 dk. ısıtılma uygulanan örnekler için SEM yüzey görüntüleri.



Şekil 3.7. 5°C/s çıkış hızında 5 dakika ısıl işlem görmüş numuneye (c) ait kesit görüntüsü.



Şekil 3.8. 10 °C/s çıkış hızında 1 dakika ısıl işlem görmüş numuneye (d) ait kesit görüntüsü.

CuInGaTe₂ soğurma katmanını oluşturan, farklı çıkış hızlarıyla 1 dk. ısıtılma maruz bırakılan numunelere ait EDS ölçümleri ile belirlenen elementlerin atomik konsantrasyon değerleri ve bu değerlere bağlı elementel oranları Tablo 3.8 ile verildi. Benzer çıkış hızları kullanılarak ısıtılma süresinin 5 dakikaya çıkarılan örneklerin EDS değerleri arasında önemli bir değişiklik gözlemlenmedi. Örneklerdeki elementlerin atomik dağılım sonuçlarına göre In zengini ve genel olarak Te fakiri olduğu görüldü. EDS ölçümleri hem taneler arasında hem de tane yüzeylerinde alınarak kıyaslandı. Genel olarak, In hariç diğer elementlerin atomik dağılımlarının filmin yüzey morfolojisine bağlı olduğu, ara yerde ve taneler üzerinde önemli derecede değiştiği görüldü. Tablo 3.8’de görüldüğü gibi, taneler arasında tellür elementinin atomik oranının tane üzerine göre daha fazla olduğu tespit edildi. Halbuki Ga dağılımında ise tam tersi bir durum görülmektedir.

Tablo 3.8. Farklı çıkış hızlarıyla 1 dk. ısıtılma görmüş numunelere ait EDS değerleri

	0,5 °C/s		1 °C/s		5 °C/s		10 °C/s	
	Taneler Üzeri	Taneler Arası	Taneler Üzeri	Taneler Arası	Taneler Üzeri	Taneler Arası	Taneler Üzeri	Taneler Arası
Bakır (Cu)	23,8	19,30	21,5	26,5	23,2	25,3	25	21,4
İndiyum (In)	23,2	23,3	24,8	23,1	25,1	24,3	24,5	22,8
Galyum (Ga)	5,4	18,5	10	8,6	2,3	9,8	2,9	16,9
Tellür (Te)	47,6	38,9	43,8	41,7	49,3	40,7	47,6	38,8
CGI	0,83	0,46	0,62	0,84	0,85	0,74	0,91	0,54
GGI	0,19	0,44	0,29	0,27	0,08	0,29	0,11	0,30
T-CGI	0,91	0,64	0,78	0,72	0,97	0,69	0,91	0,64

4. SONUÇLAR

Cu(In,Ga)Te₂ (CIGT) ince filmleri, Mo-kaplı 304 paslanmaz çelik esnek folyo altlıklar üzerine kaplanan (Cu,In,Ga)/NaF/Te katmanlarının hızlı tavlama ile yüksek sıcaklıkta reaksiyona maruz bırakıldığı iki aşamalı bir yöntem kullanıldı. İki aşamalı yöntemin ilk adımında; Cu, In ve Ga elementleri elektro-depolama yöntemi kullanılarak Mo kaplı esnek altlık üzerine büyütüldü. Kaplanan birincil katmanlar üzerine, Bölüm 1.5 'de bahsedilen iyileştirici özelliklerinden dolayı NaF bileşiği ve soğurma katmanının dördüncü bileşiği olan Te katmanı elektron demeti sistemi kullanılarak aynı vakum altında buharlaştırıldı. Isıl işlem parametrelerinin soğurma katmanı üzerindeki etkilerini incelemek üzere, numuneler, hızlı tavlama yöntemi kullanılarak 0,5°C/s-10°C/s aralığında değişen farklı çıkış hızlarıyla 600°C'de, 1 ve 5 dk. ısıl işleme maruz bırakıldı. Elde edilen bileşik tabakalarına ait ayrıntılı XRD analizi sonucunda, 0,5-5°C/s aralığındaki çıkış hızlarında, InTe 'a ait ikincil bir fazın ortaya çıktığı görüldü. Bunun aksine, 10°C/s çıkış hızına sahip numunelerde ise bu faza ait herhangi bir bulguya rastlanmadı. Ayrıca 5 dakika ısıl işlem süresine ait numunelerin XRD analizlerinde InTe fazına ait piklerin oluşmadığı kaydedildi. Yapısal özelliklerinin daha da ayrıntılı anlaşılabilmesi için yapılan Raman ölçümlerine göre, örneklerin, Ga/(Ga+In) bileşim oranına sahip tek bir bileşikten/fazdan meydana gelmediği; Ga oranının azalması sonucu CIT bileşiği için 127 cm⁻¹, artması durumunda CIGT bileşiği için 129 cm⁻¹ ve CGT bileşiği için 135 cm⁻¹ civarlarında pik konumlarında kayma olduğu sonucuna varıldı. Daha ziyade, film yapılarının In zengini veya Ga zengini bileşimlere sahip olduğu gözlemlendi. Ayrıca, SEM fotoğrafları incelendiğinde, filmlerin daha küçük tanecikli alt katman üzerinde büyük taneli üst katman bölgesine sahip olduğu görüldü. Yapılan analizler sonucunda, filmlerin çıkış hızının ve ısıl işlem süresinin artmasıyla beraber filmlerin kristalleşme özelliklerinin iyileştiği görüldü. Bunlara ek olarak taneler üzeri ve taneler arasında alınan EDS ölçümlerinde, büyük taneli yapıların In-zengini olduğu ve küçük tanecikli ara yer bölgesinin ise Ga elementinin Mo katmanına doğru artan konsantrasyonundan dolayı Ga-zengini olduğu sonucuna varıldı.

5. ÖNERİLER

Mo/CuInSe₂/CdS güneş pillerinde soğurma katmanı olarak kullanılan CuInSe₂ yarıiletken ince filmlerinin güneşten gelen fotonları maksimum verim ile enerjiye dönüştürmek için sahip olduğu yasak enerji aralığı (0,95 eV) optimum bant aralığından (1,45 eV) küçüktür. Bu yüzden, bu yapıdaki In elementi yerine Ga elementi katkı yapılarak bant aralığı artırılmaktadır. Günümüzde güneş pilleri için ideal soğurma katmanı [Ga/Ga+In] atomik oran değeri 0,3 ayarlanarak, CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂ yarıiletken ince filmlerinin bant aralığı 1,15 eV'a kadar yükseltilmektedir. Bu değer artırılır ise Ga₂Se₃, GaSe gibi istenmeyen fazlar oluşarak pilin verimini kötüleştirmektedir. Literatürde CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂ yarıiletken bileşiklerin yapısal özelliklerinin incelenmesi sonucu, Ga elementinin CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Se₂ malzemesi içerisinde homojen dağılmadığı Mo geri kontak tarafına toplandığı kaydedilmektedir. Ayrıca, bu dağılımın hem tane büyüklüğü hem de malzemenin iletkenlik tipini etkilediği görülmektedir. Bundan dolayı, bu çalışmada periyodik cetveldeki Selenyum elementi yerine Te katkı yapılırsa Ga dağılımı üzerine etkisini araştırmayı hedefledik. Farklı çıkış hızları ve ısı işlem süreleriyle örneklerin büyüme rejimleri araştırıldı. Örnekler XRD, SEM, Raman ve EDS ölçümleri yapılarak detaylı analizler yapıldı. Örnekleri oluşturan elementlerin özellikle Ga'un film boyunca dağılımını SIMS (Derinlikle Elementer Dağılım) ölçümleri alınarak yapılabilir ise filmlerin detaylı kalınlıkla element dağılımları belirlenebilir. Ayrıca, Mo/CuIn_{0,7}Ga_{0,3}Te₂/CdS/Al-doped ZnO/ZnO yapıları elde edilerek güneş pili verim hesaplamaları yapılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abou-Ras, D., Schmidt, S. S., Caballero, R., Unold, T., Schock, H. W., Koch, C. T., Schaffer, B., Schaffer, M., Choi, P. P. ve Cojocaru-Mirédin, O., 2012. Confined and chemically flexible grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors, Advanced Energy Materials, 2,8, 992-998.
- Ajder, A., 2011. Fotovoltaik güneş enerjisi sistemleri için optimum eğim açısının hesaplanması, Yüksek Lisans Tezi, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Aksu, S. ve Pinarbasi, M., 2011. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE, Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films: 000310-000314.
- Aksu, S., Wang, J. ve Basol, B. M., 2009a. Efficient gallium thin film electroplating methods and chemistries.
- Aksu, S., Wang, J. ve Basol, B. M., 2009b. Electrodeposition of In–Se and Ga–Se thin films for preparation of CIGS solar cells, Electrochemical and Solid-State Letters, 12,5, D33-D35.
- AL, E. B., 2010. Fotovoltaik Pillerin Yapısı ve Akım İletim Mekanizması, Yüksek Lisans Semineri, Fırat Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik Anabilim Dalı, Elazığ.
- Albani, J. R., 2011. Structure and dynamics of macromolecules: absorption and fluorescence studies, Elsevier.
- Alonso, M., Wakita, K., Pascual, J., Garriga, M. ve Yamamoto, N., 2001. Optical functions and electronic structure of CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInS₂, and CuGaS₂, Physical Review B, 63,7, 075203.
- Ananthan, M., Mohanty, B. C. ve Kasiviswanathan, S., 2009. Micro-Raman spectroscopy studies of bulk and thin films of CuInTe₂, Semiconductor Science and Technology, 24,7, 075019.
- Atasoy, Y., 2018. Tellür katkılı Cu(In,Ga)Se₂ ince filmlerinin üretimi ve bazı yapısal, optik ve elektrik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Trabzon.
- Atasoy, Y., Başol, B., Olğar, M., Tomakin, M. ve Bacaksız, E., 2018. Cu(In, Ga)(Se, Te)₂ films formed on metal foil substrates by a two-stage process employing electrodeposition and evaporation, Thin Solid Films, 649, 30-37.

- Atasoy, Y., Başol, B., Polat, I., Tomakin, M., Parlak, M. ve Bacaksız, E., 2015. Cu(In, Ga)(Se, Te)₂ pentenary thin films formed by reaction of precursor layers, Thin Solid Films, 592, 189-194.
- Atroshchenko, L., Gal'chinetskij, L. ve Koshkin, V., 1972. Phase diagrams of the B₃C₆-Cu systems and physical properties of the alloys, Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Neorganicheskie Materialy, 8,4, 685-687.
- Aykal, F. D., Gümüş, B. ve Akça, Y. B. Ö., 2009. Sürdürülebilirlik kapsamında yenilenebilir ve etkin enerji kullanımının yapılarda uygulanması, V. Yenilenebilir Enerji Kaynakları Sempozyumu YEKSEM, 9, 19-22.
- Basol, B., Kapur, V., Norsworthy, G., Halani, A., Leidholm, C. ve Roe, R., 1998. Efficient CuInSe₂ solar cells fabricated by a novel ink coating approach, Electrochemical and solid-state letters, 1,6, 252-254.
- Basol, B. M., Ashjaee, J., Young, D. ve Talieh, H., 2011. Roll-to-roll manufacturing of flexible thin film photovoltaic modules.
- Basol, B. M., Kapur, V. K. ve Matson, R. J., 1991. Photovoltaic Specialists Conference, 1991., Conference Record of the Twenty Second IEEE, Control of CuInSe₂/film quality by substrate surface modifications in a two-stage process: 1179-1184.
- Başol, B., Pinarbasi, M., Aksu, S., Wang, J., Matus, Y., Johnson, T., Han, Y., Narasimhan, M. ve Metin, B., 2008. Electroplating based CIGS technology for Roll-to-Roll Manufacturing.
- Başol, B. M., Kapur, V. K., Halani, A., Leidholm, C. R., Sharp, J., Sites, J. R., Swartzlander, A., Matson, R. ve Ullal, H., 1996. Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells prepared by selenization of metallic precursors, Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 14,4, 2251-2256.
- Bhowmick, S., 2017. Investigation of Pyroelectric Effect Generated by Lithium Niobate Crystals Induced By Integrated Microheaters.
- Boustani, M., El Assali, K., Bekkay, T. ve Khiara, A., 1997. Structural and optical properties of CuInTe₂ films prepared by thermal vacuum evaporation from a single source, Solar energy materials and solar cells, 45,4, 369-376.
- Brodowski, S., Amelung, W., Haumaier, L., Abetz, C., and Zech, W., 2005. Morphological and chemical properties of black carbon in physical soil fractions as revealed by scanning electron microscopy and energy-dispersive X-ray spectroscopy. Geoderma, 128,1-2, 116-129.
- Caballero, R., Kaufmann, C. A., Eisenbarth, T., Unold, T., Schorr, S., Hesse, R., Klenk, R. ve Schock, H. W., 2009. The effect of NaF precursors on low temperature growth

- of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates, physica status solidi (a), 206,5, 1049-1053.
- Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., Kranz, L., Keller, D., Gretener, C. ve Hagedorfer, H., 2013. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se₂ thin films for high-efficiency solar cells, Nature materials, 12,12, 1107.
- Chuan-Ming, X., Yun, S., Feng-Yan, L., Li, Z., Yu-Ming, X., Qing, H. ve Hong-Tu, L., 2007. Composition-induced structural modifications in the quaternary CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films: bond properties versus Ga content, Chinese Physics, 16,3, 788.
- Clarke, A., Eberhardt, C. N. ve Eberhardt, C., 2002. Microscopy techniques for materials science, Woodhead Publishing.
- Çukurçayır, M. A. ve Sağır, H., 2008. Enerji sorunu, çevre ve alternatif enerji kaynakları, Selçuk Üniversitesi Sosyal Bilimler Enstitüsü Dergisi, 20, 257-278.
- Diaz, R., Merino, J., Rueda, F. ve Leon, M., 1995. Characterization of quaternary CuGa_{1-x}In_xTe₂ thin films deposited by thermal evaporation, Journal of Physics D: Applied Physics, 28,6, 1162.
- Egerton, R. F., 2005. Physical principles of electron microscopy, Springer.
- El Assali, K., Boustani, M., Bekkay, T., Khiara, A., Outzourhit, A. ve Ameziane, E., 1999. Initial results of CdS/CuInTe₂ heterojunction formed by flash evaporation, Solar energy materials and solar cells, 59,4, 349-353.
- Fiat, S., Koralli, P., Bacaksiz, E., Giannakopoulos, K., Kompitsas, M., Manolakos, D. ve Çankaya, G., 2013. The influence of stoichiometry and annealing temperature on the properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ and CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Te₂ thin films, Thin Solid Films, 545, 64-70.
- Gaburici, D., Lazarescu, M., Manea, A. ve Sandu, V., 2000. Rapid Synthesis of Polycrystalline CuGa_{1-x}In_xTe₂ Compounds, Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography, 35,3, 265-270.
- Gardiner, D. J., 1989. Practical Raman Spectroscopy, Introduction to Raman scattering, Springer, 1-12.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C., 2017. Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis. Springer.
- Gombia, E., Leccabue, F., Pelosi, C. ve Seuret, D., 1983. Vapor growth, thermodynamical study and characterization of CuInTe₂ and CuGaTe₂ single crystals, Journal of Crystal Growth, 65,1-3, 391-396.
- Gremenok, V., Martin, R., Bodnar, I., Yakushev, M., Schmitz, W., Bente, K., Martil, I., Martinez, F., Zaretskaya, E. ve Victorov, I., 2001. Characterization of

- polycrystalline Cu(In, Ga)Te₂ thin films prepared by pulsed laser deposition, Thin Solid Films, 394,1-2, 23-28.
- Guenoun, K., Djessas, K. ve Massé, G., 1998. Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe₂ depositions, Journal of applied physics, 84,1, 589-595.
- Hakan, K., 2009. Yenilenebilir Enerji Kaynakları: Dünya Piyasalarındaki Son Gelişmeler Ve Politikalar, Erciyes Üniversitesi İktisadi ve İdari Bilimler Fakültesi Dergisi,33, 207-223.
- Hansen, M., 1958. Constitution of Binary Alloys; Ition, Prepared with the Cooperation of Kurt Anderko: Metallurgy and Metallurgical Engineering Series, McGraw-Hill.
- Herberholz, R. ve Carter, M., 1996. Investigation of the chalcogen interdiffusion in CuIn(TeSe)₂ thin films, Solar energy materials and solar cells, 44,4, 357-366.
- Hönle, W., Kühn, G. ve Boehnke, U. C., 1988. Crystal structures of two quenched CuInSe phases, Crystal Research and Technology, 23,10-11, 1347-1354.
- Ishizaki, T., Saito, N. ve Fuwa, A., 2004. Electrodeposition of CuInTe₂ film from an acidic solution, Surface and Coatings Technology, 182,2-3, 156-160.
- Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W. ve Powalla, M., 2016. Effects of heavy alkali elements in Cu(In, Ga)Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%, physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters, 10,8, 583-586.
- Karaca, A., 2018. Germanyum Tek Kristal Optik Pencere Üzerine Yansıma Önleyici İnce Film Geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 40-41.
- Karg, F., Probst, V., Harms, H., Rimmasch, J., Riedl, W., Kotschy, J., Holt, J., Treichler, R., Eibl, O. ve Mitwalsky, A., 1993. Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Third IEEE 1993, Novel rapid-thermal-processing for CIS thin-film solar cells: 441-446.
- Kasten, F. ve Young, A. T., 1989. Revised optical air mass tables and approximation formula, Applied optics, 28,22, 4735-4738.
- Katasani, D., Bhogineni, S. ve Ramanjaneyulu, B., 2012. New Spectrophotometric Methods For The Quantitative Estimation Of Aztreonamin Formulations, Journal of Atoms and Molecules, 2,1, 109.
- Kazmerski, L. L., 2006. Solar photovoltaics R&D at the tipping point: A 2005 technology overview, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 150,2-3, 105-135.
- Kemell, M., Ritala, M. ve Leskelä, M., 2005. Thin film deposition methods for CuInSe₂ solar cells, Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, 30,1, 1-31.

- Kerr, L., Kim, S., Kincal, S., Ider, M., Yoon, S. ve Anderson, T., 2002. Photovoltaic Specialists Conference, 2002. Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE, Rapid thermal processing of CIS precursors: 676-679.
- Kesari, S., Salke, N. P. ve Rao, R., 2016. AIP Conference Proceedings, Raman spectroscopic investigation of CuGaTe₂ at high pressures, 1731, 030012.
- Kessler, F. ve Rudmann, D., 2004. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, Solar Energy, 77,6, 685-695.
- Kitai, A., 2008. Luminescent materials and applications, 25, John Wiley & Sons.
- Köse, S., 1986. Yarıiletken güneş pilleri ve verimlilikleri, Yüksek Lisans Tezi, Anadolu Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir.
- Kushiya, K., 2014. CIS-based thin-film PV technology in solar frontier KK, Solar Energy Materials and Solar Cells, 122, 309-313.
- Kwon, S. H., Park, S. C., Ahn, B. T., Yoon, K. H. ve Song, J., 1998. Effect of CuIn₃Se₅ layer thickness on CuInSe₂ thin films and devices, Solar Energy, 64,1-3, 55-60.
- Lee, D.-Y., Park, S. ve Kim, J., 2011. Structural analysis of CIGS film prepared by chemical spray deposition, Current Applied Physics, 11,1, S88-S92.
- Lewerenz, H.-J. ve Jungblut, H., 1995. Photovoltaik, Dünnschichtsolarzellen, Springer, 155-233.
- Lin, Y.-C., Hsieh, Y.-T., Lai, C.-M. ve Hsu, H.-R., 2016. Impact of Mo barrier layer on the formation of MoSe₂ in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, Journal of Alloys and Compounds, 661, 168-175.
- Liu, W., Mitzi, D. B., Yuan, M., Kellock, A. J., Chey, S. J. ve Gunawan, O., 2009. 12% efficiency CuIn(S₂)₂ photovoltaic device prepared using a hydrazine solution process, Chemistry of Materials, 22,3, 1010-1014.
- Lokhande, C. ve Pawar, S., 1987. Electrodeposition of CuInTe₂ films, Journal of Physics D: Applied Physics, 20,9, 1213.
- Luzhnaya, N., Shejkh-Zamanova, R., Gubskaya, G. ve Eliseev, A., 1977. Investigation of interaction in the Ga₂Te₃-Cu section of ternary Cu-Ga-Te system, Zhurnal Neorganicheskoy Khimii, 22,6, 1656-1659.
- M., Ö., 1998. CuInSe₂ İnce Filminin Üretimi, Yapısal ve Optik Özellikleri.
- Mitzi, D. B., Gunawan, O., Todorov, T. K. ve Barkhouse, D. A. R., 2013. Prospects and performance limitations for Cu-Zn-Sn-S-Se photovoltaic technology, Phil. Trans. R. Soc. A, 371,1996, 20110432.

- Mukhopadhyay, A., 2015. Measurement of Magnetic Hysteresis Loops in Continuous and Patterned Ferromagnetic Nanostructures by Static Magneto-optical Kerr Effect Magnetometer.
- Nadenau, V., Walter, T. ve Schock, H., 1995. Growth of CuInTe₂ polycrystalline thin films, Journal of crystal growth, 146,1-4, 251-255.
- Neumann, H., 1985. Lattice vibrations in A^IB^{III}C₂^{VI} chalcopyrite compounds, Helvetica Physica Acta, 58,2-3, 337-346.
- Oktik, Ş., 2001. Güneş-Elektrik Dönüşümleri Fotovoltaik Güneş Gözeleri ve Güç Sistemleri, Temiz Enerji Vakfı Yayınları, Ankara.
- Ongül, F., 2010. CdZnTe ve CdZnS ince filmlerin hazırlanması ve incelenmesi, YTÜ Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- Orts, J., Diaz, R., Herrasti, P., Rueda, F. ve Fatas, E., 2007. CuInTe₂ and In-rich telluride chalcopyrites thin films obtained by electrodeposition techniques, Solar energy materials and solar cells, 91,7, 621-628.
- Önal, E. ve Yarbay, R. Z., 2010. Türkiye’de yenilenebilir enerji kaynakları potansiyeli ve geleceği.
- Paulson, P., Birkmire, R. ve Shafarman, W., 2003. Optical characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry, Journal of Applied Physics, 94,2, 879-888.
- Ravindra, N. M., Sopori, B., Fiory, A. T., Shet, S., Li, C., Rivero, R. D. ve Agnihotri, V., 2006. 16 th Workshop on Crystalline Silicon Solar Cells and Modules: Materials and Processes, Lamp-based Processing Technologies for Silicon Solar Cell Manufacturing: 160.
- Reddy, M. S., Reddy, K. R., Hussain, O. M. ve Reddy, P., 1997. Investigations on polycrystalline CuGaTe₂ thin films, Thin Solid Films, 292,1-2, 14-19.
- Reimer, L., 2013. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis, 45, Springer.
- Repins, I., Contreras, M., Romero, M., Yan, Y., Metzger, W., Li, J., Johnston, S., Egaas, B., DeHart, C. ve Scharf, J., 2008. Photovoltaic Specialists Conference, PVSC'08. 33rd IEEE 2008, Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers: 1-6.
- Repins, I., Glynn, S., Duenow, J., Coutts, T. J., Metzger, W. K. ve Contreras, M. A., 2009. Thin Film Solar Technology, Required material properties for high-efficiency CIGS modules, 7409: 74090M.
- Rincón, C., Wasim, S. ve Marín, G., 2002. Effect of donor-acceptor defect pairs on the electrical and optical properties of CuIn₃Te₅, Journal of Physics: Condensed Matter, 14,5, 997.

- Rincón, C., Wasim, S., Marín, G., Delgado, J., Sánchez-Pérez, G., Essaleh, L. ve Galibert, J., 2017. Raman spectra of CuGa_3Te_5 ordered-defect compound, physica status solidi (b), 254,9, 1600844.
- Rincón, C., Wasim, S., Marín, G., Hernández, E., Delgado, J. ve Galibert, J., 2000. Raman spectra of CuInTe_2 , CuIn_3Te_5 , and CuIn_5Te_8 ternary compounds, Journal of Applied Physics, 88,6, 3439-3444.
- Rincón, C., Wasim, S., Marín, G., Hernández, E. ve Galibert, J., 2001. Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe_2 , Journal of Physics and Chemistry of Solids, 62,5, 847-855.
- Rincón, C., Wasim, S., Marín, G., Huntzinger, J., Galibert, J. ve Zwick, A., 1999. Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe_2 , Materials Letters, 38,4, 305-307.
- Rincón, C., Wasim, S., Marín, G., Huntzinger, J., Zwick, A. ve Galibert, J., 1999. Raman spectra of the chalcopyrite compound CuInTe_2 , Journal of applied physics, 85,7, 3925-3927.
- Rockett, A., Britt, J., Gillespie, T., Marshall, C., Al Jassim, M., Hasoon, F., Matson, R. ve Basol, B., 2000. Na in selenized $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances, Thin Solid Films, 372,1-2, 212-217.
- Romeo, A., Terheggen, M., Abou-Ras, D., Bätzner, D., Haug, F. J., Kälin, M., Rudmann, D. ve Tiwari, A., 2004. Development of thin-film $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2$ and CdTe solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12,2-3, 93-111.
- Roy, S., Guha, P., Chaudhuri, S. ve Pal, A., 2002. CuInTe_2 thin films synthesized by graphite box annealing of $\text{In}/\text{Cu}/\text{Te}$ stacked elemental layers, Vacuum, 65,1, 27-37.
- Sanad, M., Rashad, M. ve Shenouda, A. Y., 2016. Novel $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ Structures for High Efficiency Photo-electrochemical Solar Cells, Int. J. Electrochem. Sci, 11, 4337-4351.
- Sheikh-Zamanova, R., Gubskaya, G. ve Luzhnaya, N., 1977. Interactions in the Ternary System Cu-Ga-Te , Zh. Neorg. Khim., 22,6, 1660-1665.
- Stolt, L., Hedström, J., Kessler, J., Ruckh, M., Velthaus, K. O. ve Schock, H. W., 1993. $\text{ZnO}/\text{CdS}/\text{CuInSe}_2$ thin-film solar cells with improved performance, Applied Physics Letters, 62,6, 597-599.
- Tercan, M. B., 2000. Günes Pili Karakterizasyon Yöntemleri, Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 129s.
- Tinoco, T., Rincón, C., Quintero, M. ve Pérez, G. S., 1991. Phase diagram and optical energy gaps for $\text{CuIn}_y\text{Ga}_{1-y}\text{Se}_2$ alloys, physica status solidi (a), 124,2, 427-434.

- Tuttle, J., Sites, J., Delahoy, A., Shafarman, W., Baso, B., Fonash, S., Gray, J., Menner, R., Phillips, J. ve Rockett, A., 1995. Characterization and modeling of Cu(In, Ga)(S, Se)₂-based photovoltaic devices: A laboratory and industrial perspective, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 3,2, 89-104.
- URL1, 2018. <http://khosann.com/temiz-enerjiyi-unutun-2040ta-74-oraninda-fosil-yakit-kullanmaya-devam-komur-petrol-dogal-gaz/>. 12.09.2018
- URL2, 2018. <https://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy/solar-energy.html>. 12.09.2018
- URL3,2018.<https://www.didaktik.physik.unimuenchen.de/elektronenbahnen/en/elektronen-beugung/einfuehrung/bragg-an-graphit.php> 11.11.2018
- URL4, 2018. https://www.selcuk.edu.tr/ileri_arge/birim/web/sayfa/ayrinti/5877/tr 24.11.2018
- URL5, 2018. <http://www.veqter.co.uk/residual-stress-measurement/x-ray-diffraction>. 10.10.2018
- URL6, 2018. <https://www.nanophoton.net/raman/raman-spectroscopy.html>. 10.11.2018
- URL7,2018,<http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/ra/c6ra20050h/unauth#!divAbstract>. 13.10.2018
- URL8, 2018. <http://www.yegm.gov.tr/>. 14.10.2018
- URL9, 2018. <http://www.kuark.org/2017/04/taramali-elektron-mikroskobu-sem-eds-analizi/> 10.09.2018
- URL10, 2018. http://www.charfac.umn.edu/instruments/eds_on_sem_primer.pdf. 18.11.2018
- URL11, 2018. <https://www.nts.com/services/testing/electrical/sem-eds-analysis/> 17.10.2018
- URL12,2018.<https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/x-ray-fluorescence/energy-dispersive-x-ray-fluorescence>. 01.12.2018
- URL13, 2018, https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/eds.html. 19.11.2018
- Varınca, K. B. ve Gönüllü, M. T., 2006. Türkiye’de güneş enerjisi potansiyeli ve bu potansiyelin kullanım derecesi, yöntemi ve yaygınlığı üzerine bir araştırma, I. Ulusal Güneş ve Hidrojen Enerjisi Kongresi, Haziran, Eskişehir, Bildiriler Kitabı, 270-275.
- Varol, S. F., Bacaksız, E., Çankaya, G. ve Kompitsas, M. Optical, Structural And Morphological Characterization Of CuIn_{0.7}Ga_{0.3} (Se_{0.6}Te_{0.4})₂ Thin Films Under

Different Annealing Temperatures, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9,2.

- Vasekar, P. S. ve Dhakal, T. P., 2013. Solar Cells-Research and Application Perspectives, Thin film solar cells using earth-abundant materials, InTech.
- Vijayakumar, A., Du, T. ve Sundaram, K. B., 2005. Characterization of copper indium ditelluride/electrolyte interface utilizing electrochemical impedance spectroscopy, Applied surface science, 242,1-2, 168-176.
- Wasim, S., Rincón, C., Delgado, J. ve Marín, G., 2005. Effect of donor–acceptor defect pairs on the crystal structure of In and Ga rich ternary compounds of Cu–In (Ga)–Se (Te) systems, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 66,11, 1990-1993.
- Wasim, S., Rincón, C., Marín, G. ve Delgado, J., 2000. On the band gap anomaly in I–III–VI₂, I–III₃–VI₅, and I–III₅–VI₈ families of Cu ternaries, Applied Physics Letters, 77,1, 94-96.
- Weinhardt, L., Fuchs, O., Peter, A., Umbach, E., Heske, C., Reichardt, J., Bär, M., Lauermann, I., Kötschau, I. ve Grimm, A., 2006, Spectroscopic investigation of the deeply buried Cu(In,Ga)(S,Se)₂/Mo interface in thin-film solar cells, The Journal of chemical physics, 124,7, 074705.
- Wu, H. J. and Dong, Z. J., 2016. Phase diagram of ternary Cu-Ga-Te system and thermoelectric properties of chalcopyrite CuGaTe₂ materials. Acta Materialia, 118, 331-341.
- Young, A. T., 1994. Air mass and refraction, Applied optics, 33,6, 1108-1110.
- Zuckerman, J. J., 2009. Inorganic Reactions and Methods, Cumulative Index, Part 2: Compound Indexes, 1, John Wiley & Sons.

ÖZGEÇMİŞ

1991 yılında Erzurum ilinin Hınıs ilçesine bağlı Şahverdi köyünde dünyaya geldi. İlk ve orta öğrenimini Hınıs'ta tamamladı. 2010-2015 yılları arasında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü lisans programını bitirdi. 2015 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü'nde Yüksek Lisans eğitime başladı. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde yüksek lisans yapan Serkan ERKAN, iyi derecede İngilizce bilmektedir.

