

**KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

FİZİK ANABİLİM DALI

**TELLÜR KATKILI $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ İNCE FİLMLEİNİN ÜRETİMİ VE BAZI YAPISAL,
OPTİK VE ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

DOKTORA TEZİ

Fizikçi Yavuz ATASOY

**HAZİRAN - 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
Yavuz ATASOY Tarafından Hazırlanan**

**TELLÜR KATKILI Cu(In,Ga)Se₂ İNCE FİLMLEİNİN ÜRETİLMESİ VE BAZI
YAPISAL, OPTİK VE ELEKTRİKSEL ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ**

başlıklı bu çalışma, Enstitü Yönetim Kurulunun 05 /06 /2018 gün ve 1756 sayılı
kararıyla oluşturulan jüri tarafından yapılan sınavda
DOKTORA TEZİ
olarak kabul edilmiştir.

Jüri Üyeleri

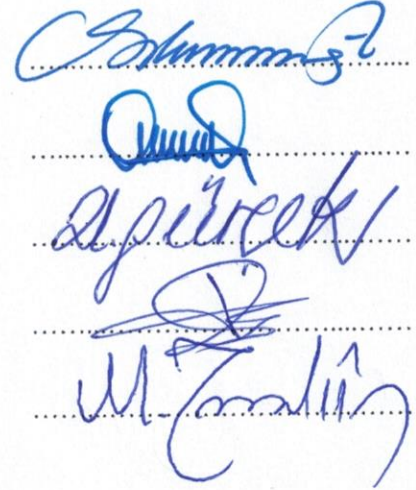
Başkan : Prof. Dr. Uğur KÖLEMEN

Üye : Prof. Dr. Emin BACAŞIZ

Üye : Prof. Dr. Gençğa PÜRÇEK

Üye : Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU

Üye : Doç. Dr. Murat TOMAKİN



**Prof. Dr. Sadettin KORKMAZ
Enstitü Müdürü**

ÖNSÖZ

Bu çalışma, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda "Doktora Tezi" olarak gerçekleştirildi.

Bu çalışmada, $Cu(In,Ga)(Se,Te)_2$ (CIGST) ince filmleri Mo kaplı cam altlıklar üzerine iki-aşamalı yöntem kullanılarak üretildi. Tercihli katman dizilimi farklı sıcaklıklarda tavlansak CIGST filmi üretimi için uygun şartlar belirlendi ve ön tavlama işleminin CIGST örneklerinin kristal yapısı ve kompozisyonu üzerine etkisi incelendi. Esnek metal altlıklar üzerine büyütülen CIGST bileşiklerinin kompozisyon kontrolü, morfolojik ve optik özellikleri üzerine araştırmalar yapıldı. CIGST filmlerinin deneysel üretimi çalışmaları Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda, analiz çalışmaları da Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde gerçekleştirildi. Cu-In-Ga metalik katmanları SoloPower Inc, şirketinde Dr. Bülent Mehmet BAŞOL ve Dr. Serdar AKSU tarafından üretildi.

Doktora eğitimim boyunca her aşamasında bilgi ve tecrübeleriyle yol gösteren değerli hocam Prof. Dr. Emin BACAKSIZ'a en içten dileklerle teşekkür ederim. Çalışmalarım sırasında görüş ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Bülent Mehmet BAŞOL'a özel teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca Doç. Dr. İsmail POLAT'a CIGST filmlerinin üretim aşamasında, Doç. Dr. Murat TOMAKİN'e CIGST filmlerinin karakterizasyon çalışmalarında emek ve katkılarından dolayı teşekkürlerimi bir borç bilirim. Çalışmalarım sırasında görüş ve yardımlarını esirgemeyen K.T.Ü Fizik Bölüm Başkanı Prof. Dr. Ahmet Hakan YILMAZ'a, emekli öğretim üyesi Prof. Dr. Mustafa ALTUNBAŞ'a ve değerli hocalarım, Prof Dr. Belgin KÜÇÜKÖMEROĞLU'na, Prof. Dr. Uğur ÇEVİK'e, Doç. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na, Doç. Dr. Salih YILMAZ'a teşekkür ederim. Tezimin hazırlanması aşamasında her türlü yardımı esirgemeyen Dr. Öğr. Üyesi Mehmet Ali OLGAR'a ve doktora öğrencisi Ali ÇİRİŞ'e teşekkür ederim.

Eğitim hayatım boyunca maddi ve manevi destekleriyle bu günlere gelmemi sağlayan başta eşim Gökçe ATASOY olmak üzere bütün aileme en içten teşekkürlerimi sunarım.

Yavuz ATASOY
Trabzon 2018

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Tellür Katkılı Cu(In,Ga)Se₂ İnce Filmlerinin Üretimi ve Bazı Yapısal, Optik ve Elektrik Özelliklerinin İncelenmesi” 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 gösterdığimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim.

19/06/2018

Yavuz ATASOY

İÇİNDEKİLER

Sayfa No:

ÖNSÖZ.....	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	IV
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	XII
SEMBOLLER DİZİNİ	XIII
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. İnce Film Güneş Pili Teknolojisi.....	2
1.3. Cu(In,Ga)Se ₂ (CIGS) Soğurma Katmanı.....	4
1.4. Altlık ve Geri Kontak	5
1.4.1. CIGS'nin Kristal Yapısı	7
1.4.2. CIGS'nin Elektrik Özellikleri	8
1.4.3. CIGS'nin Optik Özellikleri	9
1.4.4. CIGS'e Na Alkali Elementinin Katkısı.....	11
1.5. CIGS İnce Film Üretim Yöntemleri.....	13
1.5.1. Eş-zamanlı Buharlaştırma Yöntemi	14
1.5.2. İki-aşamalı Buharlaştırma Yöntemi	15
1.5.3. Elektro Depolama Yöntemi.....	17
1.6. Cu-In-Ga-Se Sisteminin Faz Diyagram Analizi.....	18
1.7. Cu-In-Ga İkili Metalik Fazlar.....	22
1.8. Metal-Se Faz Diyagramları	25
1.9. Literatür Özeti	28
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR	33
2.1. Giriş.....	33
2.2. İnce Film Kalınlık Kalibrasyonu.....	33
2.3. Cu(In _{1-x} Ga _x)(Se _{1-y} Te _y) ₂ İnce Filmlerinin Cam Altlıklar Üzerine Büyütülmesi.....	34
2.4. Cu(In _{1-x} Ga _x)(Se _{1-y} Te _y) ₂ İnce Filmlerinin Esnek Altlıklar Üzerine Büyütülmesi.....	40
2.5. Üretilen Cu(In _{1-x} Ga _x)(Se _{1-y} Te _y) ₂ Örneklerin Karakterizasyonu	43

2.5.1.	X-ışını Kırınım (XRD) Analizi	43
2.5.2.	Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi.....	46
2.5.3.	Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDS) Analizi.....	47
2.5.4.	Optik Özelliklerin İncelenmesi	48
2.5.5.	Elektrik Özelliklerin İncelenmesi.....	49
3.	BULGULAR VE TARTIŞMA	51
3.1.	Tavlanmamış ve Düşük Sıcaklıklarda Tavlanmış Te/In/Cu/Ga/NaF/Se Katmanlı Yapısının X-ışınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi.....	51
3.2.	Yüksek Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen Cu(In,Ga)(SeTe) ₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	55
3.2.1.	Yüksek Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen Cu(In,Ga)(SeTe) ₂ İnce Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenlerinin İncelenmesi	55
3.2.2.	Yüksek Tavlama Sıcaklığında Üretilen Cu(In,Ga)(SeTe) ₂ İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin ve Kompozisyonunun İncelenmesi.....	61
3.3.	Ön Isıl İşlem Uygulanan Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	67
3.3.1.	Ön Isıl İşlem Uygulanan Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenlerinin İncelenmesi	68
3.3.2.	Ön Isıl İşlem Uygulanan Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin ve Kompozisyonunun İncelenmesi	71
3.4.	Esnek Altlıklar Üzerine Büyütülen Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi	73
3.4.1.	Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenlerinin İncelenmesi.....	74
3.4.2.	Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi	88
3.4.3.	Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi	92
3.4.4.	Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂ İnce Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi	93
4.	SONUÇLAR	95
5.	ÖNERİLER	98
6.	KAYNAKLAR.....	99

ÖZGEÇMİŞ

Doktora Tezi

ÖZET

TELLÜR KATKILI $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ İNCE FİLMLEİN ÜRETİMİ VE BAZI YAPISAL,
OPTİK VE ELEKTRİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Yavuz ATASOY

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Emin BACAŞIZ
2018, 106 Sayfa

Bu çalışmanın ilk bölümünde iki-aşamalı bir yöntem kullanılarak, Mo kaplı cam altlıklar üzerine kaplanan Te/In/Cu/Ga/NaF/Se tercihli katman yapıları farklı sıcaklıklarda (475, 580 ve 600°C) tavlandı ve $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ (CIGST) ince filmleri için optimum üretim şartları belirlendi. Ayrıca, ön tavlama işleminin, 600°C’de 1 saatte üretilen CIGST bileşiklerinin yapısal özellikleri üzerine etkisi araştırıldı. XRD sonuçlarına göre, tavlama sıcaklığının artmasıyla yapıdaki faz ayrışımının büyük oranda ortadan kalktığı ve tek fazlı CIGST filmlerinin kalkopirit yapıda büyüdüğü görüldü. SEM fotoğraflarından, Te katkısının artmasıyla ikili tabaka yapısının ortadan kalktığı ve film yüzeyinin daha düzgün hale geldiği tespit edildi. Ön tavlama işleminin, Te katkılı filmlerin özelliklerini olumsuz etkileyerek faz ayrışımına neden olduğu belirlendi. Çalışmanın ikinci aşamasında ise, Mo kaplı esnek altlıklar üzerine kaplanan prekürsör katmanları 600°C’de farklı sürelerde ısıl işlem yapılarak CIGST filmleri üretildi. EDS analizlerinde, elektrodepolama ve hızlı tavlama (5°C/s) yöntemi kullanılarak Mo folyo altlıklar üzerine üretilen CIGST katmanlarının kompozisyon kontrolünün ve morfolojik özelliklerinin, cam altlıklar üzerinde üretilen filmlerden daha iyi olduğu tespit edildi. Farklı geliş açılı XRD verileri kullanılarak yapılan hesaplamalarda Te katkılı filmlere ait derinliğe bağlı In/Ga kompozisyon değişiminin, Se katkılı filmlere göre daha homojen olduğu belirlendi. Ga dağılımını daha iyi kontrol edebilmek için CIGS bileşiğinin içerisine %5-%25 aralığında değişen oranlarda Te katkılamanın uygun olabileceği sonucuna ulaşıldı.

Anahtar Kelimeler: Bakır indiyum galyum selenyum tellür, Kalkopirit CIGST filmi, İki-aşamalı yöntem, Prekürsör katmanı, XRD, Ga dağılım

PhD. Thesis

SUMMARY

THE FABRICATION AND INVESTIGATION OF SOME
STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF TELLURIUM
DOPED $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ THIN FILMS

Yavuz ATASOY

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Emin BACAŞIZ
2018, 106 Pages

In the first part of this study, the preferred layer structures of Te/In/Cu/Ga/NaF/Se deposited on Mo coated glass substrates were annealed at different temperatures (475, 580 and 600°C) using a two-stage process and optimum fabrication conditions for $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ (CIGST) thin films were determined. In addition, the effect of pre-annealing process on the structural properties of CIGST compounds which were produced at 600°C for 1 hour was investigated. According to the results of XRD, CIGST films were seen to grow in the chalcopyrite structure and it was observed that the phase separation of the structure was abandoned in a large proportion with the increase of the annealing temperature. SEM images showed that increasing of Te addition gives raise to become smoother surface of the film by removing the doubled layer structure on the film surface. Pre-annealing process was found to cause phase separation by adversely affecting the properties of Te-doped films. In the second part of the study, CIGST films were produced on Mo coated flexible stainless steel substrates at 600°C for different durations. EDS analyzes revealed that the compositional control and the morphological properties of the CIGST layers grown on the metal foil substrates using electrodeposition and rapid thermal annealing (5°C/s) were superior to the films obtained on glass substrates. It has been determined that the variation of In/Ga composition due to the depth of Te-doped films is more homogenous than that of Se doped films in calculations using different incident angle XRD data. To better control the Ga distribution, the result of Te-doping at a rate ranging from 5% to 25% within the CIGS compound has been achieved.

Key Words: Copper indium gallium selenium tellurium, Chalcopyrite CIGST film, Two-stage process, Precursor layer, XRD, Ga distribution

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. 1. Bazı yarıiletken maddelerin oda sıcaklığındaki soğurma katsayılarının gelen ışığın enerjisine bağlı değişimi (Lewerenz ve Jungblut, 1995)	3
Şekil 1. 2. Bazı soğurma katmanlarının dalga boyu ile bağlı olarak değişen spektral tepkisi ("URL-3," 2010)	5
Şekil 1. 3. (a) Mo kaplı soda-kireç cam üzerine büyütülen CIGS ince filminin taramalı elektron mikroskobu ile alınmış enine kesit görüntüsü (Cojocarú-Mirédin vd., 2013) (b) Mo kaplı soda-kireç cam üzerine büyütülen CIGS ince filminin şematik gösterimi	7
Şekil 1. 4. (a) Çinko-sülfür (ZnS) ("URL-4," 2015) ve (b) Kalkopirit krsital yapısı (Vasekar ve Dhakal, 2013)	8
Şekil 1. 5. Kalkopirit kristalindeki geçişler için seçim kuralları ve kalkopirit kristalinin elektronik bant yapısı (Shay vd., 1970)	10
Şekil 1. 6. CIGS bant kenarı enerji diyagramında E_c^{min} enerji seviyesinin $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranı ile değişimi (Lundberg vd., 2005).....	11
Şekil 1. 7. CIGS soğurma katmanına farklı türde Na katkısının şematik gösterimi (Romeo vd., 2004)	13
Şekil 1. 8. Üç-aşamalı buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi (Noufi vd., 2002) ...	15
Şekil 1. 9. Elektro depolama sistemi ("URL-5," 2016)	18
Şekil 1. 10. Cu-In-Se sisteminin üçlü faz diyagramı (Shafarman ve Stolt, 2003).....	21
Şekil 1. 11. Cu kompozisyonuna göre $Cu_2Se-In_2Se_3$ denge faz diyagramı.....	21
Şekil 1. 12. Cu-In ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Liu vd., 2002)	23
Şekil 1. 13. Cu-Ga ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Ider, 2003)	23
Şekil 1. 14. Ga-In ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Anderson ve Ansara, 1991).....	24
Şekil 1. 15. Cu-Se ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı(Glazov ve Kim, 1990).....	26
Şekil 1. 16. In-Se ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Li vd., 2003)	27
Şekil 1. 17. Ga-Se ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Ider, 2003).....	28
Şekil 2. 1. Inficon SQM 160 kalınlık monitörü	34
Şekil 2. 2. (a) Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi ve (b) Varian NRC 840 termal buharlaştırma sistemi	36
Şekil 2. 3. Birinci seri CIGST örneklerin üretim süreçlerinin şematik gösterimi	38

Şekil 2. 4. (a) Cam üzerine büyütülen, (b) Esnek ve paslanmaz çelik üzerine büyütülen CIGST ince filmlerinin üstten görünümü. (c) ve (d)'de ise sırasıyla (a) ve (b)'deki ince filmlerin kesit görüntüsü verilmektedir.....	39
Şekil 2. 5. İkinci seri CIGST örneklerin üretim süreçlerinin şematik gösterimi	40
Şekil 2. 6. Esnek altlıklar üzerine büyütülen CIGST örneklerin üretim süreçlerinin şematik gösterimi.....	42
Şekil 2. 7. CIGST filminin cama transfer edilmesinden sonra geriye kalan filmin görüntüsü. Dairesel alan, Mo kaplı paslanmaz çelik altlık bölgesi. Dairesel alan dışında kalan alan ise CIGST ince film ile kaplı bölgedir.	43
Şekil 2. 8. X-ışını kırınım geometrisi (Sowinska, 2014).....	45
Şekil 2. 9. Rigaku SmarLab X-ışını difraktometresi	45
Şekil 2. 10. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımı X-ışını spektrometresi ölçüm cihazları.....	46
Şekil 2. 11. Elektron bombardımanı sonrası X-ışını salınımı olayı	47
Şekil 2. 12. Dongwoo Optron spektrofotometresi	48
Şekil 2. 13. Elektriksel ölçümler için kullanılan deney sistemi. Burada, 1) Keithley 2410 elektriksel ölçüm cihazı, 2) kontaklar arasında geçişi sağlayan ara yüzü, 3) bilgisayar, 4) gauss metre, 5) elektro-magnet ve 6) örnek tutucusudur.	50
Şekil 2. 14. Hall etkisi	50
Şekil 3. 1. Isıl işlem uygulanmamış $y=0,4$ katkılı $\text{Cu(In,Ga)(Se,Te)}_2$ ince filmin X-ışınları kırınım deseni.....	52
Şekil 3. 2. (a) 450°C , (b) 475°C 'de 30 dakika tavlanan $y=0,4$ katkılı $\text{Cu(In,Ga)(Se,Te)}_2$ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri	53
Şekil 3. 3. 580°C 'de 1 saat tavlanan a) $y=0,2$, b) $y=0,6$ ve c) $y=0,8$, katkılı $\text{Cu(In,Ga)(Se,Te)}_2$ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri.....	57
Şekil 3. 4. 600°C 'de 1saat ısıl işlem gören $\text{Cu(In,Ga)(Se,Te)}_2$ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri	58
Şekil 3. 5. 600°C 'de 1saat ısıl işlem gören $y=0,5$ katkılı $\text{Cu(In,Ga)(Se,Te)}_2$ ince filmlerinin farklı geliş açılı X-ışını kırınım desenleri.....	60
Şekil 3. 6. 600°C 'de 1saat ısıl işlem gören $y=0,5$ katkılı $\text{Cu(In,Ga)(Se,Te)}_2$ ince filmlerinin (112) yönelimli pikine ait farklı gelme açılarında ölçülmüş X-ışını kırınım desenleri	61
Şekil 3. 7. 600°C 'de 1 saat tavlanan (a) $y=0$, (b) $y=0,2$, (c) $y=0,3$, (d) $y=0,4$, (e) $y=0,5$, (f) $y=0,6$, (g) $y=0,7$, (h) $y=0,8$ ve (i) $y=1$ katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ ince filmlere ait SEM görüntüleri.....	63
Şekil 3. 8. 325°C 'de ön ısıl işlem gördükten sonra 575°C 'de selenleştirilen (a) $y=0$, (b) $y=0,3$, (c) $y=0,5$, (d) $y=0,7$, Te katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri.....	70

Şekil 3. 9. 325°C’de ön ısıtım işlem gördükten sonra 575°C’de selenleştirilen (a) $y=0$, (b) $y=0,3$, (c) $y=0,5$, (d) $y=0,7$, Te katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ ince filmlerin SEM görüntüleri	72
Şekil 3. 10. Reaksiyon öncesi B örneğine ait (a) Üst yüzey (b) Kesit alanı SEM görüntüsü	76
Şekil 3. 11. Reaksiyon öncesi B örneğine ait X-ışını kırınım deseni	77
Şekil 3. 12. (a) A-60, (b) B-60 ve (c) C-60 örneklerinin $0,3^\circ$, $0,5^\circ$, 1° ve 3° ’lik geliş açılarıyla elde edilen X-ışını kırınım desenleri.....	82
Şekil 3. 13. (a) A-60, (b) B-60 ve (c) C-60 örneklerinin X-ışını kırınım desenlerindeki (112) ana pik konumlarının genişletilmiş görünümü.....	85
Şekil 3. 14. A-60 ve C-60 filmlerinin mekaniksel yolla şeffaf altlıklara aktarılmasından sonra ters/arka yüzeylerinden $0,3^\circ$ ’lik geliş açısıyla alınan X-ışınları kırınım desenleri.....	87
Şekil 3. 15. A-1, A-5, A-15 ve A-60 örneklerine ait üst yüzey (solda) ve kesit alanı (sağda) SEM görüntüsü	89
Şekil 3. 16. B-1, B-5, B-15 ve B-60 örneklerine ait üst yüzey (solda) ve kesit alanı (sağda) SEM görüntüsü	90
Şekil 3. 17. C-1, C-5, C-15 ve C-60 örneklerine ait üst yüzey (solda) ve kesit alanı (sağda) SEM görüntüsü	91
Şekil 3. 18. A-60, B-60 ve C-60 örneklerinde $(\alpha h\nu)^2$ ’nin foton enerjisine (hv) göre değişimi.....	93

TABLULAR DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. 1. Güneş pili çeşitleri.....	2
Tablo 1. 2. Farklı altlıklar kullanılarak büyütülen CIGS güneş pillerinden elde edilen maksimum verim	5
Tablo 2. 1. Cam altlık üzerine büyütülen CIGST filmlerinde değişen $[Te]/([Se]+[Te])$ oranlarına göre Se ve Te için hesaplanan kalınlık değerleri.....	36
Tablo 2. 2. Te katkılı CIGS ince filmlerine ait oluşum parametreleri	38
Tablo 2. 3. Esnek çelik altlıklar üzerine büyütülen CIGST filmlerinde, değişen $[Te]/([Se]+[Te])$ oranlarına göre hesaplanan kalınlık değerleri	42
Tablo 3. 1. Isıl işlem uygulanmamış $y=0,4$ katkılı $Cu(In,Ga)(Se,Te)_2$ ince filmin beklenen ve ölçülen örgü parametre değerleri.....	52
Tablo 3. 2. $475^{\circ}C$ 'de 30 dakika tavlanan $y=0,4$ katkılı $Cu(In,Ga)(Se,Te)_2$ ince filme ait örgü parametreleri.....	54
Tablo 3. 3. $600^{\circ}C$ 'de 1 saat ısıl işlem gören $y=0, 0,5$ ve 1 katkılı CIGS, CIGST ve CIGT ince filmlerin örgü parametre değerleri.....	59
Tablo 3. 4. $600^{\circ}C$ 'de 1 saat ısıl işlem gören CIGST ince filmlerinin atomik konsantrasyonları.....	66
Tablo 3. 5. $600^{\circ}C$ 'de 1 saat ısıl işlem gören bazı CIGST ince filmlerin atomik oranları ..	67
Tablo 3. 6. $y=0, 0,3, 0,5$ ve $0,7$ katkılı $CuIn_{0,7}Ga_{0,3}(Se_{(1-y)}Te_y)_2$ örneklerinin EDS sonuçları.....	73
Tablo 3. 7. $y=0, 0,3, 0,5$ ve $0,7$ katkılı $CuIn_{0,7}Ga_{0,3}(Se_{(1-y)}Te_y)_2$ örneklerinin bazı atomik oranları.....	73
Tablo 3. 8. Paslanmaz çelik/Mo altlık üzerine kaplanan öncü tabakaların $600^{\circ}C$ 'de reaksiyon sonrası bazı yapısal özelliklerine ait bilgiler	81

SEMBOLLER DİZİNİ

α	: Soğurma katsayısı
b	: Eğilme (bowing) parametresi
e	: Elektron yükü
CIS	: CuInSe ₂
CIGS	: Cu(In,Ga)Se ₂
CIGST	: Cu(In,Ga)(Se,Te) ₂
CGI	: [Cu]/[Ga+In] atomik oranı
d	: Düzlemler arası mesafe
EDS	: Enerji dağılım X-ışını spektrometresi
E_F	: Fermi enerji seviyesi
E_g	: Yasak enerji aralığı
Ga _{Cu}	: Galyum-Bakır yer değiştirme kusuru
GGI	: [Ga]/[Ga+In] atomik oranı
h	: Planck sabiti
$h\nu$: Foton enerjisi
I_{sc}	: Kısa devre akımı
In _{Cu}	: İndiyum-Bakır yer değiştirme kusuru
ODC	: Düzenli kusur bileşikleri
R_s	: Seri direnç
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
TTS	: [Te]/[Te+Se] atomik oranı
V_H	: Hall potansiyeli
V_{Cu}	: Bakır boşluk kusuru
V_{oc}	: Açık devre gerilimi
V_{Se}	: Selenyum boşluk kusuru
XRD	: X-ışını kırınım deseni
ρ	: Özdirenç
Δ_{so}	: Spin-orbit etkileşmesi
Δ_{cf}	: Kristal alan etkisi

1. GENEL BİLGİLER

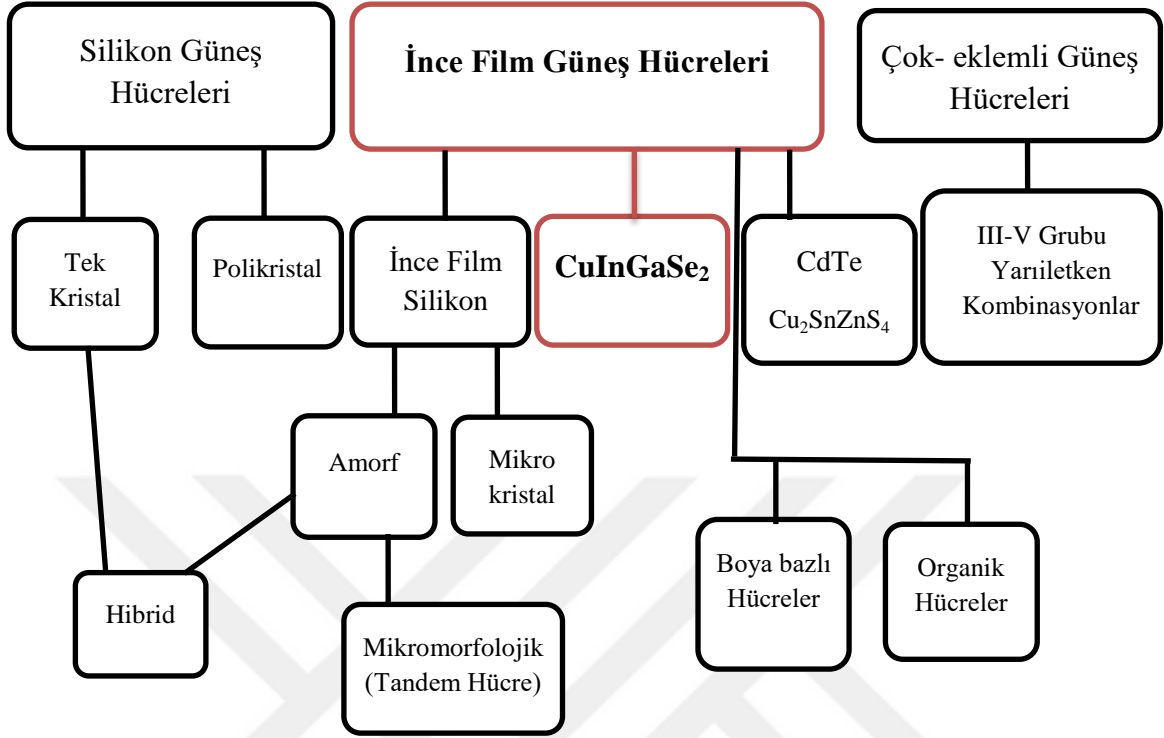
1.1. Giriş

Günümüzde, küresel çapta sürekli artış gösteren enerji ihtiyacının yaklaşık %90'ı hidrokarbon ve yüksek oranda karbon içeren petrol, kömür ve doğalgaz gibi yakıtlardan ve nükleer enerjiden karşılanmaktadır ("URL-1," 2015). Ancak bu kaynakların yakın gelecekte tükeneceği tahmin edilmektedir. Ayrıca küresel ısınma, yaşadığımız dünyanın sonunu getirecek en büyük sorunlardan biri olarak görülmektedir. Sera gazlarının emisyonuna neden olan aşırı derecede fosil yakıt tüketimi, küresel ısınmaya ve küresel hava değişikliklerine yol açmaktadır. Bu nedenle, enerji ihtiyacının fosil yakıtlarla karşılanması tartışmaları da beraberinde getirmektedir. Bununla beraber yakın geçmişte yaşanan Çernobil ve Fukushima faciaları, nükleer enerjinin ne derece tehlikeli olduğunu bizlere göstermektedir. Bu yüzden insanoğlu, geleneksel enerji kaynaklarına alternatif olabilecek, doğa dostu ve yenilenebilir enerji kaynaklarına ihtiyaç duymakta ve bu kaynakların geliştirilmesi üzerine çalışmalarını sürdürmektedir. Bu anlamda yenilenebilir enerji kaynakları arasında güneş enerjisi önemli bir yere sahiptir. Çünkü güneş gibi sonsuz bir enerji kaynağı, gelecek için, sürdürülebilir enerji üretiminde kilit bir rol alabilir("URL-2," 2015).

Güneş ışınlarını elektrik enerjisine dönüştürmede fotovoltaik hücreler kullanılmaktadır. Bu güneş hücreleri esasen toksik veya sera gazı yaymayan, hiçbir hareketli parçaya ihtiyaç duymayan, üretim sessizliğine sahip ve diğer enerji kaynaklarına oranla çok düşük miktarda malzeme (1 MWh/g yarıiletken malzeme) gerektiren hücrelerdir. Örneğin, kömürün yanmasıyla elde edilen her GWh'lik elektrik enerjisi şayet fotovoltaik hücreler kullanılarak üretilseydi, yaklaşık 10 ton SO₂, 4 ton NO_x ve 1000 ton CO₂ gazının doğaya yayılımını önlenebilirdi (Fthenakis ve Moskowitz, 2000).

Güneş pili teknolojisi, kullanılan maddeler ve üretim çeşitliliği açısından son derece zengindir. Güneş pili yapımı için şu anda kullanılan birçok maddenin yanı sıra, farklı türde maddelerin de üzerinde çalışılmaktadır. Günümüzde yaygın olarak kullanılan belli başlı güneş pili çeşitleri Tablo 1.1'de verilmektedir.

Tablo 1.1. Güneş pili çeşitleri

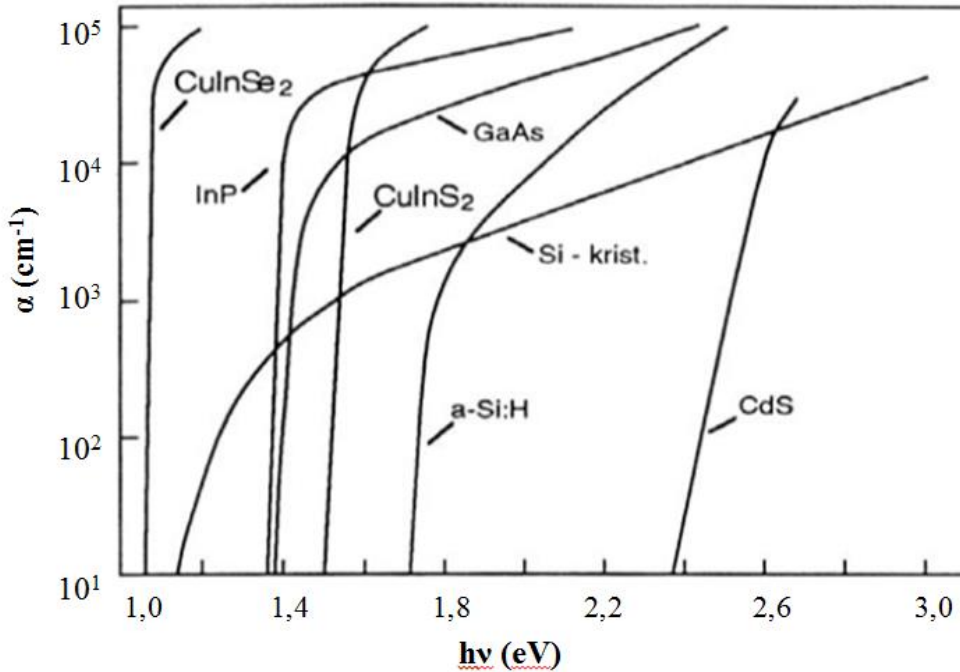


1.2. İnce Film Güneş Pili Teknolojisi

2015 yılı itibariyle, dünyada tüketilen toplam enerjinin yalnızca yaklaşık %1'lik kısmı güneş enerjisinden elde edildi ("URL-1," 2015; "URL-2," 2015). Çünkü güneş enerjisinin toplam enerji üretimine yapacağı katkıyı engelleyen birtakım zorluklar mevcuttur. Bu nedenle, son yıllarda güneş pili üretim maliyetini (maliyet/watt) aşağıya çekmeye ve güneş pili verimini arttırmaya yönelik büyük çapta araştırmalar yapılmaktadır. Güneş pili verimleri karşılaştırıldığında, Tek kristal Si (sc-Si) ve çok-eklemlili güneş hücreleri en yüksek enerji dönüşümü verimine sahip fotovoltaik hücrelerdir. sc-Si, kurulu güneş enerjisi santrallerinde en fazla kullanılan yarıiletken malzemedir ve bugüne kadar enerji piyasasına hakim olduğu açıkça söylenebilir. Ancak Şekil 1.1'de görüldüğü üzere sc-Si'un yasak enerji aralığı (~ 1 eV) ve soğurma katsayısı ($\alpha < 10^4 \text{cm}^{-1}$) küçüktür ve bu yüzden güneş ışınlarını belli oranda soğurabilir (Smestad, 2002). Gelen ışınların tamamının soğurulabilmesi için birkaç yüz μm kalınlığına sahip silikon tabanlı soğurucu katman kullanılmaktadır. Kısacası sc-Si, yüksek verime sahip olmasına karşın, güneş pili üretimi esnasında yüksek miktarda malzeme kullanımı (genellikle 200 μm), işlem adımlarının çokluğu ve fabrikasyon aşamalarındaki diğer teknolojik girdiler, bu tür güneş hücresinin

üretim maliyetini arttırmaktadır. Diğer taraftan, geleneksel sc-Si ve çok-eklemlı güneş hücrelerine alternatif olarak gösterilen ince film güneş pili teknolojisinde ise çok daha az malzeme (1-2 μm soğurma katmanı) daha az işlem adımları kullanılmakta ve bu sayede güneş hücreleri basit ve hızlı bir biçimde üretilebilmektedir. İnce film teknolojisinin sayılabilecek diğer üstün tarafları; örnek homojenliğinin kontrol edilebilmesi, ardışık işlemlere imkân vermesi, böylece çok katmanlı ve değişik yapılarda kaplama yapılabilmesi ve kaliteli malzemelerden tasarruf edilebilen ekonomik bir teknoloji olmasıdır. Bu teknolojinin başka bir artısı da, özel bir üretim yöntemi ile beraber (roll-to-roll) ince film güneş modüllerinin çok hafif ve esnek (flexible) altlıklar üzerine de kaplanabiliyor olmasıdır. Bu şekilde güneş pili veriminde kayda değer bir azalma olmadan daha düşük maliyetli güneş modülleri üretilebilmektedir.

Özetle, bilim insanları tarafından ince film teknolojisi devamlı gelişen, çekici bir yaklaşım olarak görülmektedir. Çünkü bu teknoloji ile beraber yarıiletken malzemeler, geniş yüzeyler üzerine nanometre veya mikrometre mertebelerinde farklı altlıklar üzerine kaplanabilmekte ve bu şekilde yüksek verimli ve düşük maliyetli güneş hücreleri üretilebilmektedir.



Şekil 1. 1. Bazı yarıiletken maddelerin oda sıcaklığındaki soğurma katsayılarının gelen ışığın enerjisine bağlı değişimi (Lewerenz ve Jungblut, 1995)

1.3. Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) Soğurma Katmanı

Kimyasal formülü bakır-indiyum-galyum-selenyum elementlerinden oluşan Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) tabanlı güneş hücreleri üzerine yapılan araştırmalar son yıllarda artarak devam etmektedir. Jackson ve arkadaşları, cam altlık üzerine büyütülen küçük alanlı (0,5 cm²) CIGS güneş pillerinde %22,6 ile rekor verim değerine ulaştılar (Jackson vd., 2016). Chrilla ve arkadaşları da esnek altlıklar üzerine büyüttükleri CIGS güneş pillerinde %20,4 verim elde etmeyi başardılar (Chirila vd., 2013).

Güneş pillerinde soğurma katmanı olarak kullanılan yarıiletken malzemelerin optimum performans göstermeleri için soğurma tabakası yüksek soğurma katsayısına sahip olması ve bu tabakanın yasak enerji aralığının (E_g) 1,4 eV civarında olması arzu edilir. Ayrıca, soğurma katmanı olarak kullanılan yarıiletken bileşiklerin tipi ısıl işlem veya katkı ile p-tipine kolayca dönüştürülebilmelidir. Bu özelliklere sahip yarıiletken bileşikler minimum kayıp ile güneş ışınlarını soğurabilirler.

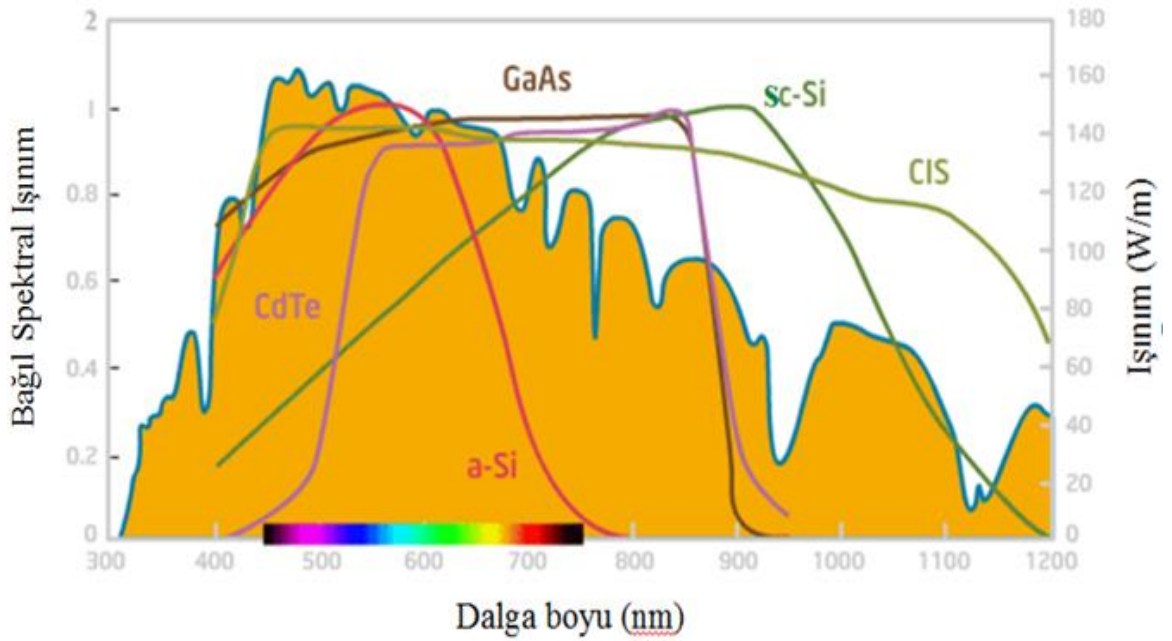
Polikristal CuInSe₂ (CIS) bileşiği hem yüksek soğurma katsayısına (10⁵ cm⁻¹ mertebesinde) hem de direkt geçişli bant yapısına sahip olmasından dolayı güneş pili uygulamalarından kullanılmaktadır. Ayrıca diğer güneş pillerinde kullanılan yarıiletken bileşikler ile kıyaslandığında, Şekil 1.2 ile verilen güneş spektrumundan da görüldüğü gibi, gelen güneş ışınlarını büyük ölçüde soğurabilmektedir. Polikristal CuInSe₂ yarıiletken bileşiğin yasak enerji aralığı (1 eV) güneşten gelen ışınları yüksek soğurma özelliğine sahip yarıiletkenlerden (1,4 eV) düşüktür. Bu nedenle, CuInSe₂ (1 eV) yarıiletken bileşiğe In yerine Ga katkısı yapılarak CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ yarıiletken bileşik elde edilir ve bu bileşikte $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranı değiştirilerek yarıiletken bileşiğin yasak enerji değeri 1,68 eV'a (CuGaSe₂) kadar ayarlanabilir. Yasak enerji aralığı film kompozisyonuna bağlı olduğunda, güneş pili uygulamalarında CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) bileşiği için ideal kompozisyon $x=0,3$ 'tür. Bu kompozisyonda üretilen CIGS filmlerin yasak enerji aralığı 1,15 eV civarındadır. Kompozisyon bu belirlenen oranın üzerinde seçilir ise, istenmeyen GaSe, Ga₂Se₃ gibi fazlar oluşmaktadır. Bu fazların oluşması sonucu CIGS tabanlı güneş pillerinin verimi kötüleşmektedir (M. I. Alonso vd., 2001; Paulson vd., 2003).

CIGS tabanlı güneş pillerinde geri kontak olarak molibden kaplanmış cam altlıklar kullanılmasına karşın, son yıllarda ilerleyen teknoloji ile beraber esneme kabiliyeti gösteren, sıcaklığa dayanıklı, düzgün olmayan yüzeylere uygulanabilen ve üretim maliyetini düşüren flexible altlıklar da kullanılmaktadır (Kessler ve Rudmann, 2004).

Metal folyolar, (W.-J. Lee vd., 2014) plastikler ve polimid folyolar en çok kullanılan esnek (flexible) altlıklardır. Esnek altlıklar üzerinde elde edilen CIGS tabanlı güneş pillerinin küçük alanda ($\sim 0,5 \text{ cm}^2$) verim değerleri Tablo 1.2 ile verildi.

Tablo 1.2. Farklı altlıklar kullanılarak büyütülen CIGS güneş pillerinden elde edilen maksimum verim

Altık	Paslanmaz çelik	Alüminyum	Polimid	Titanyum
Verim (%)	18,7	17,1	20,4	17,9
Enstitü	EMPA	EMPA	EMPA	EMPA



Şekil 1. 2. Bazı soğurma katmanlarının dalga boyu ile bağıl olarak değişen spektral tepkisi ("URL-3," 2010)

1.4. Altık ve Geri Kontak

Mo kaplı cam altık üzerinde büyütülen CIGS ince filminin taramalı elektron mikroskobu görüntüsü ve ona uyarlanmış şematik gösterimi Şekil 1.3(a)-(b) ile verildi. İnce film üretim yöntemlerinden bağımsız olarak altık seçimindeki en önemli faktör altık ve film arasında ısıl genleşme katsayılarının birbirine yakınlığı, kristal yapı uyumluluğu ve kristal örgü parametrelerinin uyumlu olması gerekir. Bu parametreler arasındaki

uyumsuzluk, iki yapı arasında gerilmelere yol açar ve yönlenmiş (epitaksiyel) malzemelerin büyümesine engel teşkil eder. Ayrıca, altlıkların güneş pili performansına etki edecek safsızlıklar içermemesi de gerekir (Kessler ve Rudmann, 2004). Genellikle CIGS tabanlı güneş pillerinde altlık olarak soda-kireç camı (soda lime glass), esnek metal folyolar ve polimid en fazla kullanılan altlık türleridir (Raquel Caballero vd., 2009; Chirila vd., 2013; Jackson vd., 2016).

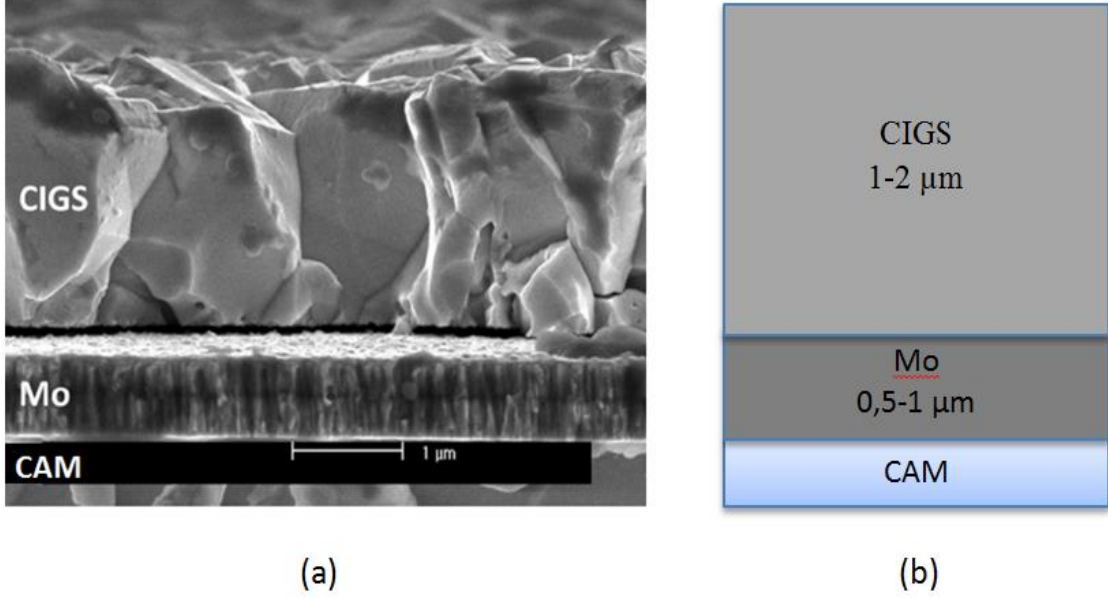
Yüksek erime sıcaklığına sahip (700 °C) soda-kireç camı üzerinde büyütülen CIGS soğurma katmanı tercihli yönlenmiş kristal yapıya sahip olduğundan dolayı en fazla tercih edilen altlık türüdür. Bu altlık içerisinde Na_2O ve K_2O gibi alkali metal oksit bileşikleri bulunan alkali metaller, ince filmin büyümesi sürecinde, cam altlıktan CIGS katmanına difüz ederek güneş pili verimini iyileştirmektedir (Kessler ve Rudmann, 2004)

Güneş hücrelerinde, paslanmaz çelik ve titanyum gibi metal esnek folyolar kullanılarak makul seviyelerde güneş pili verimleri elde edilmektedir. Ancak içeriğinde bulunan Fe, Ti vb. gibi safsızlıklar, metal folyodan soğurma tabakasına doğru difüz ederek güneş pili verimini kötüleştirirler. Metal folyo altlıklardan soğurma katmanına doğru gerçekleşen difüzyonu engellemek için ara yüzeyde uygun bir bariyer oluşturmak gerekmektedir. Polimid altlıklar ise metal kirlilikten uzak ve yalıtkan bir tabakanın oluşmasını engelleyici özelliğe sahiptir. Ancak polimidlerin sıcaklık hassasiyeti metal folyolara göre daha fazladır ve en fazla 450 °C'ye kadar dayanıklılık gösterir (Kessler ve Rudmann, 2004).

İnce film güneş pillerinde geri kontak olarak, genellikle kalınlığı 1 μm 'yi geçmeyen altlık üzerine kaplanmış metal bir katman kullanılır. Güneş pili yapısındaki elektriksel kontakta karşılaşılan herhangi bir direnç, pilin verimini düşürmektedir. Bu yüzden CIGS güneş pillerinde, yüksek iletkenliğe ve kimyasal kararlılığa sahip olan, soğurma katmanı ile etkileşmeye girebilecek safsızlıklar içermeyen Molibden (Mo) elementi, en çok tercih edilen geri kontaklıdır.

GIGS filminin büyüme sürecinde, Mo yüzeyi ile CIGS soğurma katmanı arasında oluşan ince MoSe_2 tabakası, Mo/CIGS ara yüzeyinde sanki-omik kontak özelliği göstermektedir (Scofield vd., 1995). MoSe_2 bileşiğinin yasak enerji aralığı (~1,41 eV), CIGS bileşiğinin yasak enerji aralığından daha büyüktür. Bu durumda MoSe_2 katmanı, Mo/CIGS ara yüzeyinde bir geri yüzey alan etkisi meydana getirerek açık devre geriliminin (V_{oc}) artmasına sağlar. Bu da güneş pili verimini olumlu yönde etkilemektedir (Wada vd., 2001). Ancak bu fazın kalınlığının, Mo/CIGS ara yüzeyinde artması

neticesinde seri dirençte de artış meydana gelir. Sonuç olarak hem kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) hem de seri direnç (R_s) parametreleri $MoSe_2$ fazından olumsuz olarak etkilenir ve pilin veriminde belirgin bir düşüş gözlenir (W.-T. Lin vd., 2014).



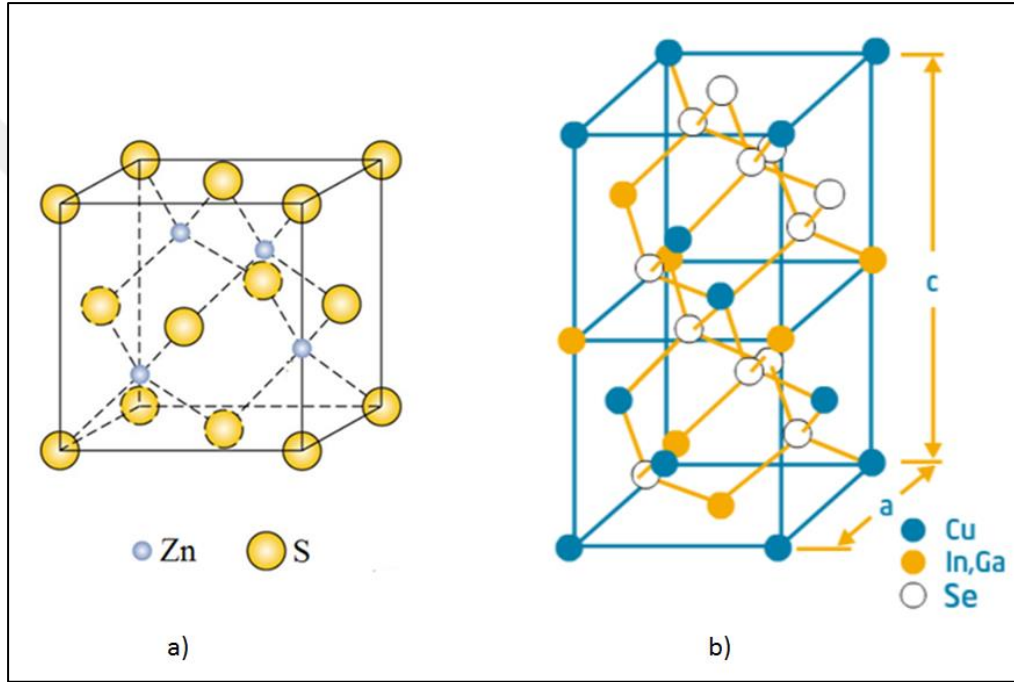
Şekil 1. 3. (a) Mo kaplı soda-kireç cam üzerine büyütülen CIGS ince filminin taramalı elektron mikroskobu ile alınmış enine kesit görüntüsü (Cojocar-Mirédin vd., 2013) (b) Mo kaplı soda-kireç cam üzerine büyütülen CIGS ince filminin şematik gösterimi

1.4.1. CIGS'nin Kristal Yapısı

Kalkopirit yapıda kristalleşen CIGS bileşiği, kation (Cu ve In/Ga) ve anyon (Se) atomlarının tetragonal yapıda bağlanması nedeniyle çinko-sülfür (ZnS) kristal yapısı ile benzerlik gösterir (Şekil 1.4(a)). Diğer taraftan kalkopirit kristal yapısı, anyon ve kation alt örgülerinin iç içe geçmesi ile meydana gelen yüzey merkezli kübik yapı ile de benzerlik göstermektedir.

Kalkopirit CIGS yapısı Şekil 1.4(b)'de gösterildiği gibi, iç içe girmiş iki çinko-sülfür yapı gibidir ve bu örgülerde her Se (VIA) atomu iki tane Cu (IA) ve iki tane In/Ga (IIIA) atomu ile bağ yapmaktadır. Ayrıca her metal atomu, ona en yakın bağ kuran dört adet komşu Se atomu tarafından çevrelenmektedir (Unold ve Kaufmann, 2012). Aynı zamanda kalkopirit CIGS bileşiğindeki Se atomları üç katlı sıkı-paket (ABCABC...) dizilimi gösterirler ve bu örgüdeki Se atomları (112) düzlemi doğrultusunda sıralanırlar.

Cu-Se atomları ile In/Ga-Se atomları arasındaki bağlanma kuvveti ve bağlanma uzunluğu farklıdır. Bu nedenle kalkopirit yapıya ait örgü sabitleri oranı (c/a) yaklaşık ikidir. Tinoco ve ark. tarafından yapılan bir çalışmaya göre, a ve c örgü sabitleri, Vegard yasasına bağlı olarak katkılanan Ga miktarı ile doğrusal olarak değişmektedir. Örneğin, $\text{CuIn}_{(1-x)}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ bileşiğinde a örgü parametresinin değeri sıfır için ($x=0$) $5,77 \text{ \AA}$ iken x değerinin 1'e ($x=1$) artırılmasıyla bu değer $5,60 \text{ \AA}$ 'a düştüğü gözlenmiştir (Tinoco vd., 1991).



Şekil 1. 4. (a) Çinko-sülfür (ZnS) ("URL-4," 2015) ve (b) Kalkopirit kristal yapısı (Vasekar ve Dhakal, 2013)

1.4.2. CIGS'nin Elektrik Özellikleri

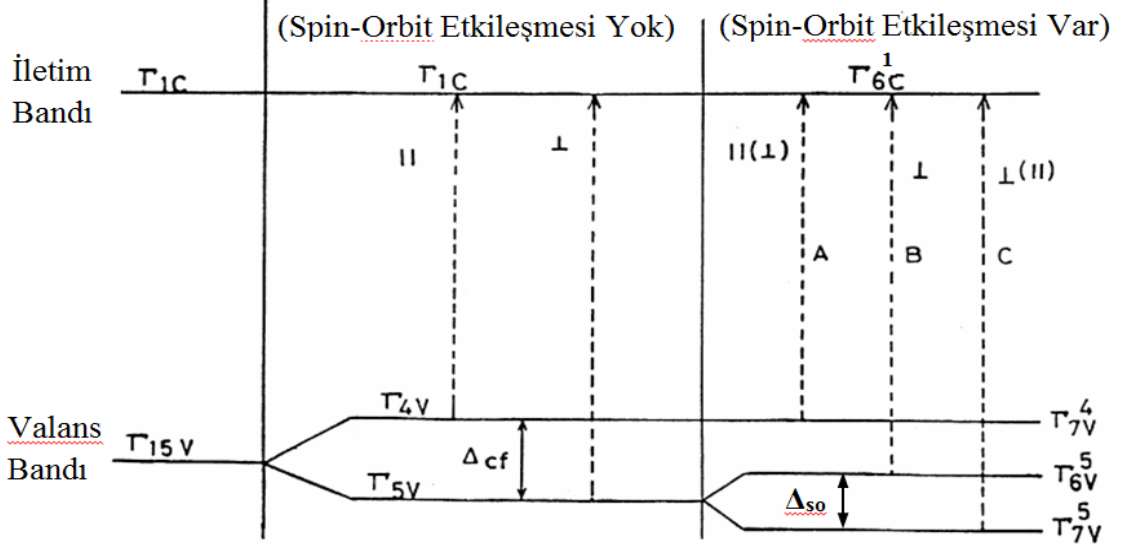
CIGS yarıiletken bileşiği, iletkenlik tipini değiştirmek için herhangi bir dış katkıya ihtiyaç duymamaktadır. Cu-fakiri CIGS bileşiği, filmin üretim şartlarına ve kompozisyonuna bağlı olarak doğal p-tipi ya da n-tipi olarak büyütülebilir. CIGS ince filmlerin büyüme sürecinde oluşan boşluklar (V_{Cu} , V_{Se} vb.), ara yerler ve yer değiştirmeler (In_{Cu} , Ga_{Cu} vb.) gibi doğal kusurlar malzemenin tipini belirlemede önemli rol oynarlar (S. H. Wei vd., 1998). Özellikle düşük kusur oluşum enerjisine sahip Cu boşlukları (V_{Cu})

yapıdaki akseptör yoğunluğunu belirleyen en önemli kusurlardır. Yüksek kalitede p-tipi iletkenliğe sahip CIGS filmi üretebilmek için yapıdaki Cu boşluğu yoğunluğunun kritik bir değerin üzerinde olması gerekir. (Shafarman ve Stolt, 2003). Çünkü, düşük oluşum enerjisine sahip In_{Cu} ve V_{Se} boşluk kusurları yapıdaki Cu boşluklarını dengeleyerek zayıf p-tipi CIGS filmlerin oluşmasını tetikler. Ayrıca CIGS filmlerinin n-tipi iletkenlik göstermesi, yapıdaki Se eksikliği/kaybı ile açıklanabilir. Bu durum göz önüne alındığında, n-tipi CIGS ince filmi yüksek Se buhar basıncında ısıtılarak tabii tutularak malzemenin iletkenlik tipi n'den p'ye dönüştürülebilir. Isıl işlem sürecinde denge (compensation) mekanizması, anyon alt örgüsündeki V_{Se} 'lerin azalması ile açıklanabilir. Film kompozisyonundaki yüksek dalgalanmalar özellikle $2\text{V}_{\text{Cu}}+\text{In}_{\text{Cu}}$ nötr kusur komplekslerine atfedilir (Myers vd., 2014; Siebentritt vd., 2010). Soğurma katmanı olarak kullanılan p-tipi CIGS ince filminin taşıyıcı yoğunluğu genellikle 10^{15} ile 10^{17} cm^{-3} mertebeleri arasında değişmektedir (Repins vd., 2009).

1.4.3. CIGS'nin Optik Özellikleri

Optik geçişleri belirlemek için kullanılan kutuplanmış (polarize) seçim kuralları, Şekil 1.5'teki valans bant diyagramı ile gösterildi. Kalkopirit yapıları kristallerde, valans bandının maksimum enerji düzeyinden iletim bandının en düşük enerji seviyesine doğru yapılan kutuplanmaya bağlı elektronik geçişler, çinko-sülfür yapısına göre farklılık gösterir. Çinko-sülfür yapısından kalkopirit yapıya geçildiğinde, simetrideki azalma sebebiyle Γ_{15} valans bandı, çift katlı dejenere Γ_{5V} ve dejenere olmayan Γ_{4V} bantlarına ayrılır. Γ_{5V} bandı Γ_{6V}^5 ve Γ_{7V}^5 iki alt banda ayrılırken, Γ_{4V} bandı Γ_{7V}^4 bandına, Γ_{1C} bandı ise Γ_{6C}^1 bandına dönüşür. Γ_{15} valans bandındaki bu üçlü ayrışma, eş zamanlı olarak ortaya çıkan tetragonal kristal alan etkisinden (Δ_{cf}) ve spin-orbit (Δ_{so}) etkileşmesinden ileri gelmektedir (Ramaiah vd., 2000). Bu koşullar altında üç farklı geçişten söz edilir (Kindyak vd., 1997);

- i) E_A , 0,99-1,68 eV aralığında olan geçişler, valans bandından iletim bandına geçiş (Γ_{7V}^4 'den Γ_{6C}^1 'ye),
- ii) E_B , 1,04-1,78 eV aralığında olan geçişler, tetragonal örgü alanı etkisi sonucu valans bandındaki yarılmalar nedeni ile oluşan geçiş (Γ_{6V}^5 'den Γ_{6C}^1 'ye),
- iii) E_C , 1,22-1,98 eV aralığında olan geçişler, spin-orbit etkileşmesi sebebiyle meydana gelen geçiş (Γ_{7V}^5 'den Γ_{6C}^1 'ye).



Şekil 1. 5. Kalkopirit kristalindeki geçişler için seçim kuralları ve kalkopirit kristalinin elektronik bant yapısı (Shay vd., 1970)

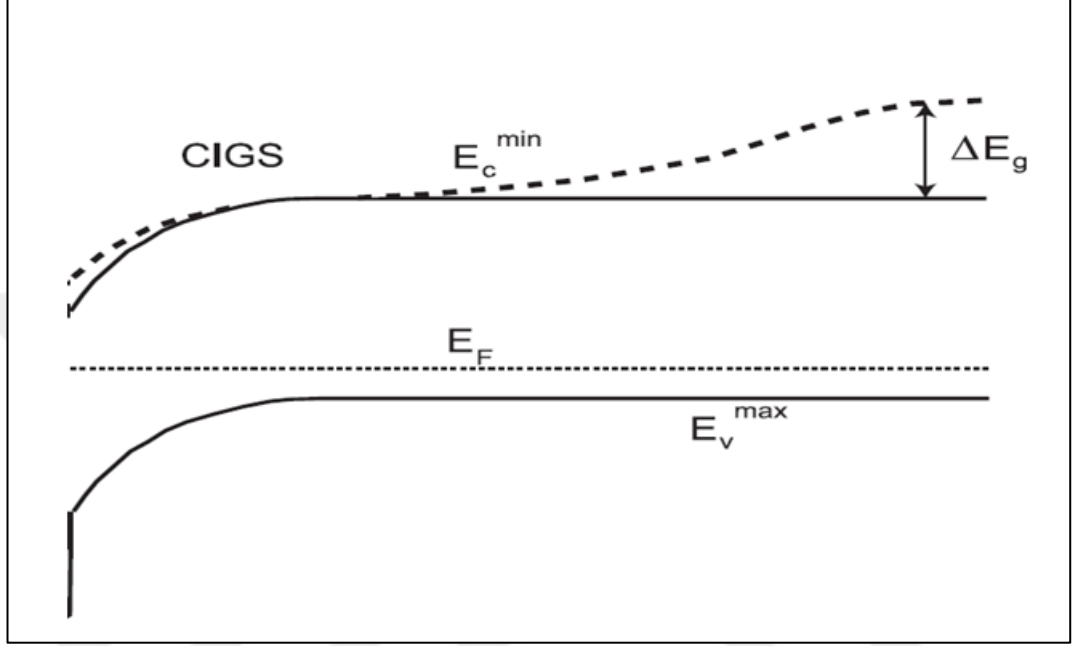
CIGS bant yapısı film kompozisyonuna güçlü bir şekilde bağlıdır. Film içerisindeki Ga katkısı, valans bandı kısmen etkiler. Halbuki, iletim bandı, hem Ga'un hem de In'un s-orbitallerinin geniş olmasından dolayı bu durumdan oldukça fazla etkilenir. CIGS ince filminin bant yapısına bakıldığında, yapıdaki $[Ga/([Ga]+[In])]$ oranının artması ile beraber iletim bandının minimum enerji seviyesinin geri kontak doğrultusunda (E_c^{min}) nasıl bir değişim gösterdiği Şekil 1.6 ile verildi. Bu değişim ile beraber, fotonlar ile uyarılarak üretilen yük taşıyıcılarının birbirinden uzaklaşması sağlanarak geri kontak tarafında taşıyıcıların yok olması (rekombinasyon) engellenir (Dullweber vd., 2001).

Vegard yasasına göre, Ga oranına bağlı olarak yasak enerji aralığının doğrusal bir değişim gösterdiği tahmin edildi (Vegard, 1921). Ancak tamamen deneysel yolla elde edilen sonuçlara göre E_g 'nin x ile değişimi Denklem 1'deki gibidir.

$$E_g = E_{CIS} + (E_{CGS} - E_{CIS} - b)x - bx^2 \quad (1)$$

Burada b eğilme (bowing) parametresidir ve bu değer 0,15 ile 0,24 eV arasında değişir (S. H. Wei vd., 1998). CIS'nin yasak enerji aralığı $E_{CIS} = 1,02$ eV ve CGS'nin yasak enerji aralığı ise $E_{CGS} = 1,69$ eV'dir. Diğer taraftan, CIGS film içerisindeki Cu kompozisyonunun değişimi valans bant (E_v) enerji düzeyine etki eder. Cu miktarındaki azalma E_v 'nin daha düşük enerji düzeylerine inmesine sebep olur ve sonuçta E_g değeri artar (Minoura vd.,

2013). CIGS bileşiminin E_g değerini arttırmak için uygulanan bir diğer yöntem/olasılık ise yapıya selenyum ile beraber sülfür katkısı yapmaktır. Benzer şekilde film içerisindeki sülfür katkısı arttıkça E_v daha düşük enerji seviyelerine inerek E_g 'nin artmasına sebep olmaktadır (M. Alonso vd., 2001).



Şekil 1. 6. CIGS bant kenarı enerji diyagramında E_c^{\min} enerji seviyesinin $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranı ile değişimi (Lundberg vd., 2005)

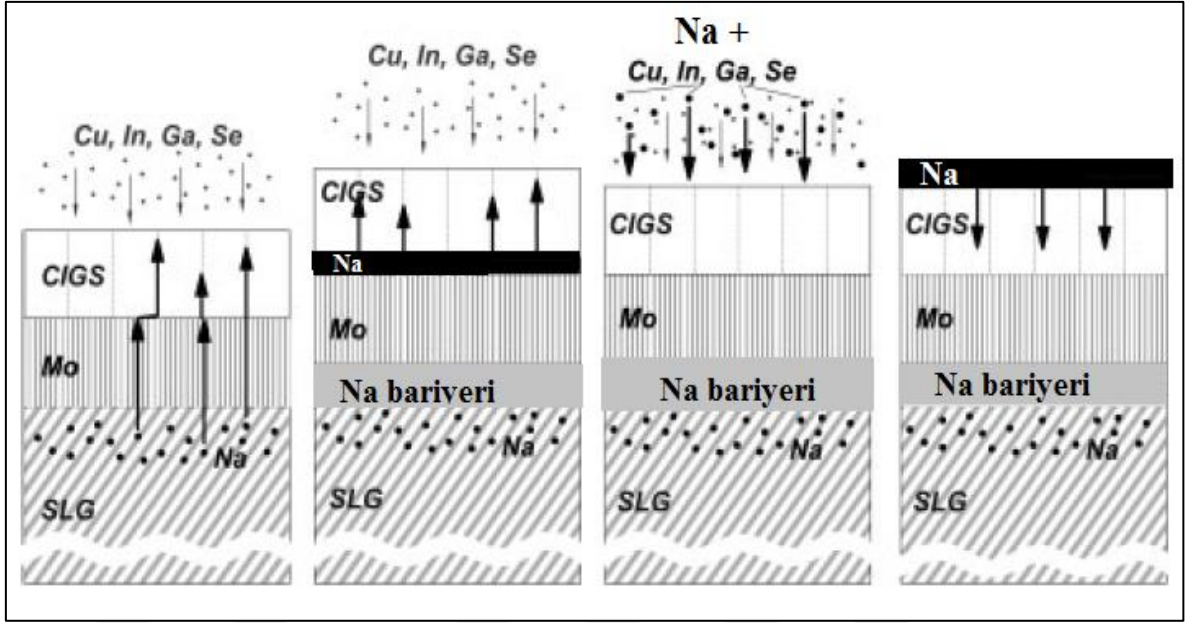
1.4.4. CIGS'e Na Alkali Elementinin Katkısı

Na katkısının CIGS ince filmin yapısal ve elektriksel özellikleri üzerine etkisine yönelik çalışmalara 1990'lı yıllarda başlandı. İlk defa 1993 yılında, soda-kireç camı üzerine büyütülen güneş pillerindeki verimin, borosilikat cam üzerine büyütülen güneş pillerine göre önemli ölçüde yüksek olduğu kayıt edildi (Stolt vd., 1993). Pillerin verimindeki iyileşmenin nedeni, ikincil iyon kütle spektrometresi ve X-ray fotoelektron spektroskopisi ölçüm teknikleri ile detaylı olarak incelendi. CIGS filmlerin ısıl işlem sürecinde, Mo kaplı soda-kireç cam altlık içerisindeki Na atomlarının film içerisine difüz ederek tane sınırlarına yerleştiği tespit edildi (Abou-Ras vd., 2012).

Şekil 1.7'de verildiği gibi, CIGS soğurma katmanına Na katkısı değişik alternatif şekillerde yapılmaktadır (Rudmann vd., 2005; Tan vd., 2010). CIGS soğurma katmanına

Na katkısı ister filmin büyüme sürecinde ister sonrasında yapılsın, katkı aşamasına bakılmaksızın her zaman güneş pilinin veriminde iyileştirici sonuçlar elde edilmektedir. CIGS yapısına Na katkısı altlıktan difüz edilerek yapılabildiği gibi bunun dışında farklı Na kaynakları kullanılarak da yapılabilmektedir. Literatürde metalik Na dışında NaF, Na₂Se ve Na₂S kaynakları kullanılarak, Na atomlarının CIGS içerisine katkısı başarılı şekilde yapılmaktadır (Kemell vd., 2005). Farklı Na kaynaklarının ve yöntemlerin tercih edilmesinin sebebi, yapı içerisine difüz edecek Na miktarının kontrolünü tam olarak sağlayarak aynı özelliklere sahip CIGS ince filmlerini tekrar üretilebilmektir. Eğer, Na kaynağı olarak soda-kireç cam altlık kullanılır ise CIGS içerisine difüz eden Na miktarının belirlenmesi/kontrol edilmesi zordur ve aşırı dozda Na difüzyonu ise aygıt performansını olumsuz etkilemektedir (Rockett vd., 2000). Yukarıda bahsedilen kaynaklar arasında olan NaF'un, hava atmosferinden etkilenmeyen, daha az nem çeken ve kolay buharlaştırılabilen özelliklere sahip olmasından dolayı diğer kaynaklardan daha çok tercih edilmektedir.

Na atomları özellikle CIGS filminin p-tipi iletkenliğini arttırarak V_{oc} güneş pili parametresinin yükselmesine katkıda bulunur. CIGS yapısına Na katkısı sonucu, p-tipi iletkenliğin artmasının nedeni birden fazla mekanizma ile açıklanabilir. Bunlar; i) V_{Cu} veya Na_{in} gibi ekstra akseptör görevi yapan noktasal kusurlar meydana getirir (Niles vd., 1997). ii) Na atomları, düşük oluşum enerjili n-tipi In_{Cu} doğal denge kusurlarını pasifleştirir. Bu durumda In_{Cu} ara yer kusurlarının ortadan kalkması daha düzenli kristalik bir yapının ortaya çıkmasına katkı sağlar ve neticede CIGS bileşiğinin (112) düzlemindeki yönelimini arttırır (S.-H. Wei vd., 1999). iii) Na atomları, tane sınırları arasına yerleşen ve elektron ile boşluklar için yeniden birleşme (rekombinasyon) merkezi gibi davranan V_{Se} boşluk kusurlarının oksitlenmesini arttırır ve bu sayede boşluk kusurları nötralize olurlar (Kronik vd., 1998). Na atomunun p-tipi iletkenliği arttırıcı özelliğinin yanı sıra CIGS filminin büyüme/oluşum kinetikleri üzerine de olumlu etkilere sahip olduğu bilinmektedir. Na katkılı CIGS çalışmalara göre, Na katkısı sonucu CIGS yapısının yüzey morfolojisinin düzgünleştiği, tane boyutunu arttırdığı (Granath vd., 2000) ve Ga ile In atomları arasındaki difüzyonu azalttığı rapor edilmektedir (Raquel Caballero vd., 2009).



Şekil 1. 7. CIGS soğurma katmanına farklı türde Na katkısının şematik gösterimi (Romeo vd., 2004)

1.5. CIGS İnce Film Üretim Yöntemleri

CuInGaSe₂ ince filmleri çok değişik üretim metotları kullanılarak elde edilmektedir. Yönlendirilmiş (epitaksiyel) ince filmlerin büyütülmesinde aşağıda verilen kriterler göz önüne alınır:

- Düşük maliyetle depolama
- Yeniden üretilebilirlik (tekrarlanabilirlik)
- Büyük alanlarda homojen kompozisyona sahip kaplama yapabilme
- Yüksek depolama oranına sahip olma

Üretim şartları göz önüne alındığında, günümüzde CuInGaSe₂ ince film üretiminde kullanılan bazı fiziksel buharlaştırma teknikleri; eş-zamanlı buharlaştırma (co-evaporation) (Repins, Contreras, Egaas, vd., 2008), iki-aşamalı buharlaştırma (Bülent M Başol vd., 1996), kapalı-hacimde buharlaştırma (Guenoun vd., 1998) ve tek kaynaktan buharlaştırmadır (Varol vd., 2013). Kimyasal buharı ile büyütme (Guenoun vd., 1998), elektro depolama yöntemi (S. Aksu vd., 2009) ve püskürtme ile büyütme (D. Y. Lee vd., 2011) yöntemleri de kullanılan bazı kimyasal üretim teknikleridir. Eş-zamanlı buharlaştırma/saçtırma ve iki-aşamalı büyütme (selenleştirme) yöntemleri başarılı bir şekilde en fazla uygulanan geleneksel vakum teknikleri arasında yer almaktadır (Jackson

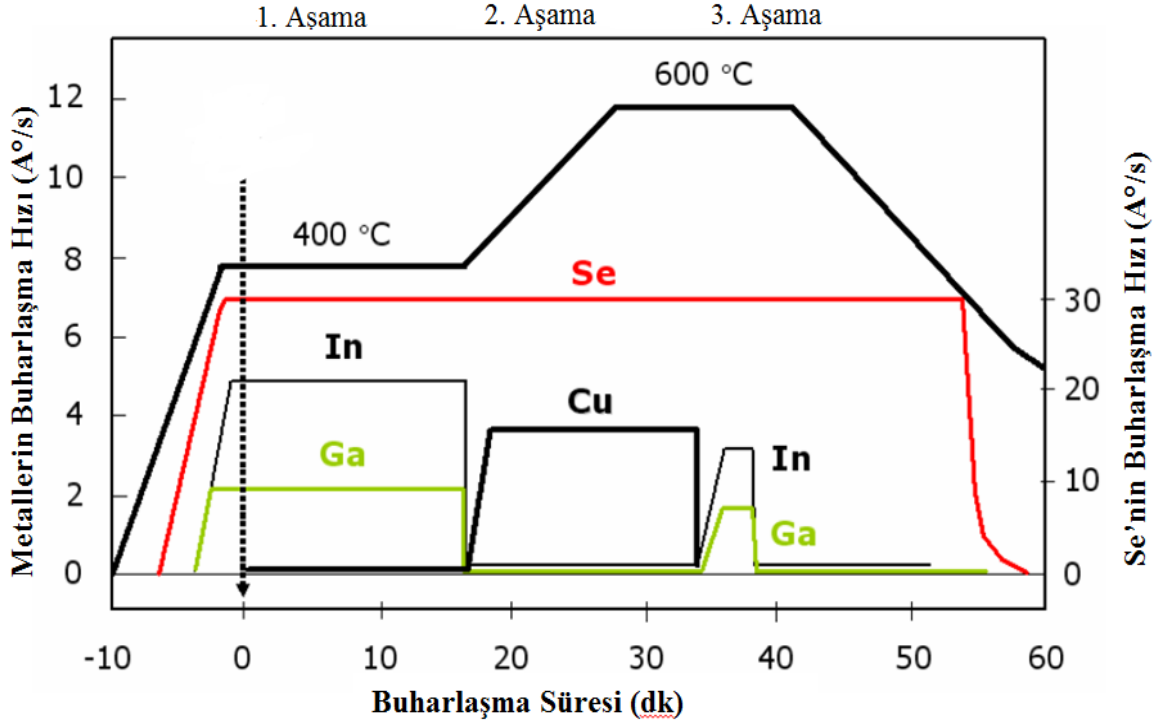
vd., 2016; Mansfield vd., 2014). Elektro depolama yöntemi ise vakum gerektirmeyen, düşük maliyetli, kimyasal tekniklerden biridir ve bu yöntemle beraber CIGS güneş pillerinde %15'in üzerinde verim elde edildi (Bhattacharya vd., 1999).

1.5.1. Eş-zamanlı Buharlaştırma Yöntemi

Eş-zamanlı buharlaştırma yöntemi, hem laboratuvar ortamında hem de sanayide CIGS soğurma katmanı üretmek için en çok tercih edilen yöntemlerden birisidir. Bu yöntemde CIGS soğurucu katmanı, yüksek vakum altında, Cu, In, Ga ve Se elementlerinin, eş zamanlı olarak, ısıtılmış altlık (400-600 °C) üzerine buharlaştırılması ile elde edilir. Üç-aşamalı buharlaştırma tekniği, Gabor tarafından geliştirildi ve değişik araştırma grupları CIGS üretiminde bu yöntemi tercih etmektedir (Gabor vd., 1994). Çünkü, bu yöntem ile yüksek stokiometriye sahip CIGS bileşiği başarılı bir şekilde üretilmektedir. Üç-aşamalı yönetimin tüm aşamaları yüksek Se buhar basıncı altında gerçekleştirilir. İlk aşamada, küçük (In,Ga)Se₂ taneli yapı elde edilir ve bu süreçte Cu elementi kullanılmaz. İkinci aşamada ise küçük taneli yapı üzerine Cu buharlaştırılır (Se buharı sürekli). Bu sayede tanelerin yeniden kristalleştirilmesi sağlanarak daha büyük CIGS taneleri elde edilir ve Cu-zengini film kompozisyonu ($[Cu]/([Ga]+[In]) > 1$) elde edildiğinde bu aşama son bulur. Üçüncü aşamaya geldiğinde ilk aşamada olduğu gibi sadece In, Ga ve Se elementleri buharlaştırılır ve hedeflenen/istenilen Cu-fakiri CIGS filmleri ($[Cu]/([Ga]+[In])$ oranı 0,7-0,9 arasında değişen) üretilerek depolama süreci son bulur (Şekil 1.8). Özetle, süreç boyunca CIGS ince film kompozisyonu, önce Cu-fakiri durumundan Cu-zengini durumuna doğru değişir ve nihayetinde istenilen α -fazına (Bölüm 1.5.'e bkz.) dönüştürülür.

Üç-aşamalı buharlaştırma tekniğinde üretilen filmlerden optimum sonuç elde etmek için; elementlerin konsantrasyonunun, demet akımının, altlık sıcaklığının ve kaplama işlemi süresinin sürekli kontrol edilmesi gerekir. Eş-zamanlı buharlaştırma yöntemleri küçük alanlı güneş hücresi üretiminde başarılı olsa da büyük alanlı güneş modülü üretiminde aynı başarıyı yakalayamamaktadır. Çünkü bu yöntemin bilinen en önemli dezavantajı buharlaştırılan kaynakların kontrol edilmesindeki zorluklardır. Bu sebeple büyük alanlı soğurma katmanlarında istenilen kompozisyona, yapıya ve elektriksel özelliklere sahip ince filmler üretebilmek için elementlerin buharlaşma akılarının tamamen kontrol altına alınması gerekir. Bu zorlukların üstesinden gelmek için, durumu tanımlayıcı bilgiye, kontrol teknolojisine ve depolama işlemlerinin geliştirilmesine ihtiyaç

duyulmaktadır (Luque ve Hegedus, 2011). Bununla beraber, yöntemin diğer dezavantajları ise şunlardır: i) Kullanılan ekipmanların karmaşık ve pahalı olması, ii) fazla miktarda kaynak malzeme kullanımı, iii) depolama işleminin yüksek sıcaklıklarda yapılması. Bu dezavantajlar eş-zamanlı buharlaştırma yönteminin maliyetini arttırmaktadır (Kemell vd., 2005).



Şekil 1. 8. Üç-aşamalı buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi (Noufi vd., 2002)

1.5.2. İki-aşamalı Buharlaştırma Yöntemi

İki-aşamalı buharlaştırma yöntemi, özellikle geniş alanlarda homojen film kompozisyona sahip güneş pili üretimine olanak sağlamaktadır. Bununla beraber, düşük sıcaklıklarda depolama yapabilme özelliğinin üretim maliyetini düşürmesi nedeniyle bu depolama tekniği, eş-buharlaştırma büyütme yöntemine alternatif olarak gösterilmektedir (Kemell vd., 2005). İlk kez Grinde ve arkadaşları iki-aşamalı büyütme tekniğini kullanarak ince film formunda bakır-indiyum-sülfür'ü (CuInS_2) ürettiler (Grindle vd., 1979). Daha sonra Chu ve arkadaşları, bu yöntemi bakır-indiyum-selenyum bileşiği üzerine adapte edip CIS filmi üreten ilk araştırma grubu oldular (Chu vd., 1984).

İki-aşamalı büyütme yöntemi metalik katmanların veya alaşımların selenleştirilmesi esasına dayanır. Bu yöntemin ilk adımında metalik Cu, In ve Ga elementleri veya alaşımları altlık üzerine buharlaştırılır. Bunun için en fazla tercih edilen yöntemler buharlaştırma (Bulent M Basol ve Kapur, 1989; Sadigov vd., 1999), elektro depolama (Guillen ve Herrero, 1998; Kapur vd., 1987) ve saçtırma (Hermann vd., 2001; Marudachalam vd., 1995) yöntemleridir.

Metalik katmanlar genellikle düşük sıcaklıklarda (genellikle oda sıcaklığında veya oda sıcaklığına yakın sıcaklıklarda) altlık üzerine kaplanır. Ancak metalik katmanlar arasındaki yayılımın (interdiffusion) artması ve alaşım oluşması için metalik ince filmler selenleştirilmeden önce düşük sıcaklıklarda ısı işleme maruz bırakılabilir (Yuksel vd., 2001). Ayrıca Cu-In-Ga metallerinin reaksiyon hızlarının/kinetiklerinin birbirinden farklılık göstermesinden dolayı metalik katmanların selenleştirilmesi değişkenlik gösteren kompleks bir işlem haline gelmektedir. Bu nedenle metalik katmanları kaplama sıralamasında birçok farklı kombinasyon yapılabilir veya çok katmanlı filmler depolanabilir (Bekker vd., 2003). Guillén ve arkadaşları, CIS yapısını elde etmek için Cu/In katmanlarının arka arkaya çok kez tekrarlayarak (Cu/In/Cu/In...) CuIn alaşımları ürettiler. Bu çoklu katmanların selenleştirme sonrası üretilen CIS ince filmin yapısının geleneksel yaklaşımlarla elde edilen filmlerden daha iyi kristalik yapıya ve daha düzgün yüzeye sahip olduğunu gözlemlediler (Guillén ve Herrero, 2002).

Yöntemin ikinci adımında, istenilen bakır-tabanlı üçlü veya dörtlü kalkopirit bileşiğin üretilmesi için, metalik katmanlar genellikle 400°C üzerinde H₂Se veya H₂Se/Ar ortamında selenleştirilmeye maruz bırakılır. Ancak bu yöntemle üretilen filmin altlığa zayıf tutunması ve Mo/Cu(In,Ga)Se₂ ara yüzeyinde MoSe₂ fazının gözlenmesi reaksiyonun sıcaklığını ve süresini kısıtlamaktadır (Kapur vd., 1987; Y.-C. Lin vd., 2016). Kullanılan H₂Se gazının yüksek oranda toksik/zehirli olması ve gazın boşaltılması için özel teçhizata ihtiyaç duyulması bu yöntemin yaygın olarak kullanılmasının önündeki önemli problemlerin başında gelmektedir.

Selenleştirme adımının bir diğer uygulanmasında, depolanmış metalik katmanların arasına/üzerine Se tabakası termal buharlaştırma ile kaplanır ve tüm yapı inert atmosferde ısı işleme tabii tutularak istenilen formdaki bileşik, hiçbir zehirli gaz kullanılmadan elde edilir (Kumar vd., 1993). Bu tür bir yöntemde, yüksek sıcaklıklarda, tavlama esnasında ortaya çıkan kalkojen (Se) eksikliğini telafi etmek için ekstra Se kaynağı gerekebilir. Albert ve arkadaşları tarafından yapılan bir çalışmada, In/Se/Cu/In/Se katmanlarını, hem

vakum altında elementel Se buharında hem de Se'nin olmadığı sadece atmosferik basınç altındaki inert gaz (Ar) atmosferinde ayrı ayrı ısıl işleme soktular. 200°C ve üzerindeki sıcaklıklarda uyguladıkları ısıl işlemlerde, sürece bakılmaksızın CIS ince filmlerinde Se kaybının olduğunu gözlemlədiler (Alberts vd., 2001).

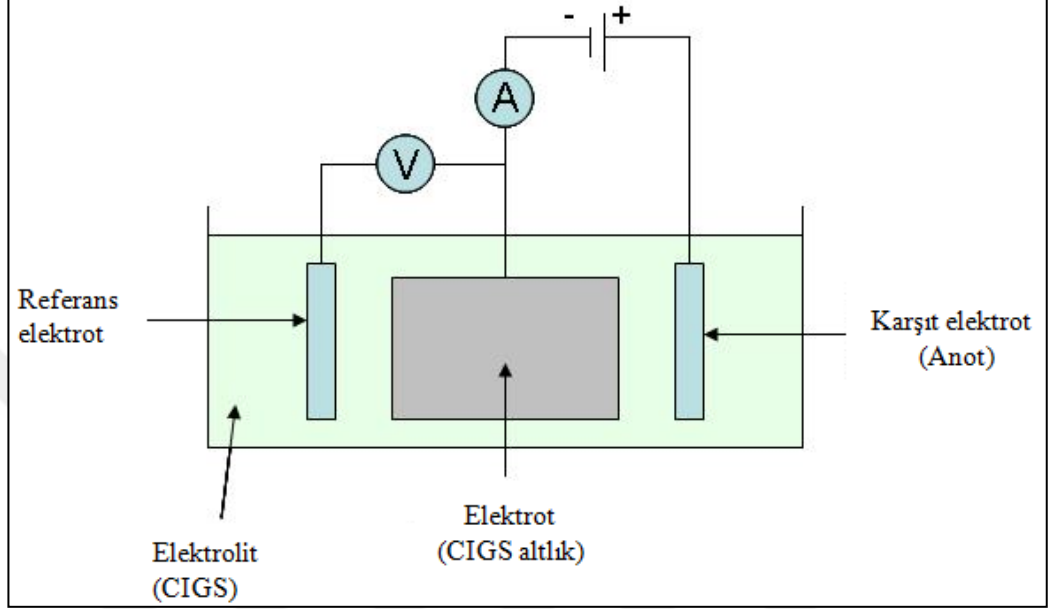
Hızlı tavlama yöntemi, (rapid thermal processing) selenleştirme sürecinde son yıllarda sıkça uygulanan etkili bir tavlama yöntemidir. Bu yöntemde, Cu-In-Ga metalik katmanları 1-2 dakikada veya daha az sürede yüksek selenleşme sıcaklığına çıkarılır. Bu sayede, tavlama süresinin mümkün olduğunca kısa tutulması güneş pili üretim maliyetlerini düşürmektedir. Hızlı tavlama yöntemi, enerji tasarrufunun yanında, yüksek sıcaklıklara (~1000°C) farklı tavlama hızları (5-250°C/s) ile çıkabilen ve farklı ısıtma konfigürasyonlarına imkan sağlayan esnek özelliklere sahip bir tavlama yöntemidir (Karg vd., 1993).

Hızlı tavlama yöntemi düşük sıcaklıklarda istenmeyen katı veya katı faz dönüşümlerin gerçekleşmesine engel olmaktadır (Kerr vd., 2002). Hızlı tavlama, ikili bileşik oluşumunu minimize ederken, düşük erime sıcaklığına sahip Se'nin (221°C), amorf yapıda katmanlar arasında topaklanmasına imkan vermez ve bu şekilde istenilen homojen yapıya sahip CIGS bileşiğinin oluşumunda aktif rol oynar (Romeo vd., 2004). Ayrıca bu avantajlarının yanında, altlıkla soğurma tabakası arasında meydana gelebilecek etkileşimi ve altlıktaki safsızlık atomlarının (impurity) ince filme doğru yayılımını da engellemektedir (Karg vd., 1993).

1.5.3. Elektro Depolama Yöntemi

Elektro depolama yöntemi Şekil 1.9'da görüldüğü üzere katot, anot ve her iki elektrot arasındaki potansiyel farkı ölçen ve kontrol eden bir referans elektrottan oluşmaktadır. Günümüzde, elektro depolama yönteminde, çalışan elektrot olarak metal folyo altlıklar kullanılmaktadır. Elektro depolama yöntemi, selenleştirme yönteminin ilk adımında metalik katmanların kaplanması için kullanılmaktadır. Bunun yanında, tüm katmanların kaplanması ile de istenilen CIGS ince filmi üretilmektedir. Bunun için iki farklı depolama yöntemi mevcuttur; i) Elemental katmanları ayrı ayrı kaplamak, ii) Se dahil tüm elementleri aynı anda depolamak. Her iki yöntemle üretilen yapının kalitesini arttırmak için yapıyı Se atmosferinde tavlama gerekmektedir. Düşük üretim maliyeti

yöntemin en büyük artışı olarak gösterilmektedir. Ancak geniş alanlı üretimlerde düşük verimler elde edilmektedir. SoloPower firması tarafından elektro depolama yöntemi ile küçük alanlarda %13,7'lik bir verim elde edildi (B. M. Basol, 1993).



Şekil 1. 9. Elektro depolama sistemi ("URL-5," 2016)

1.6. Cu-In-Ga-Se Sisteminin Faz Diyagram Analizi

CIS fazı, üretim sürecinde, reaktif fazların birkaç farklı adımda oluşması ile elde edilmektedir. CIS fazı oluşum sürecinde meydana gelebilecek muhtemel fazlar, Cu-In-Se üçlü faz diyagramında Şekil 1.10 ile gösterildi. Şekilde görüldüğü üzere, Cu-In-Se üçlü sistemindeki CIS fazı, Cu_2Se ve In_2Se_3 fazlarının oluşturduğu sanki-ikili (pseudobinary) sistemindeki bağlanma çizgisinin tam ortasında meydana gelmektedir. Ayrıca bu bağlanma çizgisi boyunca CuInSe_2 kalkopirit fazının, düzenli kusur bileşikleri (ODC) olarak adlandırılan fazlarla beraber yer aldığı görülmektedir. Bunun nedeni, ODC fazının, düzenli ve özden (intrinsic), V_{Cu} , V_{Se} boşluk veya In_{Cu} ara yer kusurları içeren kalkopirit yapıya benzer bir yapı göstermesidir (Hönle vd., 1988). Zhang ve arkadaşları ODC fazının, $2V_{\text{Cu}}+\text{In}_{\text{Cu}}$ kusur çiftlerinin periyodik olarak düzenlenmesi ile oluştuğunu belirlediler (Zhang vd., 1997). Bu faz, Cu-fakiri CIGS filmlerde yüzeyde oluşan ve kalınlığı yaklaşık

5-60 nm arasında değişen bir fazdır. ODC fazın kalınlığı ile yapıdaki Cu konsantrasyonu ters orantılı olarak değişim gösterir (Kötschau ve Schock, 2003).

Bazı araştırma grupları soğurma katmanının üst bölgelerinde oluşan ODC fazının güneş pili verimini iyileştirdiğini rapor ettiler. Yüzeyde oluşan ODC fazının yasak enerji aralığının (1,3 eV) CIGS'nin enerji aralığından daha yüksek olduğu gözlemlendi (Schmid vd., 1993). Hetero-eklemede meydana gelen yüksek enerji aralığına sahip bu yarıiletken fazın, Niemegeers ve arkadaşları tarafından güneş pilinin açık devre gerilim (V_{oc}) parametresini iyileştirdiği kayıt edildi (Niemegeers vd., 1998). Bu çalışmaların aksine, yüzeyde, 400 nm kalınlığında üretilen ODC fazının düşük iletkenlikten dolayı seri direnç değerini arttırdığı tespit edildi. Ayrıca, gelen ışığın ekleme düşmeden yüzeye yerleşmiş ODC fazı tarafından soğurulduğu, bu durumun da güneş pili verimini olumsuz yönde etkilediği sonucuna varıldı (Kwon vd., 1998).

Üçlü Cu-In-Se sisteminde, katılma sırasında CIS kristalinin büyümesi ve faz denge bilgisi için geniş kapsamlı araştırmalar yapıldı. Sanki-ikili $Cu_2Se-In_2Se_3$ faz denge diyagramının termal analizi Şekil 1.11 ile verildi (Godecke vd., 2000). Burada α -fazı, fotovoltaik uygulamalar için etkin olan kalkopirit $CuInSe_2$ fazı, δ -fazı, yüksek sıcaklık sfalerit fazı ve β -fazı ise ($CuIn_3Se_5$, $CuIn_5Se_8$ gibi) ODC fazı olarak adlandırılır. Düşük sıcaklıklarda CIS α -fazı Cu içeriği %24 ile %24,6 arasında değişen kompozisyonlarda meydana gelir. Cu oranının yüksek olduğu durumlarda Cu_2Se fazı yapıdan ayrışırken, fakir durumlarda ise hem α hem de β -fazları görülür. Yüksek kaliteye sahip ince filmlerin Cu içeriği, tek faz aralığına karşılık gelen oranda yani tipik olarak %22 ile %24 arasında değişir.

Herberholz ve arkadaşları tarafından faz diyagramı içerisindeki CIS α -fazı oluşum bölgesinin, Na katkısıyla veya In yerine Ga yer değiştirmesi ile genişletilebileceği ifade edildi. Ayrıca, Herberholz ve arkadaşları, Na katkısının CIGS filmlere difüzyonu sonucunda β -fazının kaynağını oluşturan In_{Cu} ara yer kusur konsantrasyonunun azaldığını gözlemlədiler (Herberhotz vd., 1997). Schroeder ve Rockett ise, epitaksiyel olarak üretilen CIGS filmlerindeki donör konsantrasyon yoğunluğundaki azalmanın Na katkısına güçlü bir şekilde bağlı olduğunu teorik bir çalışma ile ispat ettiler (Schroeder ve Rockett, 1997).

CIS fazının oluşum sürecinde Cu/In metalik katmanlarının reaksiyon kimyası ve kinetikleri X-ışını kırınımı (In stiu XRD) analizleri yardımıyla araştırılmaktadır (Wolf ve Müller, 2000). Bu araştırmalar sonucunda CIS fazının, selenleştirme tipine bağlı

olmaksızın (ister H_2Se ortamı ile isterse de elementel Se kullanımı ile üretilen) aynı reaksiyon adımlarını takip ettiği belirlendi (Orbey vd., 1998).

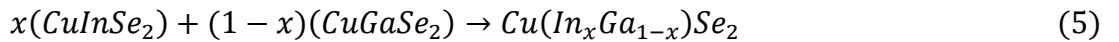
$CuInSe_2$ fazının oluşum süreci ile ilgili yapılan çalışmalarda, ilk aşamada Cu/In katmanların elde edilmesi esnasında $CuIn_2$, $Cu_{11}In_9$ gibi alaşımların oluştuğu kayıt edilmektedir. İkinci aşamada ise bu alaşımlar Se ile reaksiyona girerek Denklem 2 ve 3 ile verilen farklı reaksiyonlar sonucu CIS fazının oluşumu gerçekleşmektedir:

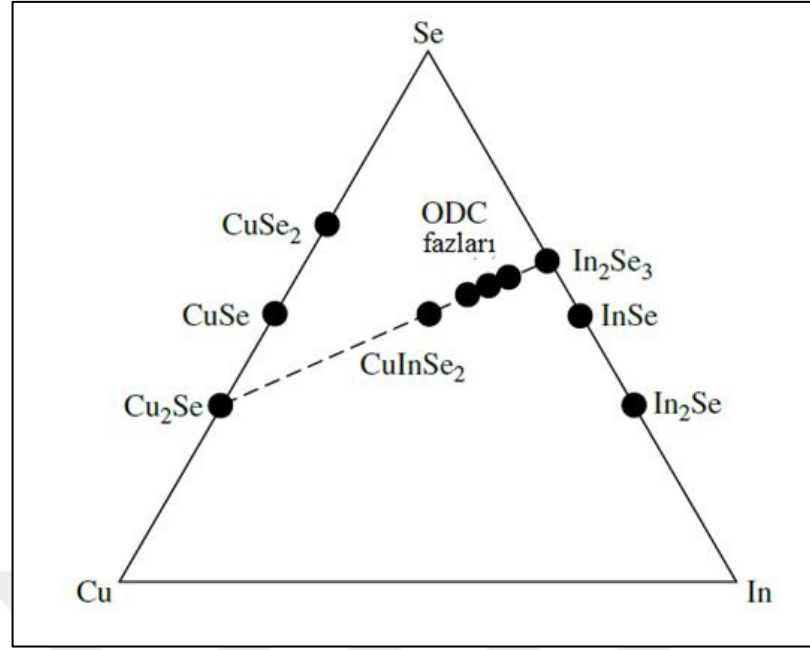


Denklem 2’de verilen reaksiyon düşük sıcaklıklarda gerçekleşir. Cu/In katmanlar, Se elementinin buharlaşma sıcaklığı olan $221^\circ C$ ’ye kadar ısıtılma maruz bırakılırsa, $CuIn_2$, $Cu_{16}In_9$, $Cu_{11}In_9$ gibi alaşımların Se ile reaksiyon sonucu $CuSe$ ve $InSe$ gibi ikincil fazlar oluşur. Eğer bu alaşımlar Se kaynağı ortamında $337^\circ C$ ’ye kadar ısıtılma yapılır ise, bu ikincil fazlar Cu_2Se , $InSe$ ve Se fazlarına dönüşür. Epitaksiyel CIS fazı $400-500^\circ C$ aralığında ısıtılma uygulanan örneklerde elde edilir. $500^\circ C$ üzerinde ısıtılma maruz bırakılan örneklerde $Cu_{2-x}Se$ fazı, $400^\circ C$ altında ısıtılma yapılan örneklerde ise $InSe$ fazı oluşur. Her iki faz, CIS yapısının güneş pili uygulamalarında olumsuz etkiye sahiptir (Tezkan, 1998) (Chun vd., 2014). $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ yarıiletken malzeme büyütülmek istenildiğinde, Denklem 4 ile aşağıda verilen üçüncü bir reaksiyona ihtiyaç duyulur:

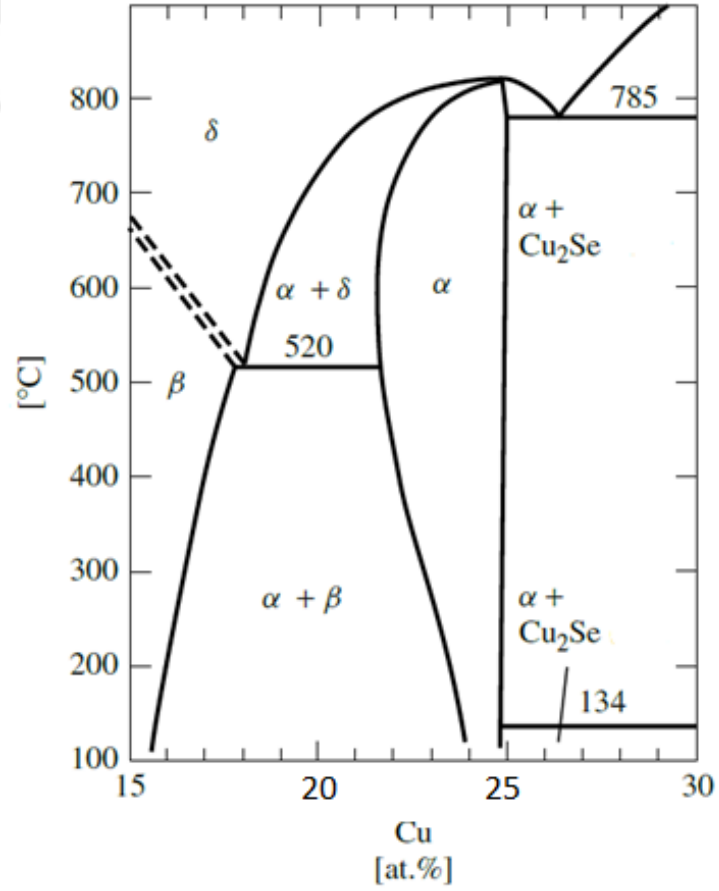


Sonuçta, Denklem 5 ile gösterildiği üzere $CuInSe_2$ ve $CuGaSe_2$ fazlarının karışımı ile istenilen oranda $Cu(In,Ga)Se_2$ fazı elde edilir.





Şekil 1. 10. Cu-In-Se sisteminin üçlü faz diyagramı (Shafarman ve Stolt, 2003)



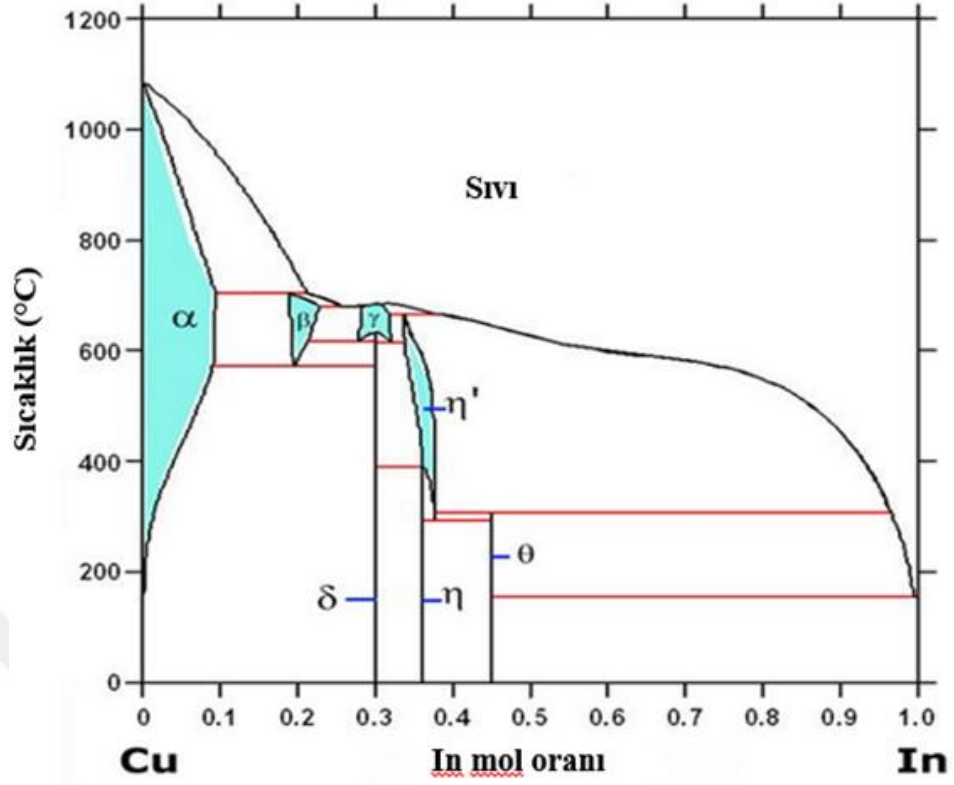
Şekil 1. 11. Cu kompozisyonuna göre Cu_2Se - In_2Se_3 denge faz diyagramı

1.7. Cu-In-Ga İkili Metalik Fazlar

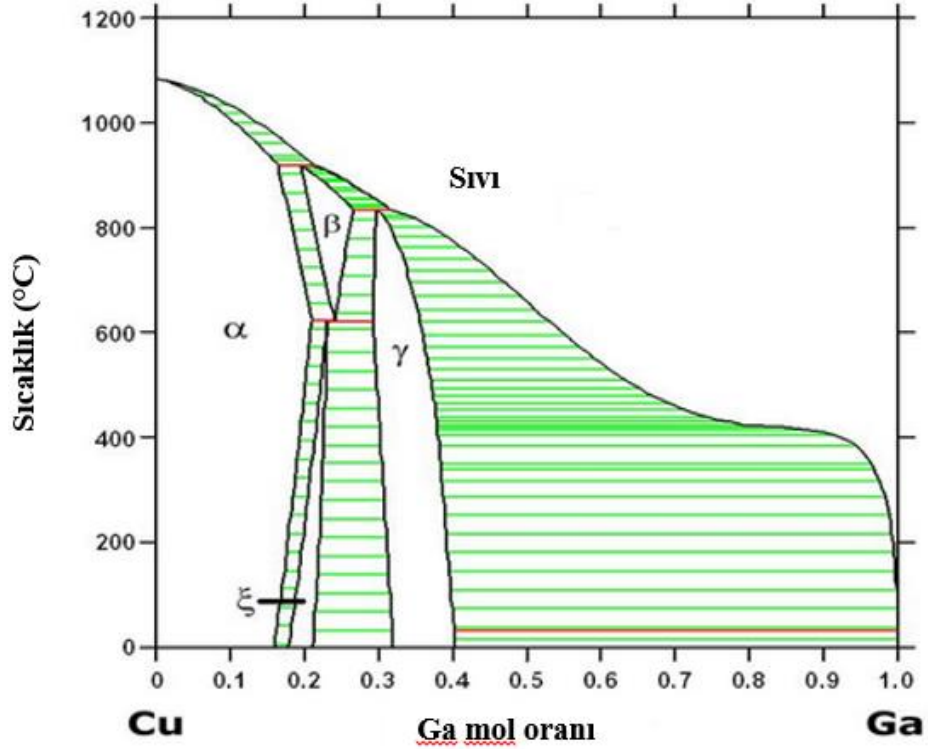
İki-aşamalı buharlaştırma yönteminin ilk aşaması olan, metalik Cu-In-Ga katmanlarının büyütülme aşamasıdır. Önceki bölümde bahsedildiği üzere bu aşamada gerçekleşen reaksiyonların kinetikleri ve fazların meydana geliş sırası, metalik katmanların başlangıç durumlarına güçlü bir şekilde bağlıdır (Wolf ve Müller, 1997). Bu nedenle, metallerin faz dağılımları ve morfolojisi, katmanların elementel kompozisyonundan, depolama sıralamasından ve tavlama ile altlık sıcaklıklarından etkilenir. Cu-In-Ga metallerinin ikili faz kompozisyonları ve reaksiyon kinetikleri bu bölümde incelenecektir.

Cu-In ve Cu-Ga ikili sistemine ait termodinamik faz diyagramları Şekil 1.12 ve Şekil 1.13 ile verildi. Ara metalik faz yapısına sahip Cu-In ve Cu-Ga sistemleri Hume-Rothery faz grubuna ait sistemlerdir. Cu-In faz diyagramına göre, 6 farklı ikili bileşiğe ait ara fazlar mevcuttur. Bunların arasından $\delta(\text{Cu}_7\text{In}_3)$, $\eta(\text{Cu}_{16}\text{In}_9)$ ve $\theta(\text{Cu}_{11}\text{In}_9)$ fazları düşük sıcaklıkta kararlı kompozisyona sahip iken β , γ ve η' fazları ise yüksek sıcaklıklarda kararlı olmayan fazlardır. Cu-In faz diyagramına göre termodinamik sınırlar içerisinde In-zengini Cu-In bileşiği oluşturmak mümkün değildir. Bu nedenle, iki-aşamalı büyütme yöntemi kullanılarak üretilen CuInSe_2 ince filmlerde, yöntemin ilk aşamasında metal katmanların kompozisyonun $\text{Cu/In} \sim 1$ olması halinde, film yapısında homojen bir CuIn fazı gözlenmez. Bu fazın yerine Cu-zengini $\theta(\text{Cu}_{11}\text{In}_9)$ veya In fazları meydana gelir. Bu durum, Cu-In depolanması ile üretilen filmlerin yüzeyinde neden In damlalarının oluştuğunu iyi bir şekilde açıklar (Bülent M Başol vd., 1996). Ayrıca metallerin kendi aralarındaki çözünürlükleri metal-Se sistemlerin aksine belirlidir. In elementi Cu-fcc (α -fazı) kristali içerisinde sıcaklığa bağlı olarak %10'a kadar çözünebilir. In, 400 °C'de Cu-fcc kristali içerisinde %5,20 oranında çözünür.

Cu-Ga faz diyagramında, oda sıcaklığında, Cu, Cu(Ga) (α -fazı), CuGa_2 bileşikleri gibi 3 farklı modifikasyona sahip γ -fazı (Cu_9Ga_4) ve Ga-fazları bulunur. CuGa_2 ve Cu_9Ga_4 fazları stokiyometrik olmayan ancak termo-kimyasal kararlılığa sahip fazlardır. Ga elementinin Cu-fcc (α -fazı) kristali içerisinde %20'ye kadar çözünebilir. Bu oran, In'un Cu kristali içerisindeki çözünürlüğünden daha büyüktür. Ayrıca %40'dan fazla Ga içeren Cu-Ga ikili bileşiklerinde termodinamik hassasiyet artmaktadır. Bu durum, saçtırma yönteminde kullanılan Cu-Ga metal kaynaklarında, Ga elementinin neden sınırlandırıldığını açıklar.



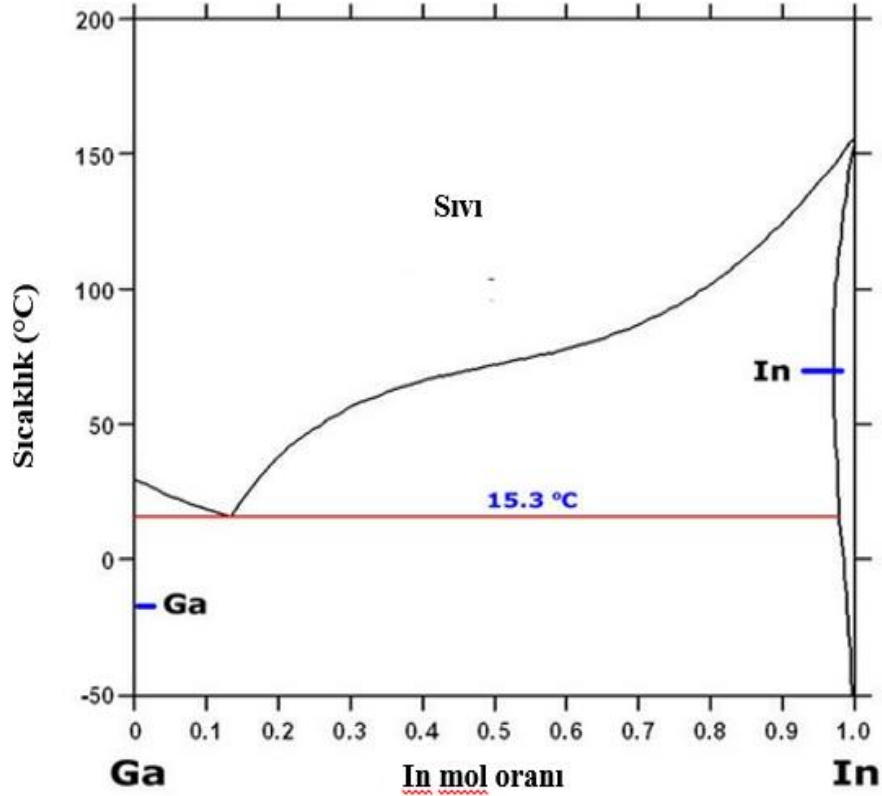
Şekil 1. 12. Cu-In ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Liu vd., 2002)



Şekil 1. 13. Cu-Ga ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Ider, 2003)

Cu-In ve Cu-Ga katmanlı yapılarının oda sıcaklığında reaksiyon kinetikleri sırasıyla Kepnerr ve ark. ile Tikhomirova ve ark. tarafından araştırıldı (Keppner vd., 1986; Tikhomirova vd., 1972). Araştırmalar kapsamında Cu'ın In içerisinde ve Ga içerisinde çözünmesiyle CuIn_2 ve CuGa_2 metal arası alaşımları elde edildi. Bu çalışmalara göre Cu'ın kimyasal difüzyon katsayısı karşılaştırıldığında, Cu-Ga difüzyon katsayısının ($1,34 \times 10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) Cu-In difüzyon katsayısından ($10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$) çok yüksek olduğu sonucuna varıldı. Bu durum, oda sıcaklığı ve üzerindeki sıcaklıklarda, Cu'ın Ga içerisindeki çözünürlüğünün sıfırdan farklı olduğu sonucu (Şekil 1.13) ile uyum içerisinde. Ayrıca bu durum Cu'ın In içerisinde 430 K sıcaklığına kadar neden çözünemediği sorusuna da açıklık getirdi.

Ga-In ikili sistemine ait faz diyagramı Şekil 1.14 ile verildi. In-Ga sistemi diğer ikili sistemlere kıyasla basit ve ötektik tipi bir sistemdir. Bu ikili sistemde, In'un katı α -Ga içerisinde çözünürlüğü ihmal edilecek kadar düşüktür. 15,3 °C ötektik sıcaklığında Ga %2,3 oranında In içerisinde çözünebilmektedir.

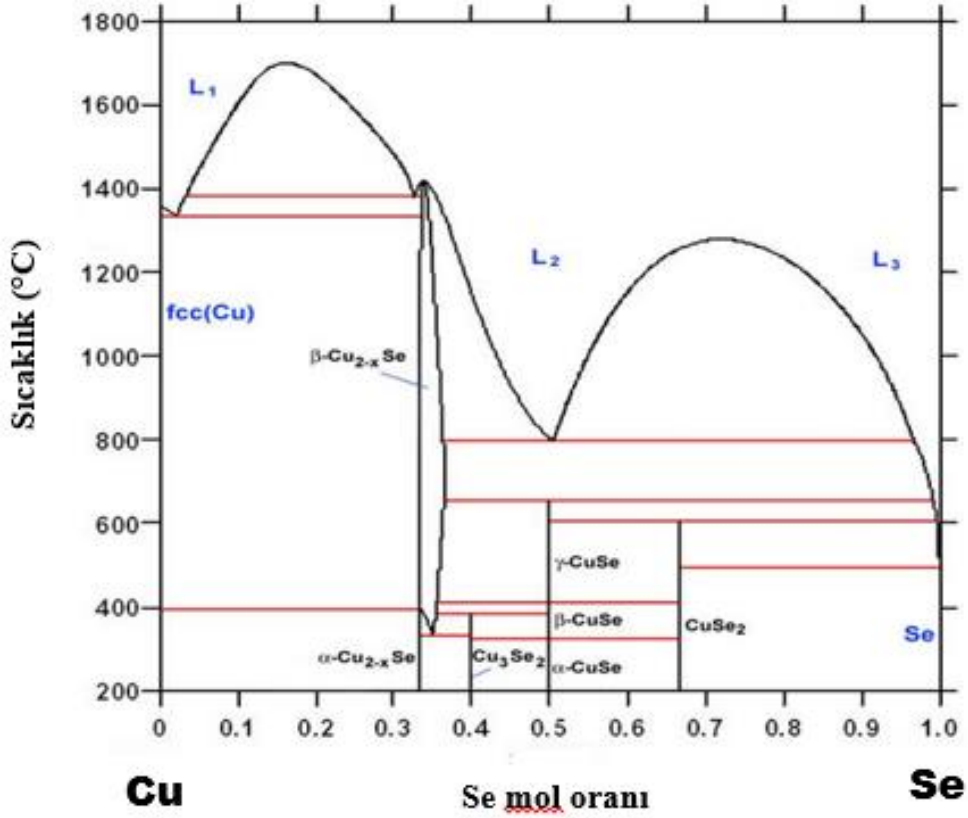


Şekil 1. 14. Ga-In ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Anderson ve Ansara, 1991)

1.8. Metal-Se Faz Diyagramları

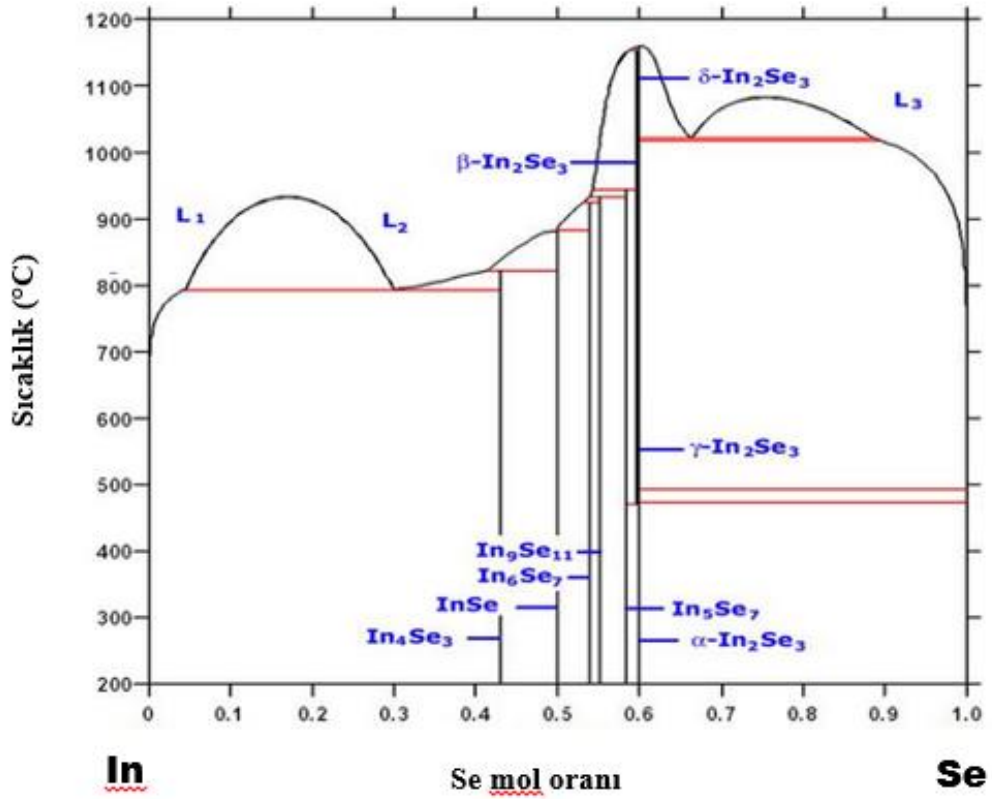
Yüksek verime sahip yarıiletken tabanlı CIGS ince film güneş pili üretmek için, filmin kimyasal yapısının veya ticari uygunluğunun geliştirilmesi ve genişletilmesinde bir çok zorlukla karşılaşılır. Ancak yapıyı oluşturan elementlerin ve bu elementlerden oluşan alt-bileşik sistemlerin faz diyagramları ve termodinamik özellikleri bilinirse, sistemin oluşum mekanizmaları ve kullanılabilir ticari uygulamaları hakkında bilgilere ulaşılabilir. Bu anlamda, bu bölümde, Cu-In-Ga metallerinin Se ile olan ikili faz davranışları ayrı ayrı incelenecektir.

Cu-Se ikili sistemine ait faz diyagramı Şekil 1.15 ile verildi. Cu-Se'e ait Cu_{2-x}Se , CuSe, CuSe_2 ve Cu_3Se_2 olmak üzere 4 farklı ikili ara faz vardır. Bu fazlar arasından sadece Cu_{2-x}Se fazı eşleşik erime (congruent melting) davranışı gösterir. Yani bu faz, yaklaşık 123 °C sıcaklığında, düşük sıcaklık $\alpha\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ fazından stokiyometrik olmayan yüksek sıcaklık $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ fazına dönüşmektedir. Diğer üç faz CuSe, CuSe_2 ve Cu_3Se_2 stokiyometrik bileşiklerdir. Sadece CuSe fazı, $\alpha\text{-CuSe}$, $\beta\text{-CuSe}$ ve $\gamma\text{-CuSe}$ gibi üç farklı kombinasyonda bulunur. Faz diyagramı için 600°C'deki koşullar incelendiğinde, 3-aşamalı büyütme yönteminin 2. aşamasından sonra neden sıvı $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ fazının oluştuğu daha iyi anlaşılmaktadır.



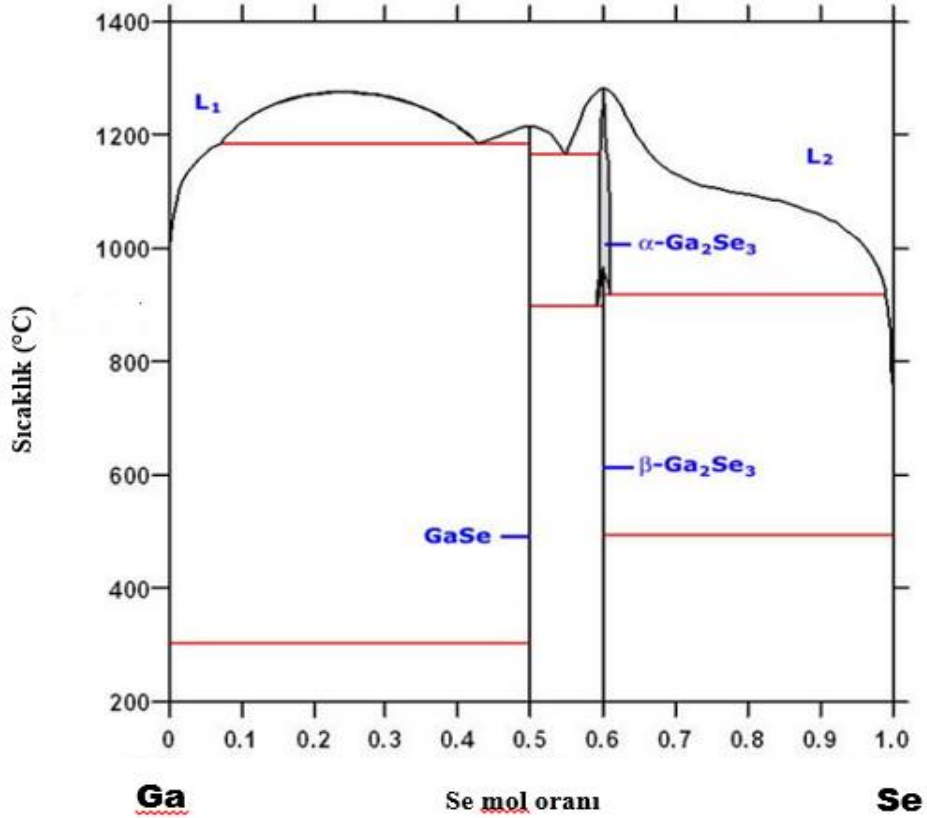
Şekil 1. 15. Cu-Se ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Glazov ve Kim, 1990)

In-Se ikili sistemine ait faz diyagramı Şekil 1.16. ile verildi. Faz diyagramına bakıldığında, In-Se fazına ait In_4Se_3 , InSe , In_6Se_7 , $\text{In}_9\text{Se}_{11}$, In_5Se_7 gibi fazlara (bileşiklere) ek olarak In_2Se_3 'ün $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$, $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ ve $\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$ fazları da oluşmaktadır. Faz diyagramına göre, termodinamik gerekliliğinin bir doğal sonucu olarak, 3-aşamalı büyütme yönteminin 1. aşamasında $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ fazını elde edebilmek için yaklaşık 400 °C'de Se atmosferi altında In katmanının kaplanması gerekir.



Şekil 1. 16. In-Se ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Li vd., 2003)

Ga-Se ikili sistemine ait faz diyagramı Şekil 1.17 ile verildi. Faz diyagramı incelendiğinde, Ga-Se ait GaSe ve Ga₂Se₃ olmak üzere iki stabil ara faz olduğu görülmektedir. GaSe tek hat boyunca stokiometrik iken, Ga₂Se₃'ün iki farklı fazı mevcuttur: (i) β-Ga₂Se₃; Monoklinik kristal yapısına sahip düşük sıcaklık fazı, (ii) α-Ga₂Se₃; kübik çinko-sülfid yapıya sahip ve yaklaşık 900°C'ye kadar kararlı olan yüksek sıcaklık fazı. 905 °C civarında ve %55 Se içeren kompozisyon koşullarında GaSe ve α-Ga₂Se₃ katı fazları içerisinde çözünen sıvı fazın bulunduğu yerde ötektik nokta vardır.



Şekil 1. 17. Ga-Se ikili sistemlerinin termodinamik-faz diyagramı (Ider, 2003)

1.9. Literatür Özeti

Kalkopirit yapıda kristalleşen CuInSe_2 soğurma katmanı tabanlı güneş pillerinin, son otuz yıldaki gelişimine bakıldığında, yüksek verimli ince film güneş pilleri arasındaki en önemli adaylardan biri olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Ancak yüksek verim için CIS soğurma katmanına Ga ve S katkısının gerekliliği de bariz bir şekilde görülmektedir. Tuttle ve arkadaşları, Cu(In,Ga)(S,Se)_2 tabanlı güneş pillerinin karakterizasyonu ve modellenmesi ile ilgili yaptıkları çalışma sonucunda, CIS yapılarına Ga ve S katkısının gerekliliğini öngördüler (Tuttle vd., 1995). CIGS güneş pillerinden yüksek verim elde edilmesinin dışında, CIGS fotovoltaik pillerinin radyasyona karşı dayanıklı olması, çevresel faktörlere karşı (rüzgar, nem vb.) uzun süre kararlılık gösterebilmesi ve ayrıca uzay uygulamaları için uygun özelliklere sahip olması (en yüksek Watt/kg) diğer kullanım avantajları arasında ifade edilmektedir (Ishizuka vd., 2009). CIS soğurma katmanına, hem kontrollü $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı hem de $[\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ oranı katkılanarak, güneş pili

uygulamalarına uygun yasak enerji aralığına sahip Cu(In,Ga)(S,Se)_2 katmanlar elde edilmektedir (Kamada vd., 2016; Palm vd., 2003; Singh vd., 2006)

Yüksek verime sahip kalkopirit CIGS soğurma katmanının üretilmesinde kullanılacak yöntem ve bu yöntemde izlenecek rota çok kritiktir. Özellikle tez kapsamında da kullanılan iki-aşamalı yöntemle beraber uniform yapıda CIGS ince filmi elde etmede bir takım zorluklar mevcuttur. İki-aşamalı büyütme yönteminde bileşik tabakanın kompozisyon dağılımına etki eden faktörler; i) Metalik katmanlarının kaplanma sırası, ii) Katmanlar arasındaki reaksiyon hızları, iii) Metal/VIA grubu element oranı ve iv) Reaksiyon boyunca sıcaklık profili ile sıcaklığın artış hızı şeklinde sıralanabilir. Tüm faktörler göz önüne alındığında iki-aşamalı büyütme yönteminde karşılaşılan sorunlardan en önemlisi, bileşik soğurma tabakasının iki fazlı bir yapıya dönüşmesidir. Başol ve arkadaşları, 0,55-0,75 arasında değişen $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranlarına sahip Cu, In ve Ga metalik katmanlarını, H_2Se ortamında 425°C 'de selenleştirerek Cu(In,Ga)Se_2 soğurma katmanını (iki-aşamalı yöntemle) elde ettiler. Daha sonra $\text{Cu(In,Ga)Se}_2/\text{CdS}$ güneş pillerinde Ga dağılımını SIMS yöntemi ile incelediler ve Ga elementinin Cu(In,Ga)Se_2 ince film içerisinde homojen dağılmadığını gözlemlediler. Ancak aynı çalışmada, elde edilen CIGS ince filmlere (post-selenization) yüksek sıcaklıkta (575°C) N_2 atmosferinde ısıl işlem uyguladılar. Bu ısıl işlem sonucu, CIGS yapısı içerisindeki Ga atomlarının yüzeye doğru toplandığını tespit ettiler (Bülent M Başol vd., 1996). Mo geri kontak tarafına Ga birikmesi sonucu Ga-zengini Cu(In,Ga)Se_2 (güçlü p-tipi) fazı oluşurken, In'un yüzeye yakın bölgelerde toplanmasıyla da In-zengini Cu(In,Ga)Se_2 (zayıf p-tipi) bir bölge oluşmaktadır. Ga elementinin Cu(In,Ga)Se_2 yapısı içerisinde homojen dağılmaması sonucu güneş pillerinde verim kayıpları meydana gelmektedir. Başol ve arkadaşları, istenmeyen bu fazların oluşumunu, Ga atomlarının Se veya S atomları ile reaksiyona girmesinin In atomlarına göre daha yavaş olması ile açıkladılar (Bülent M Başol vd., 1996).

Probst ve arkadaşları, Cu-Ga-In dizilimi yerine CuGa-In metalik katmanlarını saçtırma yöntemi ile elde ettiler. Ga düşük erime sıcaklığına sahip olmasından dolayı, ısıl işlem sürecinde katman üzerinde damlacıklar şeklinde dağılmakta ve yapı içerisine homojen bir difüzyon gerçekleşmemektedir. Probst ve arkadaşları, metalik Ga yerine CuGa alışımlı kullanarak, yapı içerisindeki Ga dağılımını homojen duruma getirmek istediler. CuGa-In metalik dizilimi üzerine Se katmanını termal buharlaştırma yöntem kullanarak elde ettiler. Daha sonra CuGa-In-Se dizilimi S atmosferinde hızlı tavlama ile ısıl işleme maruz bırakıp Cu(In,Ga)(S,Se)_2 (CIGSS) ince filmleri ürettiler. Cu(In,Ga)(S,Se)_2 yapıların

geçirimli elektron mikroskobu (TEM) ve SIMS analizlerine göre, CIGSS ince filminin Mo tarafında küçük taneli yapıda, diğer bölgelerde ise büyük/iri taneli yapıda oluştuğunu gözlemlədiler. CuGa alışıını kullanılmasına rağmen, S ve Ga elementlerinin CIGSS yapı içerisinde Mo tarafına yığıldığı yani homojen bir dağılım görülmədiđi anlaşıldı (Probst vd., 2001).

Liao ve arkadaşları, Cu-In-Ga ve CuGa-In dizilimine sahip örnekleri 580°C’de Se atmosferinde ısıtılma maruz bıraktılar. Dizilimin CIGS yapıların yapısal ve optik özellikleri üzerine etkisini araştırdılar. CIGS yapıları içerisindeki elementlerin kompozisyon dağılımlarının kalınlık ile değişimlerini Auger elektron spektroskopisi ölçüm yöntemi ile araştırdılar. İlk dizilime sahip CIGS örneklerinde, Ga’un molibden geri kontak tarafına toplandığını, ikinci dizilime sahip örnekte ise Ga atomlarının dağılımının iyileştiğini gösterdiler (Liao vd., 2013).

I-III-VI₂ bileşikleri üzerinde yapılan araştırmaların büyük kısmı CIGS ve CIGSS gibi çoklu bileşiklerin büyütülmesi, karakterizasyonu ve güneş pilleri uygulanması ile ilgilidir. Literatürde incelendiğinde, CuIn(Se,Te)₂ (CIST) yarıiletken ince filmlerin üretilmesi ve karakterizasyonu hakkında yeterince çalışma yapılmadığı görülmektedir. Diaz ve arkadaşları, CIST ince filmlerini değişik cam altlık sıcaklıklarında termal buharlaştırma sistemini kullanarak ürettiler. Kaynak olarak, CuInSeTe bulk (külçe) yarıiletken bileşiği kullandılar. Bu bileşik, yüksek saflıkta elementler havası boşaltılmış kuartz içerisine konularak uygun sıcaklıkta ısıtılma sonucu elde edilmektedir. Isıtılma işleminin filmlerin kompozisyon, yapısal, optik ve elektriksel özellikleri üzerine etkileri detaylı olarak incelendi. Isıtılma sıcaklığına bağlı olarak n ve p-tipi CIST üretilabileceğini gösterdi (Diaz vd., 1992). Benzer başka bir çalışmada, CuInSe_{2x}Te_{2(1-x)} (x=0,1 ve 0,9) ince filmler CIST bulk bileşik kullanılarak termal buharlaştırma yöntemi ile hazırlandı. CIST filmlerinin, kompozisyon, XRD ve Raman spektroskopisi ölçümlerinin analizleri sonucunda, CuIn(Se_{0.87}Te_{0.13})₂ ve CuIn(Se_{0.95}Te_{0.05})₂ gibi iki-fazlı bir yapı sergilediğini belirttiler. Ayrıca, %10 Se katkılanan CuInTe₂’nin tek fazlı bir yapıda oluşurken, %10 Te içeren CuInSe₂’nin iki-fazlı bir yapıda oluştuğunu tespit ettiler (Rangasami vd., 2011).

Jehl-Li-Kao ve arkadaşları, tek adımda eş-zamanlı buharlaştırma yöntemi ile [Te]/([Se]+[Te]) atomik oranı 0,09, 0,19 ve 0,53 olarak değişen CIST filmlerini, 550-580°C’deki Mo kaplı cam altlıklar üzerinde büyüttüler. [Te]/([Se]+[Te]) atomik oranının artması ile yasak enerji aralığının azaldığını kayıt ettiler. [Te]/([Se]+[Te]) atomik oranı 0,09 olan CIST/CdS güneş pillerinden %7,4’lük verim elde etmeyi başardılar. Bunun yanında

eş-zamanlı buharlaştırılarak üretilen filmlerde, Te ve Se'nin yapı içerisinde homojen bir dağılım gösterdiğini belirttiler (Jehl-Li-Kao vd., 2013). Bu çalışmanın aksine Herberholz ve Carter ise, Mo/Cu/In/Te/Cu/In/Se dizilimine sahip katmanları 600°C reaksiyona tabii tutarak CuInSeTe ince filmleri ürettiler. Üretilen filmlerin açığa bağlı olarak X-ışını kırınım ölçümleri alınarak faz analizleri detaylı olarak yapıldı. Beklenen dörtlü CuIn(Se,Te)₂ bileşiğinin yerine, ayrı ayrı CuInTe₂ ve CuInSe₂ ikili fazların oluştuğu tespit edildi. Ayrıca, CuInTe₂ fazının Mo tarafından, diğer CuInSe₂ fazının ise yüzeye yakın bölgede oluştuğu görüldü (Herberholz ve Carter, 1996).

Başol ve arkadaşları, Mo üzerine büyütülen Te ara yer katmanının, CIS ve CIGS soğurma katmanları üzerine etkilerini araştırdılar. Mo cam üzerine Cu-In veya Cu-In-Ga katmanları depolanmadan önce 20-200 Å kalınlığında Te katmanı buharlaştırdılar. Yapılan incelemeler sonucu, az miktardaki Te'ün, CIS/CIGS kompozisyonunu değiştirmedini belirttiler. Metalik katmanların selenleştirmeden önce ve sonraki yapılarına ait taramalı elektron mikroskobu (SEM) görüntülerine bakıldığında, altlık-film arasındaki ince Te katmanının, örneklerin mikro yapısını düzgülendirdiği ve adezyonunu arttırdığı sonucuna vardılar (Bulent M Basol vd., 1991; Bülent M Başol vd., 1996).

Fiat ve arkadaşları tarafından, Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}Te_y)₂ (CIGST) beşli bileşiklerinin yapısal ve optik özellikleri araştırıldı. Elektron demetli buharlaştırma yöntemiyle Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}Te_y)₂ (y=0, 0,2, 0,4, 0,6, 0,8 ve 1) CIGST ince filmleri elde ettiler. Daha sonra inert atmosferde ve farklı sıcaklıklarda ince filmlere ısı işlem uyguladılar. CIGS ve CIGT filmlerinin kompozisyonuna ve tavlama sıcaklığına bağlı olarak, filmlerin yasak enerji aralıklarının 1,13 eV (x=0) ile 1,06 eV (x=1) arasında değiştiğini açıkladılar (S Fiat vd., 2013). Yine aynı grup tarafından, Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}Te_y)₂ (x=0 ve 0,6) ince filmler Mo kaplı cam altlıklar üzerinde üretildi. Isıl işlem yapıldıktan sonra, bu yapılar üzerine Al kaplanarak Mo/CIGST/Al Schottky yapısı elde edildi. Mo/CIGST/Al Schottky yapısının, idealite faktörü, bariyer yüksekliği, sıcaklık katsayıları gibi birçok diyot parametresi, 150-300 K sıcaklık aralığından elde edilen akım-voltaj karakteristikleri yardımıyla incelendi. Elektriksel özelliklerin Te katkısına ve sıcaklığa güçlü bir şekilde bağlı olduğu vurgulandı (Songül Fiat vd., 2014).

Literatürde Cu(In,Ga)Se₂ ince film güneş pillerinin performansını olumsuz etkileyen parametrelerden yukarıda bahsedildi. Özellikle, iki-aşamalı yöntemde, Cu/In/Ga/Se katmanlarının inert atmosferde tavlama veya Cu/In/Ga katmanların inert atmosferde H₂Se ortamında selenleştirilmesi sırasında, Ga ve kısmen Se atomlarının ince film

örneğinin içerisinde homojen dağılmadığı açıkça ifade edildi. Bu durumun, güneş pili verimini etkileyen sorunların başında gösterilen faz ayrışımına neden olduğu tartışıldı. Yukarıda bahsedilen nedenlerden dolayı, özellikle Ga konsantrasyonunun CIGS içerisinde homojen dağılımı sağlanır ise, CIGS tabanlı yüksek verimli güneş pili üretimi konusunda ilerlemeler kaydedileceği öngörülmektedir. Doktora tez çalışması kapsamında, iki-aşamalı yöntemle beraber Se yerine aşamalı olarak Te katkısı yapılarak CIGST filmlerinin üretilmesi planlandı. Eğer Te katkılı CIGS filmlerde Ga ve Se atomlarının geri kontak Mo tarafına toplanması önlenemez ise yüksek verimli güneş pillerin elde edileceği öngörüldü. Bu yüzden, Te katkısının CIGS filmin mikro yapısına, kompozisyonuna ve faz dağılımı üzerine etkilerinin araştırılması hedeflendi.

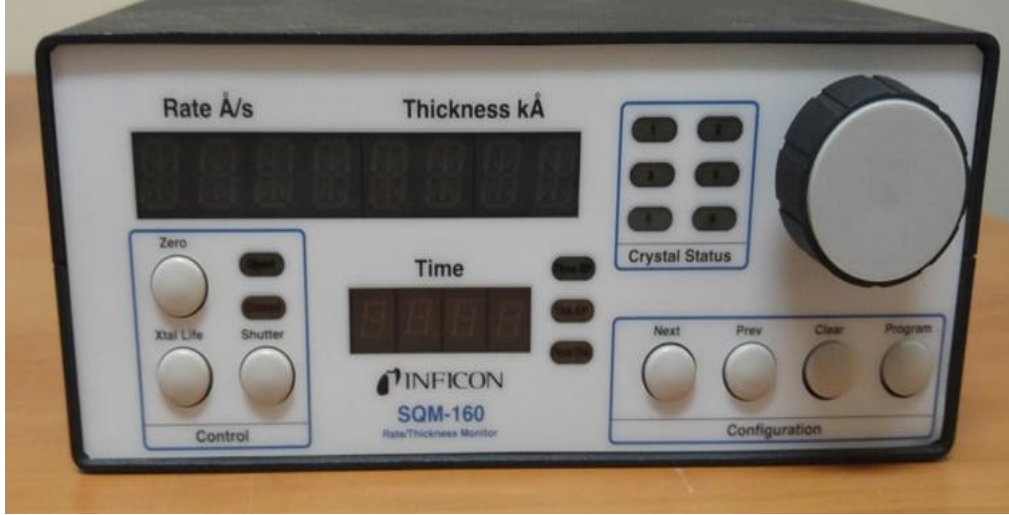
2. YAPILAN ÇALIŞMALAR

2.1. Giriş

Tez kapsamında Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ ince filmler iki farklı yöntem kullanılarak elde edildi. İlk bölümde Cu-In-Ga katmanlar elektron demetli buharlaştırma sistemi kullanılarak Mo kaplı soda-kireç cam altlıklar üzerinde büyütüldü. İkinci bölümde ise, bu dizilime sahip katmanlar elektro-depolama yöntemi ile Mo kaplı paslanmaz çelik folyo altlıklar üzerinde üretildi. Önceki bölümlerde, Na'un CIGS filminin adezyonunu artırıcı, tane yapısını ve elektriksel özelliklerini iyileştirici etkilerinden bahsedildi. Bu yüzden, her iki yöntem ile üretilen Cu-In-Ga dizilimler üzerine termal buharlaştırma sistemi ile NaF katmanı buharlaştırdı. Bu dizilime sahip katmanlar üzerine Te ve Se sırasıyla elektron demetli buharlaştırma ve termal buharlaştırma yöntemleri kullanılarak kaplandı. Cu-In-Ga-NaF/Te/Se katmanları uygun sıcaklıkta reaksiyona tabii tutularak CIGST ince filmleri üretildi

2.2. İnce Film Kalınlık Kalibrasyonu

İnce filmlerin kalınlık değeri filmin stokiometrisi üzerinde önemli bir etkiye sahiptir ve birçok yöntem ile kalınlık değerleri ölçülebilir. Stokiometride sapmalar, istenmeyen ikincil fazların oluşmasına sebep olur. Bu yüzden, ince film kalınlık değerinin tam olarak belirlenmesi, özellikle optik ve elektrik ölçümler için büyük bir önem arz etmektedir. İlk bölümde, Cu-In-Ga-Se-Te diziliminde, ikinci bölümde ise Se-Te dizilimindeki element kalınlıkları buharlaştırma sistemlerine adapte edilen Inficon SQM 160 marka kristal kalınlık monitörleri ile kontrol edildi (Şekil 2.1). DEKTAK 3M profilometre yardımıyla belirlenen film kalınlıklarına karşılık gelen monitör değerleri kullanılarak, her bir katman için kalınlık kalibrasyon eğrileri oluşturuldu. DEKTAK 3M kalınlık profilometresi iğne temas tekniği kullanarak film kalınlıklarını ölçen bir cihazdır. Film yüzeyinde ileri geri hareket ettirilerek ölçüm yapmaktadır. Ayrıca, filmlerin pürüzlük derinlik ölçümleri ve yüzey aşınmaları hakkında detaylı bilgiler elde edilebilir.



Şekil 2. 1. Inficon SQM 160 kalınlık monitörü

2.3. $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ İnce Filmlerinin Cam Altlıklar Üzerine Büyütülmesi

$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ ince filmleri, $10 \times 17,5$ mm alanlı ve yaklaşık $1 \mu\text{m}$ kalınlıklı molibden kaplı soda-kireç cam altlıklar üzerine büyütüldü. Depolama işleminden önce Mo kaplı altlıklar ultrasonik temizleyicide metanol ile 5 dakika boyunca temizlendi ve ardından argon gazı kullanılarak altlık yüzeyleri kurutuldu. CIGST ince filmlerinin, Cu (99,999%), In (99,99%), Ga (99,995%), Se (99,999%), Te (99,999 %) ve NaF (99+%) katmanları vakumda buharlaştırılarak elde edildi. Ancak, Cu, In, Se, Te ve NaF buharlaştırılmadan önce, 13 mm çapa sahip tablet kalıbında belirli bir basınç altında preslenerek silindirik tablet haline getirildi. Ga ise düşük erime sıcaklığına sahip olmasından (30°C) dolayı yarı-eriyik halde buharlaştırıldı.

Şekil 2.2 (a)'da gösterilen elektron demetli buharlaştırma sisteminde Cu-In-Ga-Te-NaF katmanları büyütüldü. İkinci adımda ise büyütülen bu katmanlar üzerine termal buharlaştırma sistemi kullanılarak Se katmanı çekildi. Büyütme esnasında katmanların depolama sıralaması Te/In/Cu/Ga/NaF/Se olacak şekilde tercih edildi. Bunun nedeni önceki bölümlerde bahsedildiği üzere, Ga'un ısıl işlem esnasında altlık tarafına doğru toplanmasının önlenmesi amaçlandı. Bu sebeple, Ga'un metalik katmanların en üste olacak şekilde kaplanması kararlaştırıldı. $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ ince filmlerde, Se yerine aşamalı olarak $[\text{Te}]/([\text{Se}]+[\text{Te}])$ oranları değiştirilerek Te katkısı yapıldı. Bu yapıda, x'nin molar

oranı 0,3 olarak sabit alındı ve y molar oranı ise, Se ve Te kalınlıkları ayarlanarak 0'dan kademeli olarak 1'e değiştirildi.

Buna ek olarak, altlık-film arasında büyütülen Te katmanının, ince filmlerin mikro yapısını düzgünleştirdiği ve adezyonunu arttırdığı bilinmektedir (Bulent M Basol vd., 1991). Bu nedenle, Mo kaplı altlık üzerine ilk olarak Te filmi buharlaştırıldı. Elektron demetli buharlaştırma sisteminde, ilk olarak belirlenen kalınlıkta Te katmanı Mo kaplı cam altlıklar üzerine büyütüldü. Elektron-demetli buharlaştırma sistemi üç farklı potaya sahip olduğundan, In ve Cu elementleri vakum bozulmaksızın ardışık buharlaştırıldı. Son aşamada ise, yine farklı potalar kullanılarak önce Ga ve sonra NaF katmanları kaplanarak istenilen katman dizilimi oluşturuldu. Katmanların buharlaştırma sürecinde, elektron demetli buharlaştırma sistemi ile termal buharlaştırma sisteminde vakum değeri sırasıyla 2×10^{-6} ve 1×10^{-5} torr olarak kayıt edildi. Bütün katmanlar altlıklar üzerine oda sıcaklığında buharlaştırıldı. NaF katmanı, 1-2 Å/s Abuharlaştırma hızı ile büyütülürken diğer filmler ortalama 4-5 Å/s değişen buharlaşma hızları ile büyütüldü. Literatürde en yüksek verimin elde edildiği güneş pili uygulamalarında kullanılan $[Ga]/([Ga]+[In])$ ve $[Cu]/([Ga]+[In])$ oranları sırasıyla 0,2-0,3 ve 0,7-0,9 değerleri arasında değişmektedir. $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}Te_y)_2$ ince filmler hazırlanırken, $[Ga]/([Ga]+[In])$ ve $[Cu]/([Ga]+[In])$ oranları sırasıyla 0,3 ve 0,8 olacak şekilde metalik katmanlar altlık üzerinde elde edildi. Bu oranlara karşılık gelen Cu, In, Ga metalik katmanlarının beklenen (nominal) kalınlıkları sırasıyla 250, 480 ve 150 nm'dir. Ayrıca, bu katman üzerinde büyütülen NaF'un kalınlığı ise yaklaşık 2 nm civarındadır.

Mo/Te/In/Cu/Ga/NaF yapısı üzerine Se katmanı, vakumda termal buharlaştırma yöntemi ile büyütüldü (Şekil 2.2(b)). Se katmanı Mo kayıkçık kullanılarak yaklaşık 10^{-5} torr vakumda buharlaştırılarak kaplandı. $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}Te_y)_2$ ince film yapısındaki $[Te]/([Se]+[Te])$ oranı, 0, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ve 1 olacak şekilde hazırlandı. Farklı atomik konsantrasyonlara karşılık gelen, Se ve Te filmlerin kalınlıkları Tablo 2.1 ile verildi. Te ve Se katmanları belirlenen stokiometrik oranlara göre kaplanmasına rağmen, reaksiyon sürecinde Se buhar basıncından dolayı Se kaybı meydana gelmektedir. Bu yüzden, Se miktarını %10, %30 ve %50 fazla olacak şekilde filmler hazırlandı. %30 fazla Se katıldığında, hemen hemen stokiometrik $Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}Te_y)_2$ filmler elde edildi. Bu yüzden, örneklerimiz hazırlanırken Se katmanının kalınlığı %30 oranında arttırıldı. Son durumda, ısıl işlem öncesinde soğurma katmanlarının toplam kalınlığı 2-2,5 µm arasında değişmektedir.



Şekil 2. 2. (a) Elektron demeti ile buharlaştırma sistemi ve (b) Varian NRC 840 termal buharlaştırma sistemi

Tablo 2.1. Cam altlık üzerine büyütülen CIGST filmlerinde değişen $[Te]/([Se]+[Te])$ oranlarına göre Se ve Te için hesaplanan kalınlık değerleri

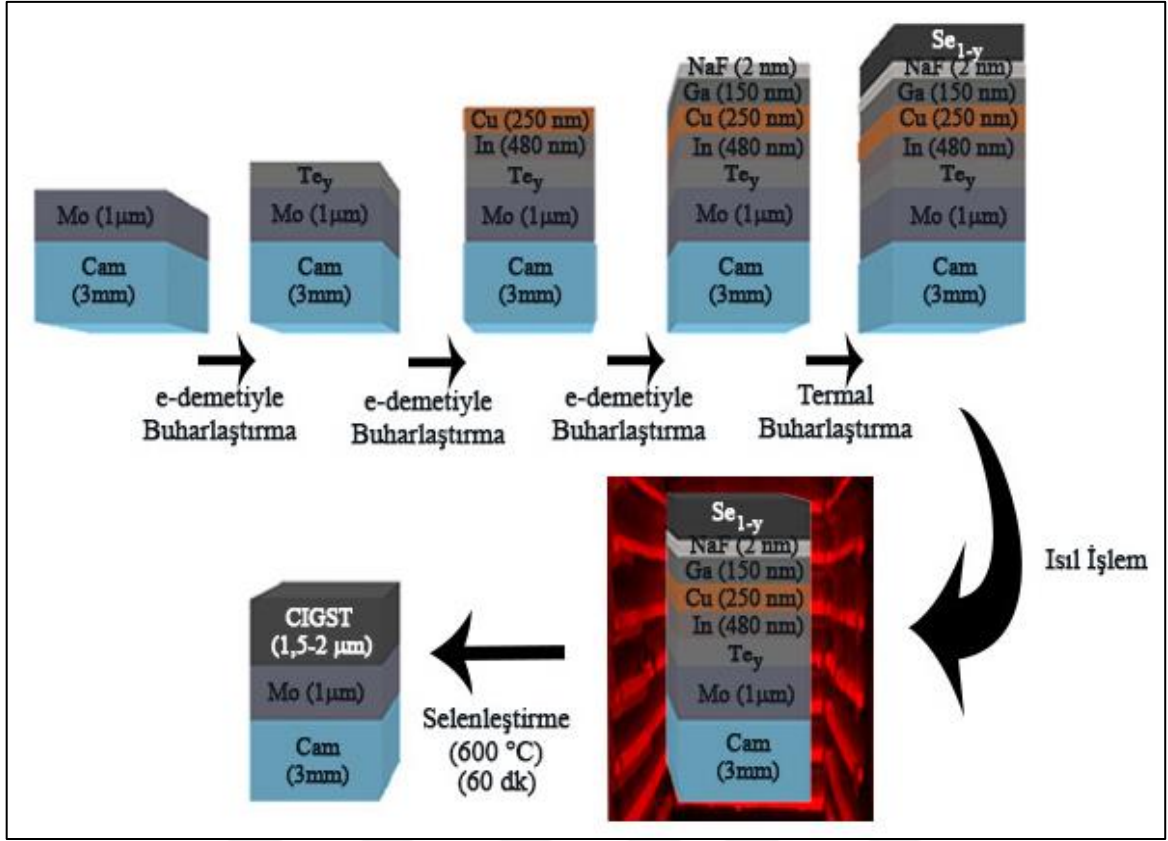
Atomik Oran [y = Te/(Te+Se)]	Kalınlık (nm)	
	Se	Te
0	1375	0
0,2	1100	340
0,3	960	510
0,4	825	685
0,5	690	850
0,6	550	1020
0,7	415	1195
0,8	275	1365
1	0	1710

Mo kaplı cam altlıklar üzerine iki seri CIGST ince filmleri üretildi. Bunlar:

i) Birinci seride, CIGST ince filmlerinin optimum üretim şartlarını belirlemek için Te/In/Cu/Ga/NaF/Se bütün katman yapısı, hiçbir ön ısıl işlem yapılmaksızın, inert gaz ortamında farklı sıcaklık ve sürelerde ısıl işleme tabi tutuldu (Tablo 2.2). Özellikle belirtmeli ki, tavlama işlemlerinden önce altlık katman yapısı, herhangi bir kısmi reaksiyona maruz bırakılmadı. Isıl işlem yapılmadan önce tüp fırın reaksiyon sıcaklığına çıkarıldı ve tavlamanın gerçekleştirileceği kuvars tüp 50 mTorr vakum seviyesinde Ar gazı ile süpürüldü. Daha sonra, örnekler önceden ısıtılan fırının içerisine 1°C/s ısınma hızı olacak şekilde sürülerek tavlandı. Tavlamadan sonra altlıklar fırının soğuk bölgesine inert gaz ortamında çekilerek oda sıcaklığına kadar soğuması beklendi. Birinci seri örneklerin üretim süreci Şekil 2.3 ile şematik olarak gösterildi. Farklı altlıklar üzerinde büyütülen filmlere ait görüntüler Şekil 2.4 (a)-(d) ile verildi.

ii) İkinci seride üretilen CIGST filmlerine uygulanan ısıl işlem, süreç bakımından birinci seriden farklılıklar göstermektedir. İkinci seri örnekler, elektron demetiyle buharlaştırma sistemi ile Te/In/Cu/Ga/NaF beşli dizilime sahip üretilerek 325°C'de 20 dakika boyunca argon atmosferinde ön ısıl işleme tabii tutuldu. Daha sonra termal buharlaştırma yöntemi kullanılarak ön ısıl işlem görmüş yapı üzerine ekstra %30 Se içeren Se katmanı buharlaştırıldı. Bu yapı, önceden 525°C'ye ısıtılan fırın içerisine sürüldü ve fırın 30 dakika süre ile 575°C'ye çıkartıldı. Bu sıcaklıkta ince filmler 30 dakika argon atmosferinde tavlandı. Bu prosedür kullanılarak, atomik oranı 0, 0,3, 0,5 ve 0,7 olan $[Te]/([Se]+[Te])$ $Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})(Se_{1-y}Te_y)_2$ filmler üretildi.

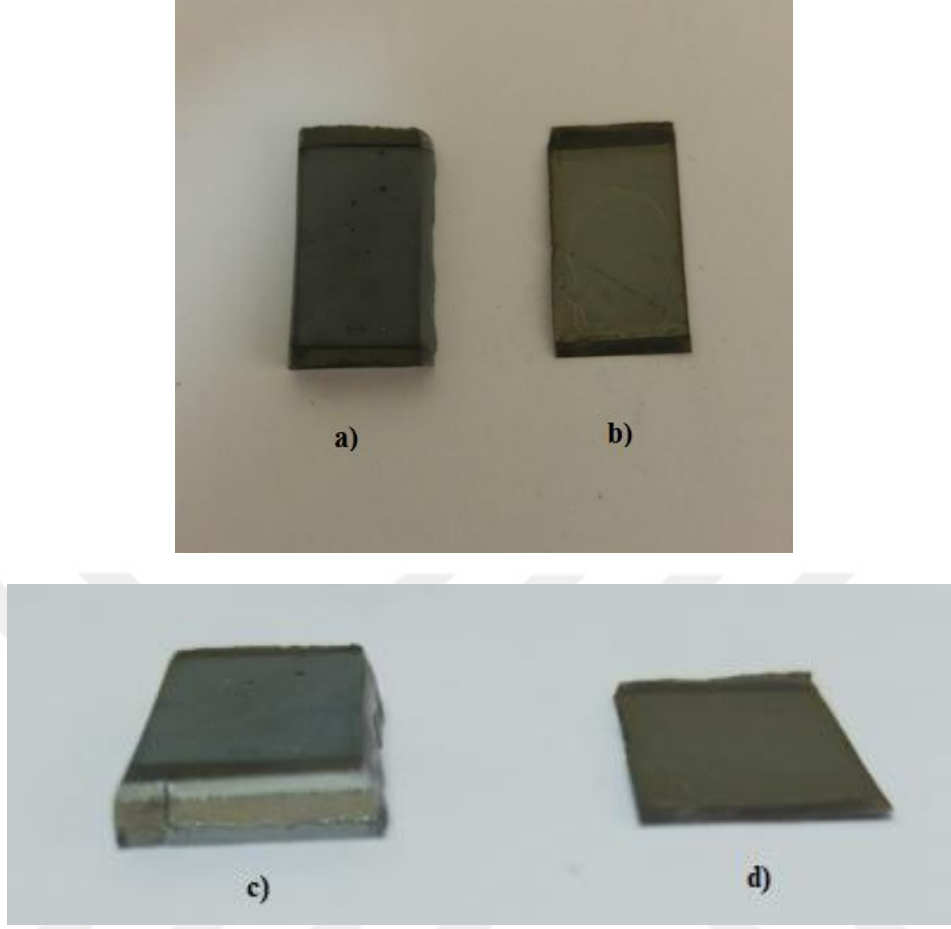
Te katkısız In/Cu/Ga/NaF örneklerin ön ısıl işlem sonrası yüzeylerine termal buharlaştırma yöntemi ile Se (%100 kalınlıkta) katmanı buharlaştırıldı. Örneklerin tavlama sürecinde meydana gelebilecek Se kaybını önlemek için Mo pota içerisine extra Se konuldu. $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ ince filmler, bu katmanların 575°C de 30 dakika tavlama ile üretildi. Bu seriye ait örneklerin üretim aşamaları Şekil 2.5 ile şematik olarak gösterildi.



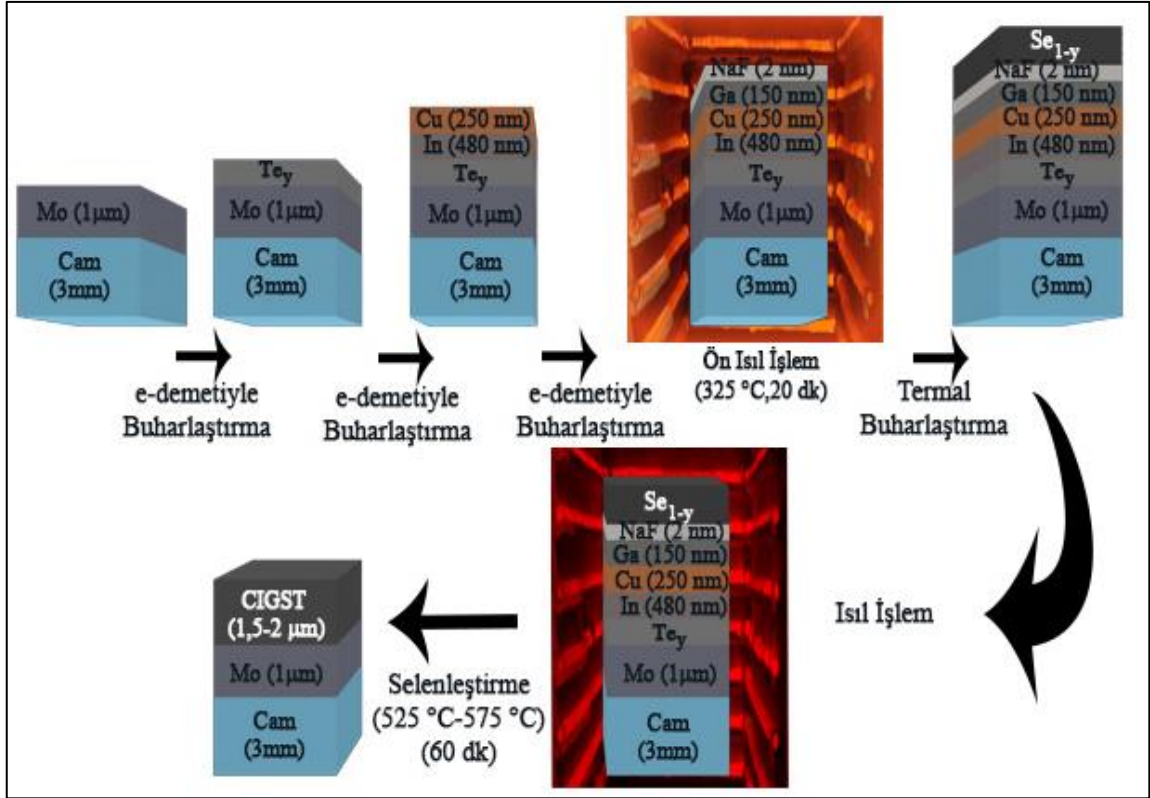
Şekil 2. 3. Birinci seri CIGST örneklerin üretim süreçlerinin şematik gösterimi

Tablo 2.2. Te katkılı CIGS ince filmlerine ait oluşum parametreleri

Te Katkı Oranı [y = Te/(Te+Se)]	Tavlama sıcaklığı (°C)	Tavlama süresi (dakika)
0,4	450	30
0,4	475	30
0,2, 0,6 ve 0,8	580	60
Tüm örnekler	600	60



Şekil 2. 4. (a) Cam üzerine büyütülen, (b) Esnek ve paslanmaz çelik üzerine büyütülen CIGST ince filmlerinin üstten görünümü. (c) ve (d)'de ise sırasıyla (a) ve (b)'deki ince filmlerin kesit görüntüsü verilmektedir



Şekil 2. 5. İkinci seri CIGST örneklerin üretim süreçlerinin şematik gösterimi

2.4. $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ İnce Filmlerinin Esnek Altlıklar Üzerine Büyütülmesi

Tezin ikinci aşamasında, Aksu ve arkadaşları tarafından, Mo kaplı 304 paslanmaz çelik folyo üzerine elektro depolama yöntemi ile kaplanan Cu-In-Ga metalik katmanları kullanıldı. Aksu ve arkadaşları, Cu depolamak için asidik CuSO_4 (0,2-0,5 M, 0,8-1,2 M H_2SO_4) kaplama çözeltisi kullanırken, In ve Ga için yüksek pH a sahip elektrolitler kullandılar. In, Ga kaynağı olarak InCl_3 ve GaCl_3 tuzları, kompleks yapıcı madde olarak ise sitrik asit ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) kullanıldı. Tüm kaplamalar bir platin anot ve bir karıştırma çubuğu kullanılarak 100 ml'lik bir beher içinde gerçekleştirildi. Elektrolitler oda sıcaklığında tutularak Cu, In ve Ga çökeltmede kullanılan akım yoğunluğu yaklaşık $10 \text{ mA} / \text{cm}^2$ 'ye ayarlandı. Cu-In-Ga metalik katmanları SoloPower Inc, şirketinden Bülent Başol ve Serdar Aksu tarafından üretildi. Cu, In ve Ga ince filmlerinin kalınlık kontrolünü, katot altlıklara gelen yüklerin ayrı ayrı sayılması ile belirlediler. Film boyunca kaplanan metalik katmanlarının kompozisyon oranları, $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}]$ için yaklaşık 0,9 ve $x=[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ için ise yaklaşık 0,3'tür. Bu oranlara karşılık gelen Cu, In ve Ga

filmlerinin kalınlıkları sırasıyla 160, 270 ve 90 nm'dir. Mo arka kontağın ve paslanmaz çeliğin kalınlıkları ise sırasıyla 1,5 µm ve 50 µm'dir (Serdar Aksu vd., 2009).

Metalik katmanlar üzerine elektron demeti ile buharlaştırma yöntemi ile Te ve NaF katmanları buharlaştırıldı. Bu adımı, termal buharlaştırma sisteminde Se filminin buharlaştırılması takip etti. Ayrıca buharlaştırma adımlarının hepsi altlıklar ısıtılmadan, oda sıcaklığında gerçekleştirildi. NaF katmanının kalınlığı 2-5 Å aralığında olacak şekilde ayarlandı. Se ve Te atomik oranları $[Te]/([Se]+[Te])$, 0, 0,5 ve 1 olacak şekilde filmler üretildi. Ancak reaksiyon sırasında olası Se kaybını önlemek amacıyla Se kalınlığı %10-50 oranında arttırıldı. Bu oranlara karşılık gelen Se (%100) ve Te kalınlıkları Tablo 2.3 ile verildi.

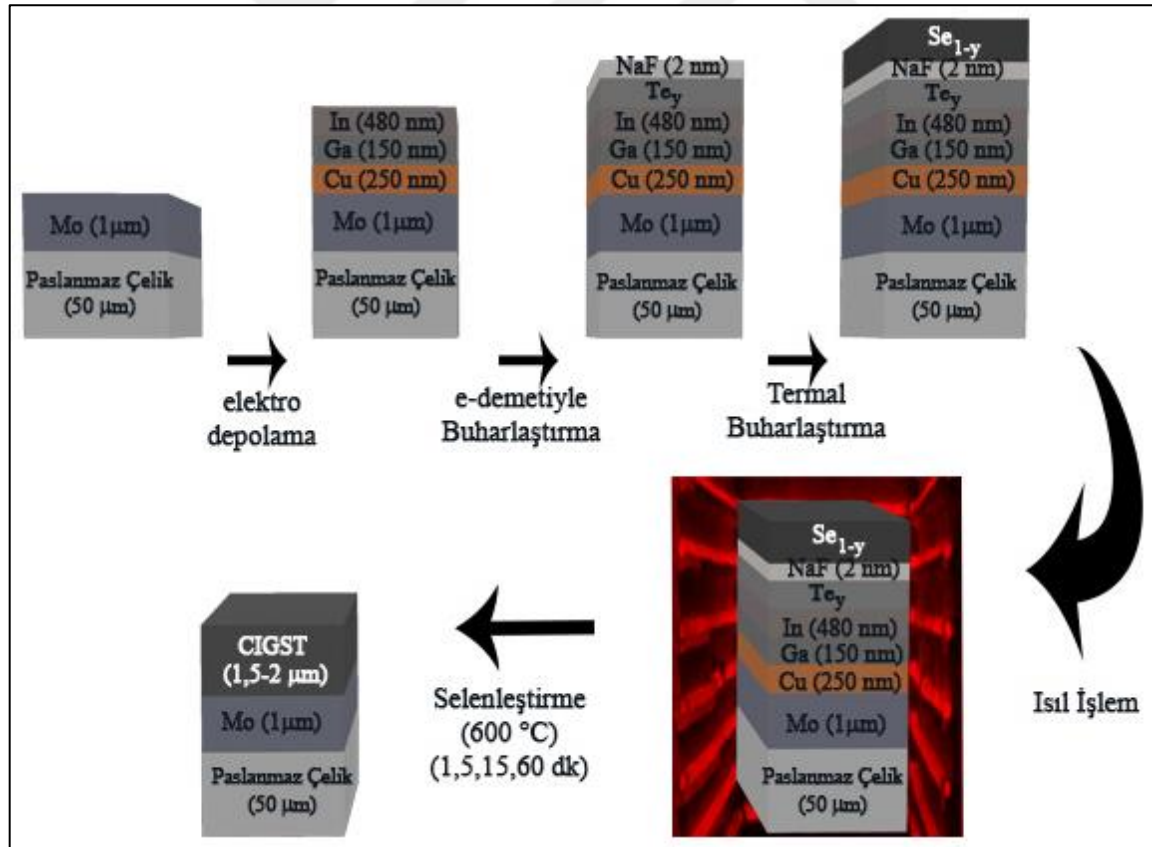
Mo kaplı 304 paslanmaz çelik folyo üzerinde büyütülen (Cu-In-Ga)/Te/NaF/Se katmanları inert atmosferde (5% H₂+95% Ar) 600°C'de, 1, 5, 15 ve 60 dakikalık sürelerde ısıtılma tabii tutuldu (Şekil 2.6). İnce filmlerin ısınma hızını arttırmak için uygulanan ısıtılma sürecinde bazı değişiklikler yapıldı. Bunun için öncelikle fırın reaksiyon sıcaklığına getirildi, ardından kuvars tüp içerisindeki örnekler düşük kütleli bir pota içerisinde konularak 75°C'lik bölmede bekletildi ve daha sonra sıcak bölgeye doğru hareket ettirildi. Bu şekilde sıcaklık artışı 75°C ile 530°C arasında 4-5°C/s oldu. Tavlama sonrası altlıklar fırının soğuk bölgesine çekilerek oda sıcaklığına soğuması beklendi. 600 °C'de 1 ile 60 dakika arasında değişen sürelerde ısıtılma uygulanan Te katkılı $[Cu(In_{0.7}Ga_{0.3})(Se_{1-y}Te_y)_2]$ y=0, 0,5 ve 1 oranlarında hazırlanan örnekler sırasıyla A, B ve C şeklinde kodlandı. Örneğin, Te katkısı içermeyen (y=0) ve 600°C de 1 dakika ısıtılma uygulanan örnek A-1 olarak kodlandı.

Bu çalışmanın bu bölümünde CIGST ince filmleri, iletken olan fakat şeffaf olmayan altlıklar üzerine büyütüldü. Ancak, örneklerin optiksel ve elektriksel karakterizasyonunun yapılabilmesi için örneklerin geçirgen (şeffaf) ve yalıtkan altlıklar üzerinde büyütülmesi gerekmektedir. Mo kaplı 304 paslanmaz çelik folyo üzerinde büyütülen örnekler mekaniksel yolla şeffaf altlıklar üzerine transfer edildi. Başol, ilk kez elektro depolama yöntemi kullanarak SnO₂ üzerinde büyütülen CdTe filmini mekaniksel yolla cam altlıklar üzerine aktarmıştır (B.M Başol, 1980). Bu yaklaşımdan yola çıkılarak, CIGST örneklerinin yüzeyi geçirgen sentetik bir yapıştırıcı (3M Scotch-Weld, DP100 Plus Clear) ile kaplandı ve sonra yapıştırıcının üzeri bir camla kapatıldı. Benzer şekilde, paslanmaz çelik folyolar da sentetik yapıştırıcı ile kalın bir metale tutturuldu. 24 saatlik bekleme süresi sonunda, film üzerine yapıştırılan camın hızlı bir şekilde çekilmesi ile beraber CIGST soğurma

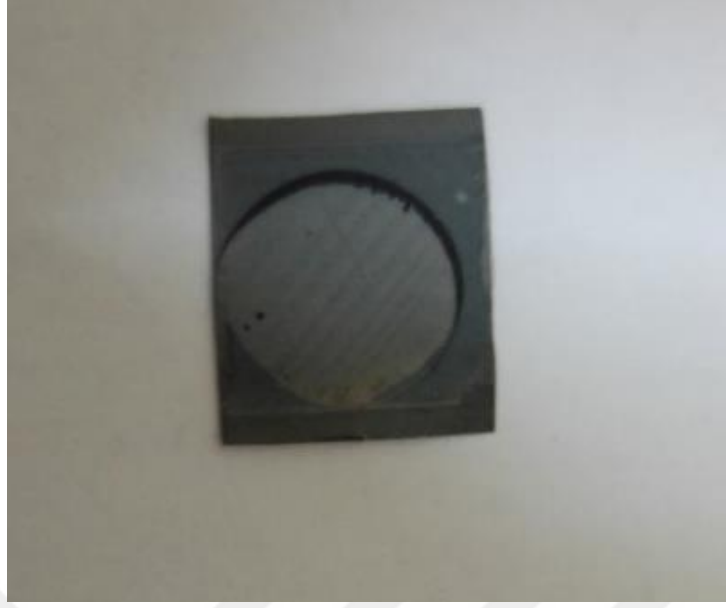
katmanı metal folyodan ayrıldı. Son durumda, cam/yapıştırıcı/CIGST yapısı elde edildi (Şekil 2.7). Optik geçirgenlik ve elektriksel ölçümleri için yapıştırıcı/cam referans örnekleri kullanıldı.

Tablo 2.3. Esnek çelik altlıklar üzerine büyütülen CIGST filmlerinde, değişen $[Te]/([Se]+[Te])$ oranlarına göre hesaplanan kalınlık değerleri

Atomik Oran [y = Te/(Te+Se)]	Kalınlık (nm)	
	Se	Te
0	620	0
0,5	230	600
1	0	980



Şekil 2. 6. Esnek altlıklar üzerine büyütülen CIGST örneklerin üretim süreçlerinin şematik gösterimi



Şekil 2. 7. CIGST filminin cama transfer edilmesinden sonra geriye kalan filmin görüntüsü. Dairesel alan, Mo kaplı paslanmaz çelik altlık bölgesi. Dairesel alan dışında kalan alan ise CIGST ince film ile kaplı bölgedir.

2.5. Üretilen $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ Örneklerin Karakterizasyonu

2.5.1. X-ışını Kırınım (XRD) Analizi

X-ışını kırınım yöntemi, malzemelerin yapısal analizinde kullanılan en önemli karakterizasyon yöntemlerinden biridir. XRD ile kristalik bir malzemenin atomik veya moleküler yapısı, faz kompozisyonu gibi özellikleri belirlenebilir. Bir kristale ait X-ışını kırınım deseni, onu diğer kristal yapılardan ayıran, eşsiz bir desendir. XRD olayının şematik gösterimi Şekil 2.8 ile gösterildi. Bir kristal yapıda meydana gelen XRD desenleri, Denklem (6) ile ifade edilen Bragg Yasası ile belirlenmektedir.

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

Burada d , düzlemler arası mesafe, θ , kırınım açısı ve λ ise gelen X-ışınının dalga boyudur. Gelen ışınlar/dalgalar kristal içerisindeki atomlara çarptığında, her atomda gelen ışımının bir bölümü saçılacak, saçılan dalgaların aynı fazda olduğu doğrultularda kırınımın maksimumları gözlenecektir. Ardışık iki düzlemde kırılan dalgaların aynı fazda olabilmesi

için, kırınımına uğrayan dalgalar ve gelen dalgalar arasındaki yol farkının λ dalga boyunun tam katları olması gerekir.

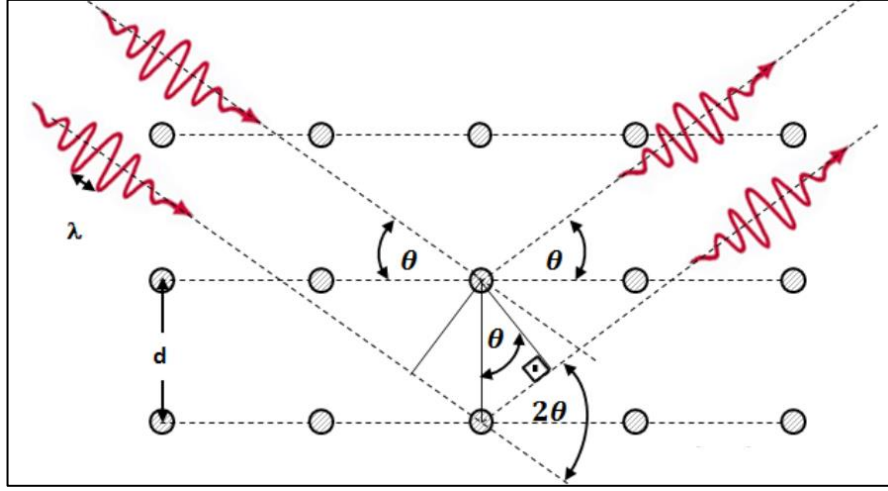
CIGST ince filmlerinin kristal yapısı ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek için X-ışını kırınım analizinden yararlanıldı. İnce filmlerin X-ışını kırınım analizi, Rigaku Smartlab difraktometresinde CuK_α ($\lambda=1,54059 \text{ \AA}$) ışınımı kullanılarak yapıldı (Şekil 2.9). Mo kaplı cam altlıklar üzerine kaplanan ince filmlere ait ölçümler, oda sıcaklığında, $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında, $0,02^\circ$ 'lik adımlarla alındı. Ayrıca yapı içerisinde meydana gelen fazın/fazların derinlikle değişimini tespit etmek için, $0,3^\circ$ - 5° geliş açılı (grazing angle) X-ışınları kırınım analizleri gerçekleştirildi. CIGS tabakasına doğru $0,25^\circ$, $0,5^\circ$ ve 5° 'lik açılarla gelen X-ışınlarının girme derinliği, sırasıyla 50 nm, 130 nm ve 1000 nm olduğu tahmin edilmektedir (Repins, Contreras, Romero, vd., 2008). Bu sebeple, 3° - 5° arasında değişen açılarda alınan XRD ölçümleri, filmin yüzeyinden $1\mu\text{m}$ derinliğine kadar olan bölge hakkında bilgiler verdiği düşünülmektedir. Ancak $0,3^\circ$ - $0,5^\circ$ 'lik küçük açılarda alınan ölçümlerin sadece filmin yüzeyi (60-130 nm) hakkında bilgi vermesi beklenmektedir.

Kalkopirit yapılı CIGS polikristallerinin a, b ve c örgü parametreleri,

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (7)$$

denklemini yardımıyla bulunur. Burada d , düzlemler arası mesafe, (h,k,l) düzlemlere ait Miller indisleridir. CIGS kristali için $a = b$ ve yaklaşık olarak $c = 2a$ olduğu için, Denklem 7, Denklem 8 ile yeniden tanımlanabilir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{4a^2} \quad (8)$$



Şekil 2. 8. X-ışını kırınım geometrisi (Sowinska, 2014)



Şekil 2. 9. Rigaku SmarLab X-ışını difraktometresi

2.5.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Analizi

Taramalı elektron mikroskobu, malzemeye gönderilen odaklanmış elektron demetinin numunedeki atomlarla etkileşmeye girmesi sonucunda malzemenin yüzey morfolojisi ve topografisi hakkında bilgiler veren bir elektron mikroskobu türüdür. SEM’de görüntü oluşturmak için yüksek enerjili elektron demeti tarafından uyarılan malzemeye ait atomların yaydığı ikincil elektronlardan çok yüksek oranda faydalanılır. İkincil elektronlar, etkileşme sonucunda yörüngelerinden fırlatılan veya enerjisi azalan elektronlardır ve bu elektronlar numune yüzeyine doğru hareket ederek yüzeyde toplanırlar. SEM cihazında, hücresel tarama düzeni ile yüzey taranır ve elektron demetinin konumu ile ikincil elektronların oluşturduğu sinyaller eşleştirilerek görüntü oluşturulur. İkincil elektronların yanında geri saçılan elektronlarla veya karakteristik X-ışınları ile de farklı sinyaller elde edilerek amaca uygun analizler yapılabilir.

CIGST ince filmleri yüzey şekilleri hakkında bilgi edinmek için Şekil 2.10’da gösterilen JEOL JSM 6610 taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

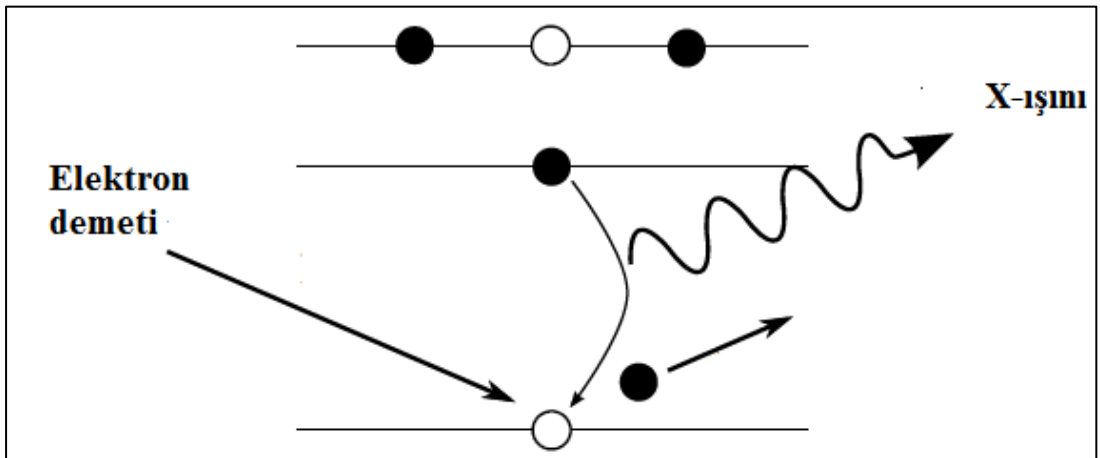


Şekil 2. 10. Taramalı elektron mikroskobu ve enerji dağılımı X-ışını spektrometresi ölçüm cihazları

2.5.3. Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDS) Analizi

Enerji dağılımı X-ışını spektrometresi, örneklerin, elementel/atomik konsantrasyonunu hakkında sayısal analizler yapabilen önemli bir karakterizasyon yöntemidir. Bu yöntem, dışarıdan yüksek enerjili elektron kaynağı ile uyarılan örneklerin yaydığı X-ışınlarının analiz edilmesi prensibine dayanmaktadır (Şekil 2.11). Kaynaktan gönderilen yüksek enerjili elektronlar, malzemenin düşük enerji seviyelerinde bulunan içteki elektronlar ile etkileşime girerler. Etkileşme sonucunda bağlanma enerjisi uyarılma enerjisinden daha az olan iç kabuktaki elektronlar, dışarıya fırlatılır. Daha sonra daha yüksek enerji seviyesinde bulunan bir elektron, fırlatılan elektrondan dolayı geriye kalan boşluğa yerleşir. Bu olay esnasında, enerji korunumu gereği X-ışınları yayınlanır. Yayınlanan X-ışınları her bir element için karakteristik özelliktedir. Eğer malzeme farklı bileşenler içeriyorsa, etkileşim sonrasında yayınlanan toplam ışınım, örneği oluşturan her bir elemente ait X-ışınlarının toplamından oluşmaktadır. Örneğe ait X-ışını spektrumu analiz edildiğinde, elementlere ait kalibre edilmiş spektrum yardımıyla yapının kimyasal kompozisyonu belirlenebilir. EDS cihazının analiz derinliği uygulanan elektronların enerjisine ve analiz edilen malzemeye göre farklılık göstermektedir. Genellikle, 20 kV mertebesindeki hızlandırıcı gerilim değerlerinde, 2 µm derinliğine kadar analizler yapılabilmektedir.

CIGST ince filmlerin atomik konsantrasyonlarının analizi ise SEM cihazına bağlı olan Inca X-act (Oxford Instruments) enerji dağılımı X-ışını spektrometresi cihazı ile yapıldı.



Şekil 2. 11. Elektron bombardımanı sonrası X-ışını salınımı olayı

2.5.4. Optik Özelliklerin İncelenmesi

Cam üzerine aktarılabilen malzemelerin E_g , yasak enerji aralıkları, geçirgenlik eğrileri yardımıyla belirlendi. Örneklere ait geçirgenlik eğrileri, Dongwoo Optron spektrofotometresiyle, oda sıcaklığında ve 1000-1400 nm dalga boyu aralığında alındı (Şekil 2.12). Filmlerin yasak enerji aralıklarını belirlemek için geçirgenlik ölçümleri kullanılarak soğurma katsayıları,

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (9)$$

eşitliği ile hesaplandı. $(\alpha h\nu)^2$ 'nin $h\nu$ foton enerjisine göre grafiği çizildi. Çizilen grafiklerde, lineer değişim gösteren bölgelerin -yatay eksene doğru uzatılarak- enerji eksenini kestiği noktaların belirlenmesi ile örneklere ait E_g değerleri bulundu.



Şekil 2. 12. Dongwoo Optron spektrofotometresi

2.5.5. Elektrik Özelliklerin İncelenmesi

Cam üzerine aktarılan örneklerin elektriksel özellikleri özdirenç ve taşıyıcı yoğunluğu ölçümleri yapılarak belirlendi. Özdirenç ve Hall etkisi (taşıyıcı yoğunluğu tayini için) ölçümü için kullanılan deney düzeneği Şekil 2.13 ile gösterildi. Bu ölçümlerde kontak geometrisi Van der Pauw yöntemine göre hazırlandı. Van der Pauw yöntemi serbest formlu düzlemsel plaka şeklindeki örneklerin özdirenç ölçümlerinde geniş olarak kullanılmaktadır. Bu ölçümler için, örneklerin dört noktasına indiyum ile omik kontaklar yapıldı. Bu yöntemle göre örneğin özdirenci aşağıdaki denklem yardımıyla hesaplanabilir.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left(\frac{R_A + R_B}{2} \right) f \left(\frac{R_A}{R_B} \right) \quad (10)$$

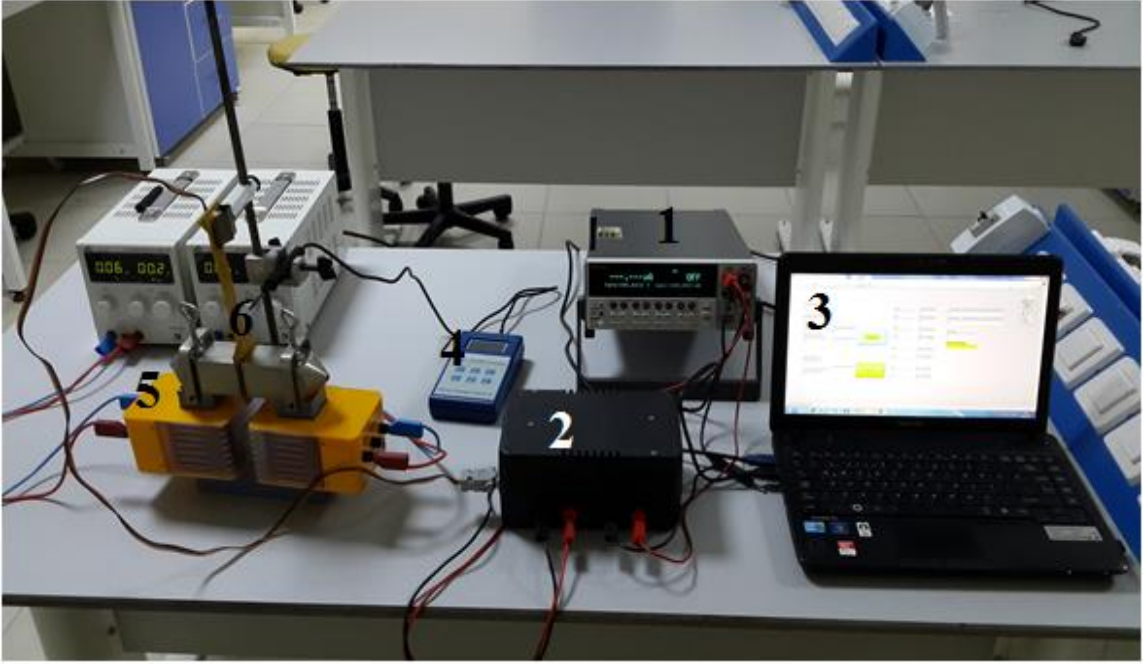
Burada, R_A dört farklı kontak kombinasyonunun kullanılmasıyla hesaplanan ortalama direnç değeri, R_B ise ters akım yönünde aynı kontakların kullanılmasıyla hesaplanan ortalama direnç değeridir. $f \left(\frac{R_A}{R_B} \right)$ düzeltme fonksiyonudur.

Bir yarıiletken malzemeye elektrik akımına dik olacak şekilde manyetik alan uygulandığında hem elektrik alan hem de manyetik alana dik olacak şekilde bir Hall alanı, dolayısı ile de bir V_H Hall voltajı meydana gelir (Şekil 2. 14). Bu Hall voltajı,

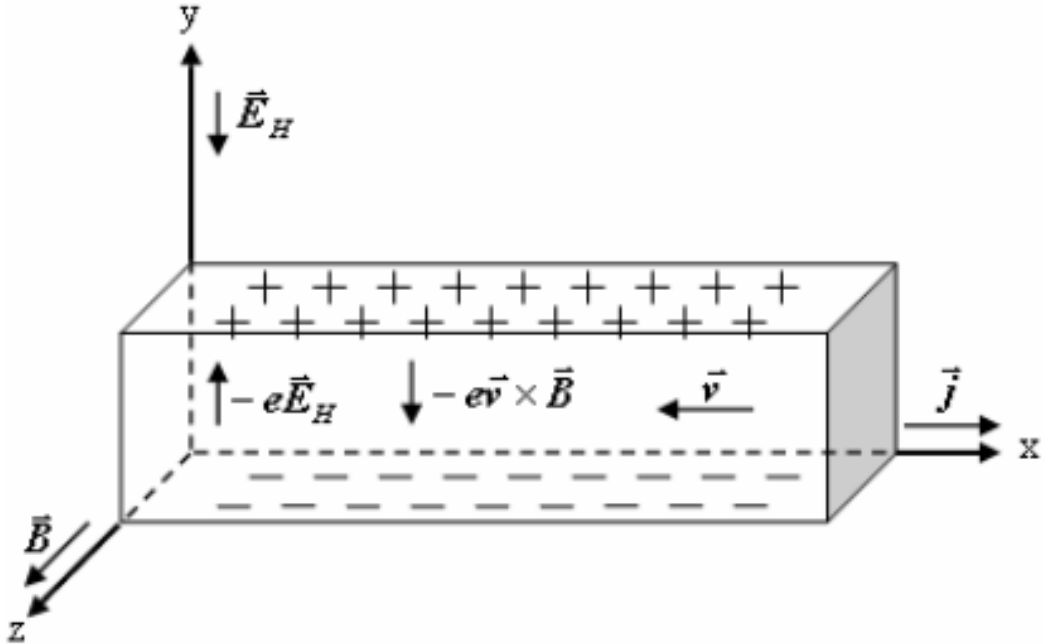
$$V_H = R_H \frac{IB}{d} \quad (11)$$

ile verilir. R_H Hall sabiti, B manyetik alan, I uygulanan akım ve d örneğin manyetik alan yönündeki boyutudur. n-tipi ve p-tipi yarı iletkenlerde R_H değeri sırasıyla $\left(-\frac{1}{ne} \right)$ ve $\left(+\frac{1}{ne} \right)$ ile verilmektedir.

Hall voltajı ölçümlerinde hata payını azaltmak için kontaklar arasında meydana gelen parazit gerilimleri ortadan kaldırmak veya minimuma indirmek gerekmektedir. Parazit gerilimleri; i) kontakların eş potansiyelde olmamasından, ii) örneklerin homojen olmamasından, iii) kontaklar arasında taşıyıcıların hareketliliğinden kaynaklanmaktadır. Bu çalışmada, parazit gerilimleri minimize edip Hall gerilimini doğru ölçümler için akımın ve manyetik alanın yönü dikkate alınarak ortalama gerilim ölçümleri yapıldı.



Şekil 2. 13. Elektriksel ölçümler için kullanılan deney sistemi. Burada, 1) Keithley 2410 elektriksel ölçüm cihazı, 2) kontaklar arasında geçişi sağlayan ara yüzü, 3) bilgisayar, 4) gauss metre, 5) elektro-magnet ve 6) örnek tutucusudur.

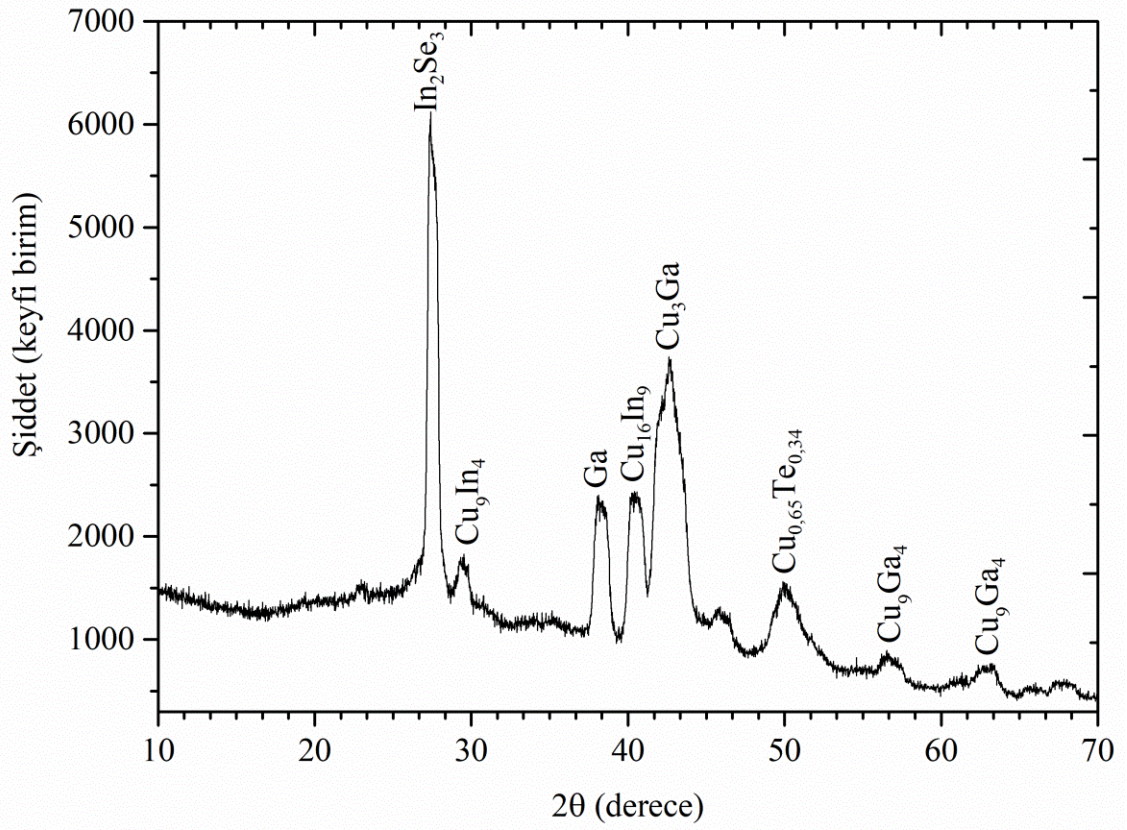


Şekil 2. 14. Hall etkisi

3. BULGULAR VE TARTIŞMA

3.1. Tavlanmamış ve Düşük Sıcaklıklarda Tavlanmış Te/In/Cu/Ga/NaF/Se Katmanlı Yapısının X-ışınları Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

Mo kaplı cam altlıklar üzerine, $x = [Ga]/([Ga]+[In])$ oranı 0,3 ve $y = [Te]/([Te]+[Se])$ oranı 0,4 olacak şekilde ayarlanarak oda sıcaklığında Te/In/Cu/Ga/NaF/Se elementel katmanlarına ait X-ışını kırınım deseni Şekil 3.1 ile verildi. Bu katmanların herhangi bir ısı işleme maruz bırakılmadan, sadece üst üste kaplanmasına rağmen, X-ışını kırınım deseninde katmanları oluşturan elementlere ait fazların oluşmadığı görüldü. Sadece bu katmanlı yapı içerisinde Ga elementine ait pik tespit edildi. Şekilden de görüldüğü üzere, Cu-Ga alaşımı, Cu-In alaşımı ile Cu-Te ve In-Se'e ait piklerin de oluştuğu belirlendi. İnce film yapısında elementel Se'nin muhtemelen olduğu düşünülmektedir. Ancak, X-ışınları kırınım deseninde elementel selenyuma ait pikin oluşmamasının muhtemelen sebebi olarak Se'nin amorf yapıda bulunması gösterilebilir. Reaksiyon öncesi elementel katmanlardan oluşan yapıya ait X-ışını kırınım deseni verilerine göre oluşan ikili alaşım ve bileşiklere ait fazların, ölçülen ve beklenen " $d(\text{Å})$ " (düzlemler arası mesafe) değerleri Tablo 3.1 ile verildi. Tablo 3.1'de gözlenen fazların literatürle uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Literatürde, 160-400°C aralığında ısı işlem uygulanan Mo/CuIn/CuGa/Se yapılarında, Cu-In ve Cu-Ga fazlarının reaksiyona girmesi sonucu $Cu(In_{1-x}Ga_x)_4$ yapısını elde ettiler. 400°C'de $Cu(In_{1-x}Ga_x)_4 + Se$ reaksiyonu sonucu CIGS yapısının oluşmaya başladığını rapor ettiler. Aynı çalışmada 150-550°C tavlama sıcaklık aralığında Mo/Cu/Ga/In/Se yapısının faz oluşum mekanizmalarını incelediler. 310°C'de gerçekleşen $Cu_{2-x}Se+(In,Ga)Se$ reaksiyon sonucunda CIS+CGS fazlarının meydana geldiğini, tavlama sıcaklığının 550°C'ye yükseltilmesi sonucu bu iki fazın difüz ederek CIGS fazını oluşturduğunu tespit ettiler (Krishnan, 2012).

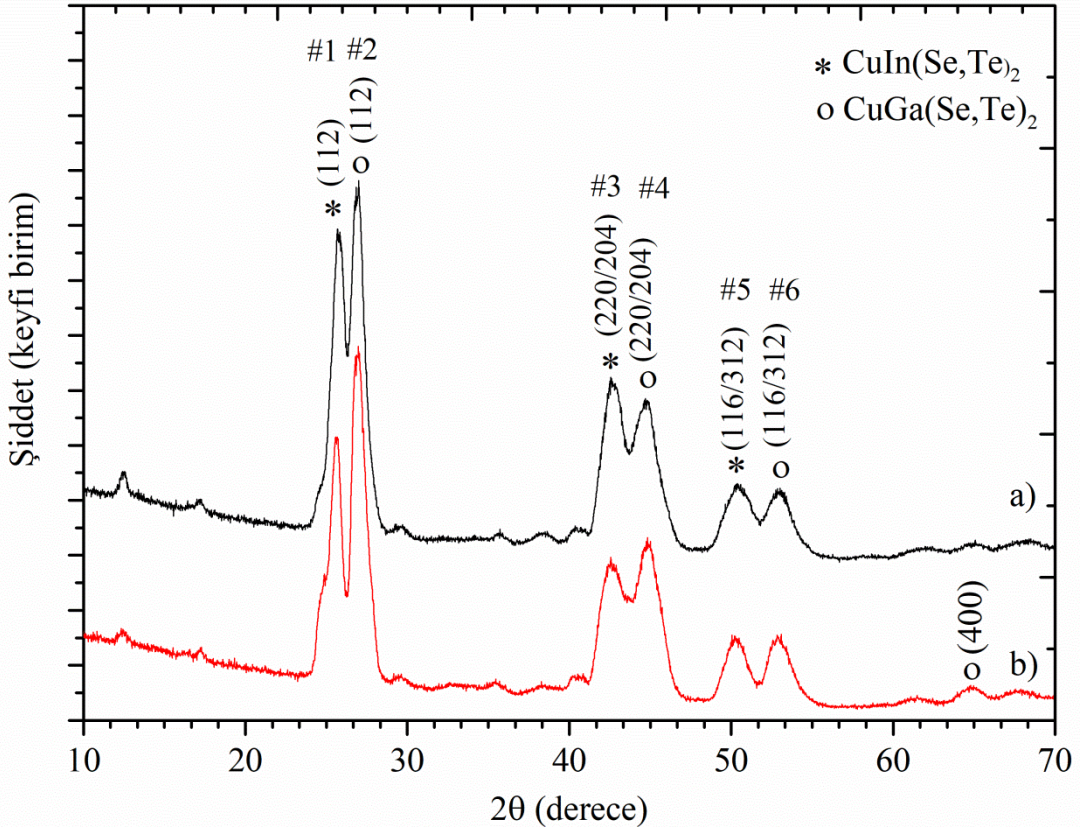


Şekil 3. 1. Isıl işlem uygulanmamış $y=0,4$ katkılı $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ ince filmin X-ışınları kırınım deseni

Tablo 3. 1. Isıl işlem uygulanmamış $y=0,4$ katkılı $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ ince filmin beklenen ve ölçülen örgü parametre değerleri

Fazlar	JCPDS Kart No	Ölçülen $d(\text{Å})$	Beklenen $d(\text{Å})$
In_2Se_3	00-040-1408	3,268	3,268
Cu_9In_4	00-042-1476	3,036	3,035
Ga	00-031-0540	2,370	2,378
$\text{Cu}_{16}\text{In}_9$	00-026-0522	2,157	2,155
$\text{Cu}_{0,65}\text{Te}_{0,35}$	00-037-1026	1,826	1,828
Cu_9Ga_4	00-002-1253	1,622	1,620
		1,470	1,470

Tavlama sıcaklığı ve süresi, CuInGaSe_2 soğurma katmanlarının elde edilmesi sürecinde dikkatle izlenmesi gereken kritik difüzyon parametrelerdir. Bu yüzden, $\text{Te/In/Cu/Ga/NaF/Se}$ elementel katmanları farklı sıcaklık ve sürelerde tavlandı. 450°C ve 475°C 'de 30 dakika ısıtılma tabii tutulan $\text{CuInGa}(\text{Se}_{0.6}\text{Te}_{0.4})_2$ ($y=0,4$) ince filmine ait X-ışını kırınım deseni sırasıyla Şekil 3.2(a)-(b) ile verildi. Şekildeki geniş ve ayırık piklerin varlığı, yapıda en az iki fazın oluştuğunu göstermektedir. Ana piklerin konumlarına bağlı 2θ açısı ve d düzlemler arası mesafe değerleri Tablo 3.2 ile verildi. Literatürde, Başol ve arkadaşları, iki-aşamalı büyütme yöntemi kullanarak ürettikleri $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ filmlerde, Ga elementinin Mo geri kontak tarafına toplandığını kayıt ettiler (Bülent M Başol vd., 1996). Galyumun geri tarafa toplanması sonucu, Mo tarafından Ga zengini p-tipi $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ katmanı ve yüzeye yakında In zengini zayıf p-tipi $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ katmanlar oluşmaktadır. Yapıda Ga'un homojen dağılmaması, aygıt performansını olumsuz etkilemektedir. Her iki sıcaklıkta tavlanan örneklerin kırınım deseni sonuçlarına göre, benzer biçimde ikili fazların oluştuğu söylenebilir.



Şekil 3. 2. (a) 450°C , (b) 475°C 'de 30 dakika tavlanan $y=0,4$ katkılı $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri

Literatürde, CuGaSe_2 ve CuGaTe_2 yarıiletken bileşiklerine ait (112) yansıma düzlemlerinde gözlenen d değerleri sırasıyla 3,220 Å (kart no: 00-031-0456) ve 3,467 Å'dir (kart no: 00-047-1454). Üretilen $y=0,4$ katkılı CIGST ince filmlerin XRD ölçüm sonuçlarında gözlenen değerler literatür ile kıyaslandığında, pik#2'nin % 40 Te içeren $\text{CuGa}(\text{Se},\text{Te})_2$ fazına ait olduğu görüldü. CuInSe_2 ve CuInTe_2 bileşiklerin (112) düzlemlerine ait d değerleri sırasıyla 3,351 Å (kart no: 00-040-1487) ve 3,581 Å (kart no: 00-034-1498) olduğu bilinmektedir. Benzer bir kıyaslama yapılırsa Şekil 3.2'deki pik#1'in, % 50 Te içeren $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})_2$ fazına ait olduğu belirlendi. Bu veriler yorumlandığında, Ga ve In dağılımının bileşik katmanlar boyunca olduğu, bu durumun keskin bir profil oluşturmak yerine $\text{CuGa}(\text{Se},\text{Te})_2$ ve $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})_2$ gibi alt katmanların ayrışımını meydana getirdiği düşünülmektedir. Bu oluşum şu şekilde açıklanabilir; CIS ince film oluşum reaksiyon sıralamasına göre, düşük sıcaklıklarda ($>210^\circ\text{C}$) film yüzeyinde bakır selenit fazı oluşur ve bu faz metalik katmanlardan In ve Ga'un dışarı difüzyonunu artırır (Marudachalam vd., 1997). İndiyum, Galyum'dan daha büyük bir atomik yarıçapa sahiptir. Bu yüzden In, Ga'a göre daha çok tercihli dışa doğru bir difüzyona uğramasından dolayı filmin gerilme enerjisi (strain energy) düşer. Yeni birim hücreler oluşturmak üzere In elementi, Cu, Se veya Te ile birlikte film yüzeyinde reaksiyona girer.

Yapılan analizlere göre, $\text{CuInGa}(\text{Se},\text{Te})_2$ ince film yapısı içerisinde Te ve Se'nin Ga'a göre daha homojen bir şekilde dağılım gösterdiği sonucuna ulaşıldı.

Tablo 3. 2. 475°C 'de 30 dakika tavlanan $y=0,4$ katkılı $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{Te})_2$ ince filme ait örgü parametreleri

	2θ (°)	d (Å)
Pik#1	25,626	3,473
Pik#2	26,824	3,320
Pik#3	42,344	2,132
Pik#4	44,898	2,017
Pik#5	50,187	1,816
Pik#6	52,712	1,735

Herberholz ve ark., CIST bileşimini Cu/In/Te/Cu/In/Se reaksiyon sıralaması ile termal buharlaştırma yöntemi kullanarak elde ettiler ve Mo kaplı altlık tarafına doğru Te ayrışımının olduğunu ve bunun da Te-zengini bir fazın meydana getirdiğini rapor ettiler. Açıya bağlı CIST filmlerinin XRD ölçümlerini inceleyerek Mo tarafında CuInTe₂ fazının oluştuğunu, yüzeye yakın bölgede ise CuInSe₂ fazının oluştuğunu tespit ettiler (Herberholz ve Carter, 1996). Bizim çalışmamızda elde edilen sonuçların, Herberholz ve arkadaşları tarafında elde edilen sonuçlar ile farklılık göstermektedir. CIGST yapısı içerisinde Galyum'un varlığı, üretilen örneklerde reaksiyon kinetiğini ve faz oluşumunu etkilediği görülmektedir. Mevcut koşullar altında Ga'un, Mo yüzeyine doğru Te zengini bir fazın ayrışımına büyük ölçüde engel olduğu tahmin edilmektedir.

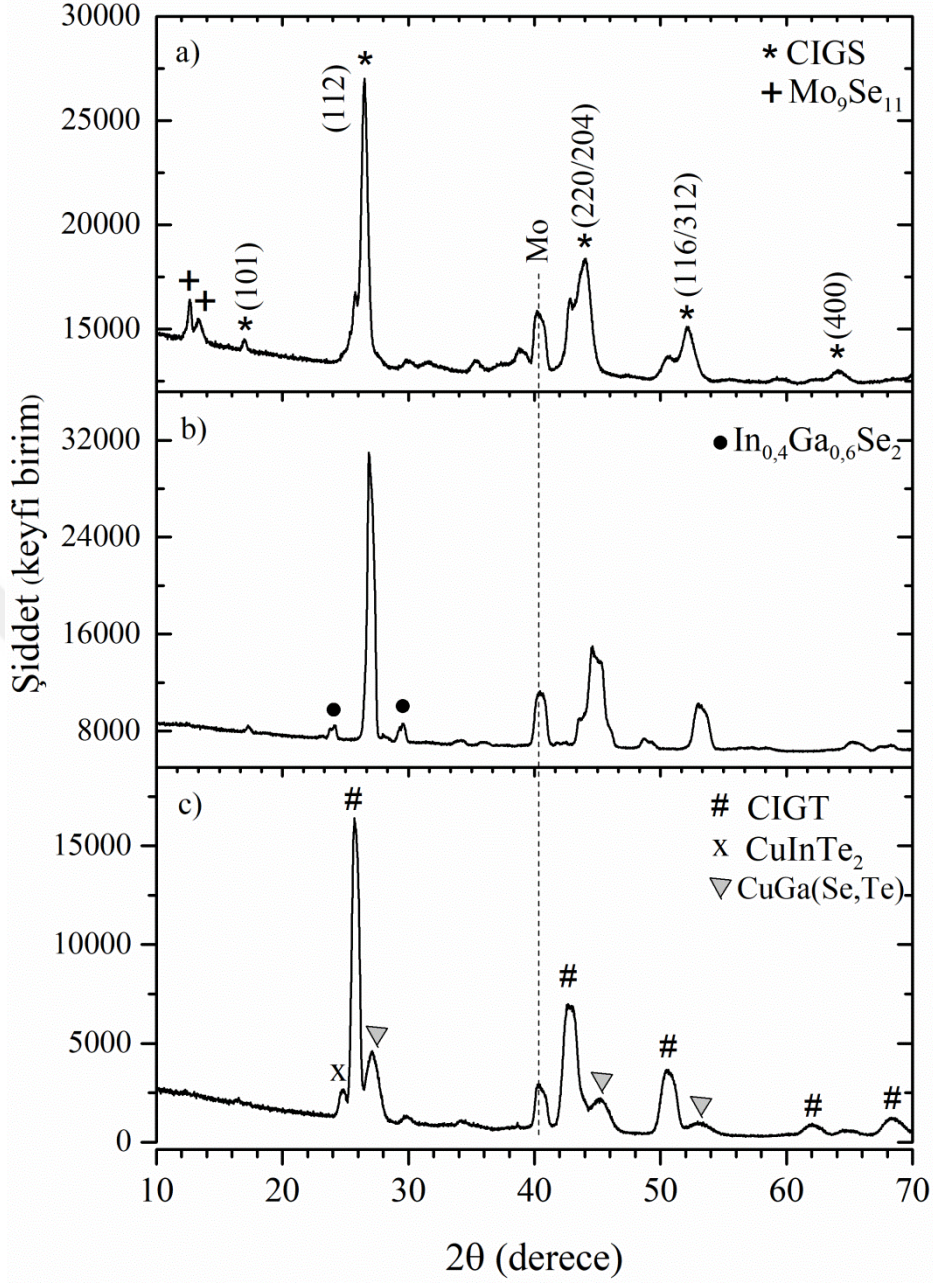
3.2. Yüksek Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen Cu(In,Ga)(SeTe)₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

3.2.1. Yüksek Tavlama Sıcaklıklarında Üretilen Cu(In,Ga)(SeTe)₂ İnce Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

Bir önceki bölümde düşük sıcaklıklarda ısıl işlem uygulanarak üretilen CIGST ince filmlerin güneş pili uygulamaları için gerekli olan tek fazlı bir yapıya sahip olmadığı belirlendi. Düşük sıcaklıklarda ısıl işlem yapılan CIGST örneklerde ikili fazların oluşması durumu reaksiyon koşullarının yetersiz olmasından kaynaklanabilir. Bu sebeple, reaksiyon sıcaklığının ve süresinin filmlerin yapısında oluşan fazlar üzerine muhtemel etkilerini araştırmak üzere, hem reaksiyon sıcaklığı hem de süresi arttırıldı. Tek bir faza sahip CIGST filmler üretebilmek amacıyla Te/In/Cu/Ga/NaF/Se katmanları Te/(Te+Se) oranı $y = 0,2, 0,6$ ve $0,8$ olarak belirlendi ve bu filmler $580\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 1 saat tavlandı. Değişen Te/(Te+Se) oranlarına karşılık gelen X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.3 ile verildi. $y=0,2$ ve $0,6$ için CIGST filmlerinin (101), (112), (220/204), (312/116) and (400) düzlemleri doğrultularında kalkopirit yapıda büyüdüğü belirlendi (kart no: 00-035-1102). Karakteristik piklerin dışında $y=0,2$ katkılı örnekte $2\theta = 12,6$ ve $13,3^{\circ}$ civarında Mo₉Se₁₁ (kart no: 00-040-0908) fazları görüldü. Literatürde, CIGS örneklerin tavlama sürecinde, Se atomlarının Mo tarafına toplanarak bu fazı oluşturduğu bilinmektedir (W.-T. Lin vd., 2014; Nishiwaki vd., 1998). Ancak Te miktarının artmasıyla beraber bu fazın kaybolduğu görüldü. Buna ek olarak, $y=0,6$ katkılı örnekte istenmeyen Ga_{0,4}In_{0,6}Se₃ (kart no: 00-44-1127) fazına rastlanırken, $y=0,8$ katkılı örnekte ise CuGa_{0,5}In_{0,5}Te₂ (kart no: 00-049-1326)

ve %30 Te içeren CuGa(Se,Te) (kart no: 04-005-5856) fazlarının oluştuğu belirlendi. Bunların yanında CuInTe₂ (kart no: 00-034-1498) piki de tespit edildi. CIGST ince film güneş pili soğurma katmanının istenmeyen ikincil fazlardan arındırılması ve yapıdaki tabakalaşmış kompozisyonun varlığından dolayı tavlama sıcaklığının yeterli olmadığı düşünülmektedir.

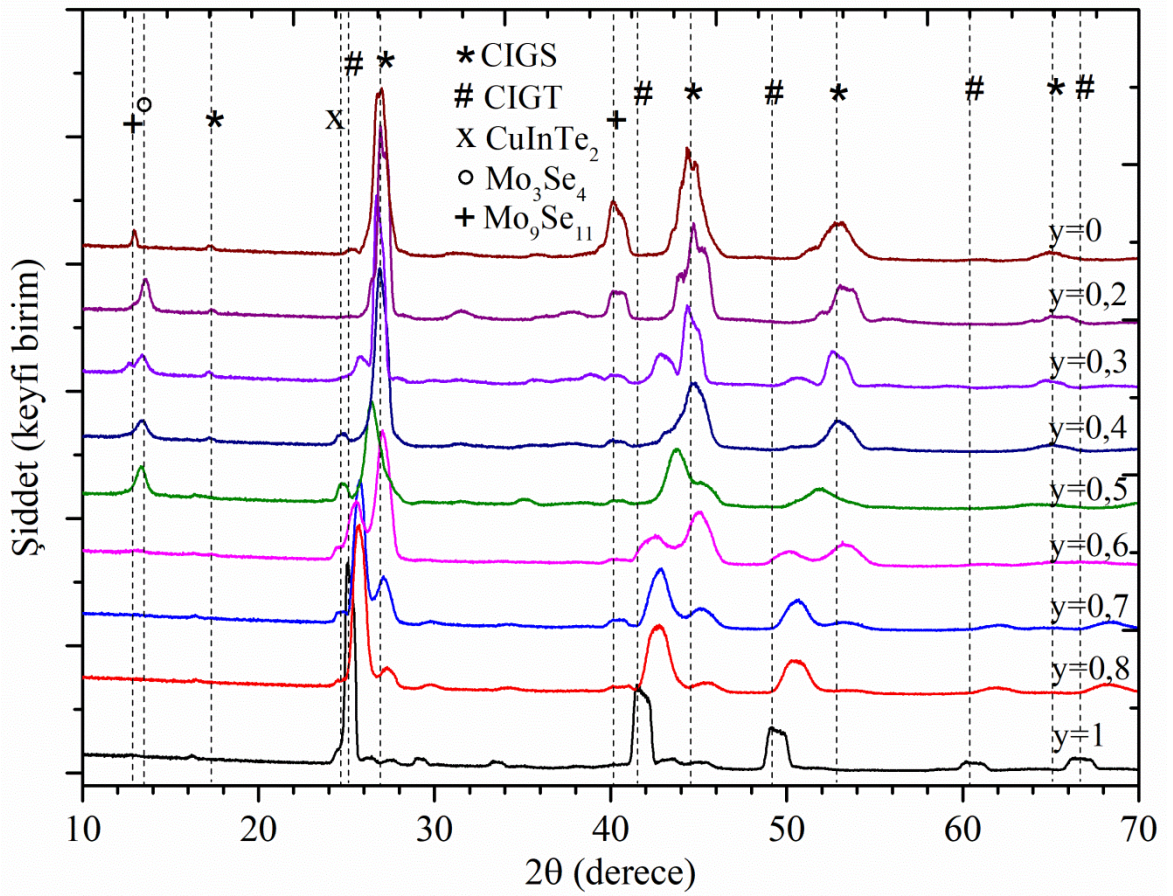
Yukarıda bahsedilen ikincil fazların oluşma nedeni, tavlama sıcaklığının düşük olmasıdır. Bu yüzden CIGST örnekler, Ga/(Ga+In) oranı 0.3 ve Te/(Te+Se) oranı y =0, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8 ve 1 olacak şekilde 9 farklı kompozisyonda üretilerek 600°C'de 1 saat tavlandı. Filmlere ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.4 ile verildi. Şekilde görüldüğü gibi, Te katkısız (y=0) CIGS filminin (101), (112), (220/204), (312/116) ve (400) düzlemleri doğrultularında kalkopirit yapıda büyüdüğü tespit edildi. XRD verilerinde görülen geniş pikler üretilen CIGS filmlerin tabakalaşmış kompozisyona sahip olmasından kaynaklanmaktadır. Ancak bu sıcaklıktaki tabakalaşma, 500 °C altında üretilen filmlere ait piklerdeki gibi CIS ve CGS faz ayrışmasına neden olacak kadar fazla değildir.



Şekil 3. 3. 580°C’de 1 saat tavlanan a) $y=0,2$, b) $y=0,6$ ve c) $y=0,8$, katkılı $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ ince filmlerin X-ışını kırınım desenleri

Te katkısı ile beraber CIGS yapısında var olan Se iyonları, Te iyonları ile yer değiştirmektedir. Tetragonal kristal alan içerisinde bulunan Te^{-2} iyonlarının yarıçapı (2,1 Å) Se^{-2} iyonlarının yarıçapından (1,9 Å) büyüktür. Kristal örgüye giren elementlerin yarıçap değerinin artmasıyla birlikte, d -düzlemler arası mesafe de artar ve sonuçta 2θ kırınım açıları küçülür. Şekil 3.4’de CIGST yapısındaki Te katkısının artmasıyla beraber 2θ değerleri 25°, 41°, ve 49° derece civarında olan karakteristik piklerin beklenildiği gibi

küçük açılara doğru kaydığı tespit edildi. Ayrıca, Te katkısının artması ile beraber 2θ değerlerinin lineer olarak azalması Te'ün kristal örgü içerisine girdiğini gösterir. Bu sonuç Denk. (8) ile hesaplanan örgü parametreleri ile uyumludur. Tablo 3.3'te CIGST yapısında Te/(Te+Se) oranı $y=0, 0,5$ ve 1 olan örneklerle ait 2θ ile örgü parametre değişimleri verildi. Daha önce analizi yapılan örneklerde olduğu gibi Tellür katkılı malzemeler de tabakalaşmış kompozisyona sahip oldukları için karakteristik pikler geniş (broad) bir davranış göstermektedir.



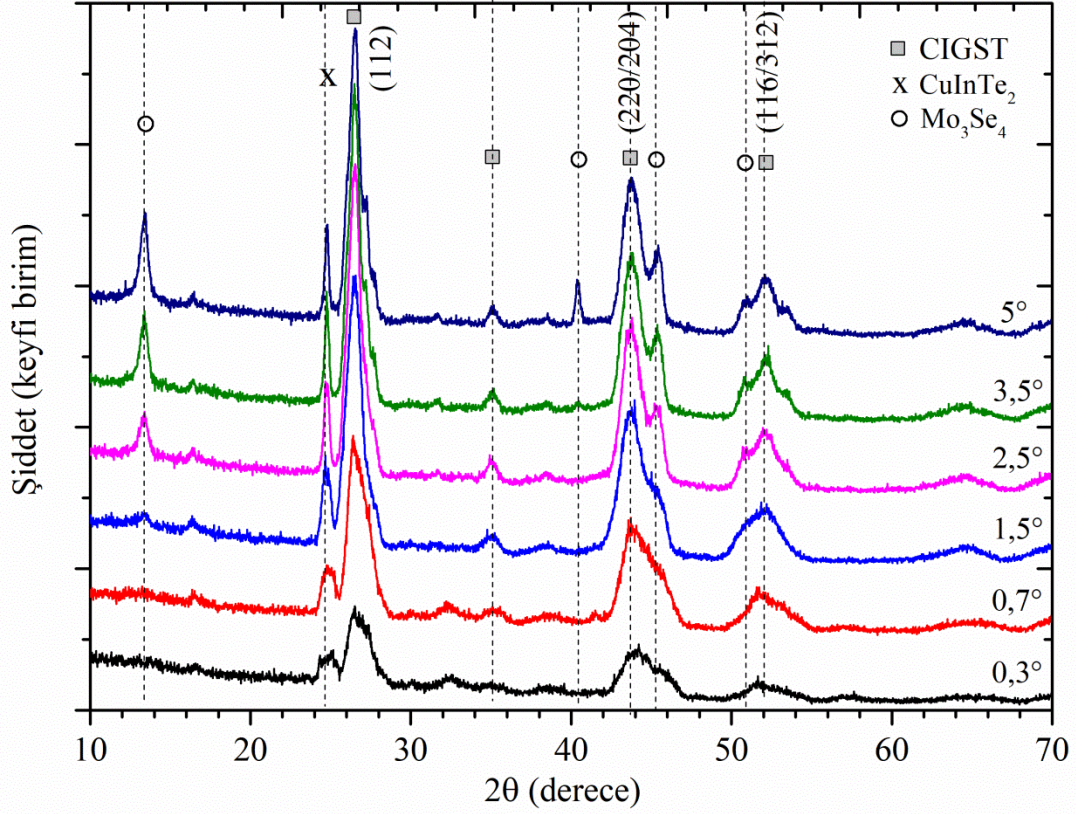
Şekil 3. 4. 600°C 'de 1saat ısıtılma gören $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ ince filmlerin X-ışın kırınım desenleri

Tablo 3. 3. 600°C’de 1 saat ısıtıl işlem gören $y=0, 0,5$ ve 1 katkılı CIGS, CIGST ve CIGT ince filmlerin örgü parametre değerleri

$y = \text{Te}/(\text{Te}+\text{Se})$	2θ (°)	a (Å)	c (Å)
0	26,70	5,77	11,55
0,5	26,28	5,86	11,73
1	25,02	6,16	12,32

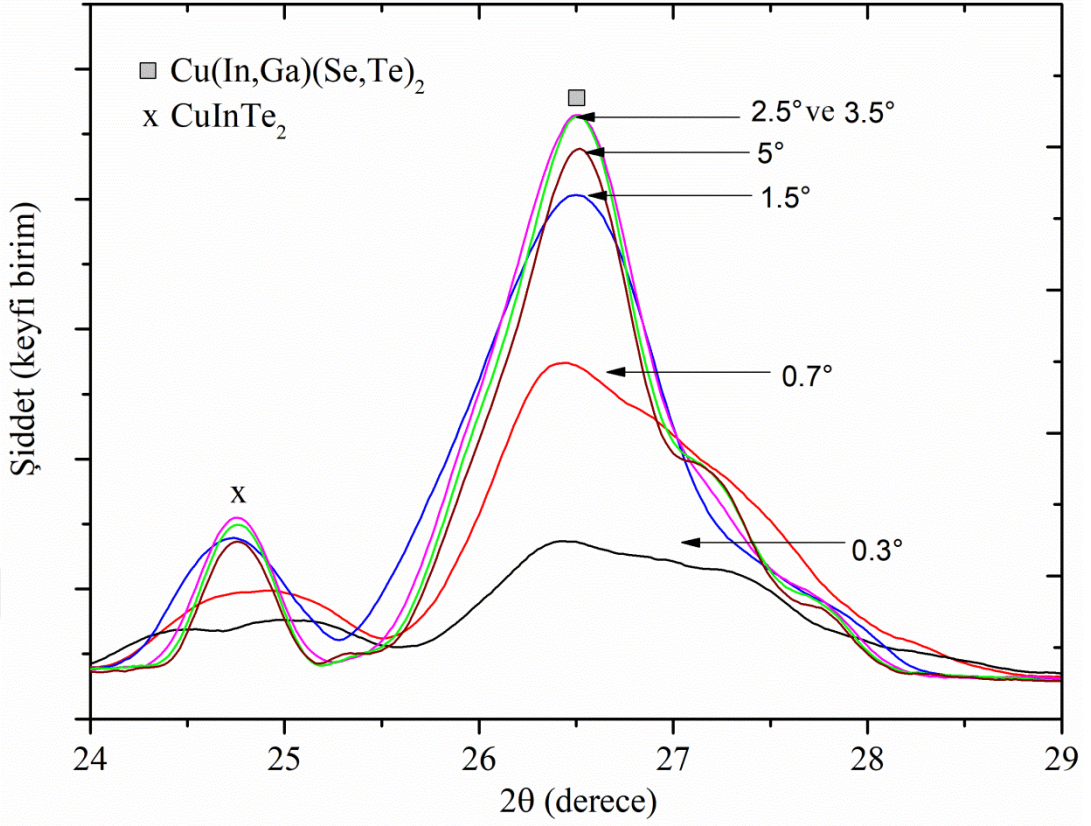
Önceki bölümde düşük sıcaklıkta tavlanan (450-475 °C’de 30 dak.) örneklerin XRD kırınım desenleri incelendiğinde, filmlerin yapısında hem In-zengini $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})_2$ hem de Ga-zengini $\text{CuGa}(\text{Se},\text{Te})_2$ fazların oluştuğu tespit edildi (Şekil 3.2). Ancak, Şekil 3.4’te görüldüğü üzere, 600 °C 1 saat ısıtıl işlem maruz bırakılan Te katkılı örneklerde faz ayrışımının nispeten azaldığı görüldü. Ayrıca, düşük sıcaklıkta ısıtıl işlem yapılan filmlerde olduğu gibi CuInGaSe_2 (kart no: 00-035-1102) fazından CuInGaTe_2 (kart no: 00-049-1326) fazına tam bir ayrışmaya dair bir belirti gözlenmedi. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ ince filmlerinde $y=0,5$ katkılı örneği göz önüne alalım. Eğer bu çok katmanlı yapıda tam bir faz ayrışımı olsaydı, yukarıda bahsedilen her iki bileşik için (112) pik konumları yaklaşık olarak sırasıyla 25,4° and 26,9° olması beklenirdi. Ancak Şekil 3.4’de gösterilen 0,5 katkılı örneğin kırınım deseninde ana pik 26,28°’de ve şiddeti düşük olan pik ise 24,68°’de gözlemlendi. Küçük açıda gözlenen düşük şiddetli pikin CuInTe_2 fazına ait olduğu belirlendi (kart no:0-034-1498). CuInTe_2 fazının derinlikle değişimini incelemek için, $y=0,5$ katkılı örneğin 0,3°-5° aralığında değişen geliş açılı (grazing angle) X-ışınları kırınım deseni ölçümleri yapıldı ve Şekil 3.5 ile verildi. Herberholz ve Carter, $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})_2$ örneklerine ait değişik geliş açılarında XRD ölçümleri yaparak ince film içerisinde oluşan fazların derinlik ile dağılımlarını araştırdılar. CuInTe_2 fazının Mo geri kontak tarafında oluştuğunu kaydettiler (Herberholz ve Carter, 1996). Bu çalışmanın aksine, şekilde görüldüğü gibi, bizim ürettiğimiz örnekte CuInTe_2 fazının aynı zamanda yüzeye yakın bölgede de oluştuğu görüldü. Muhtemelen ısıtıl işlem sürecinde, yüzeyde bulunan In zengini katman ile Te’nin reaksiyona girmesi sonucu bu fazın oluştuğu, ısıtıl işlem sonunda fazın korunduğu ve $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})_2$ fazına dönüşmediği belirlendi. Bu nedenle, üretilen filmlerde Te ayrışımının, Mo tabakasına doğru kayda değer seviyede olmadığı sonucuna varılabilir. Ayrıca, 2,5° ve üstü geliş açılarında alınan XRD verilerinde, Mo_3Se_4 (kart no: 00-024-0772) fazının

oluştugu belirlendi. Bilindiği üzere, yüksek sıcaklıklarda selenyum geri kontak tarafına difüz ederek Mo ile reaksiyona girmekte ve istenmeyen Mo_3Se_4 , MoSe_2 gibi ikili faz/fazları oluşturmaktadır (Wada vd., 2001).



Şekil 3. 5. 600°C 'de 1saat ısıtılma gören $y=0,5$ katkılı $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ ince filmlerinin farklı geliş açılı X-ışını kırınım desenleri

$\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se}_{0,5}\text{Te}_{0,5})$ ince filminin (112) doğrultusunda yönelim gösteren ana pikin oluşum sürecini detaylı araştırmak için farklı geliş açılına ait X-ışını kırınım desenleri ($2\theta = 24-29^\circ$ aralığında) Şekil 3.6 ile verildi. Yaklaşık $1,5-2 \mu\text{m}$ kalınlığa sahip filmin $2,5^\circ$ lik geliş açılı kırınım deseninde neredeyse maksimum şiddete ulaştığı görüldü. Ancak geliş açısının büyümesi ile beraber (5°) gelen X-ışınlarının nüfuz etme derinliği artar ve X-ışınları çoğu cam altlığa kadar inerek cam altlıkla etkileşir. Bunun sonucunda detektöre gelen yansımalar (kırınım şiddeti) azalır. Düşük açılara doğru gidildiğinde ise pik genişliğinin büyük açılara doğru yayvanlaştığı görülmektedir.

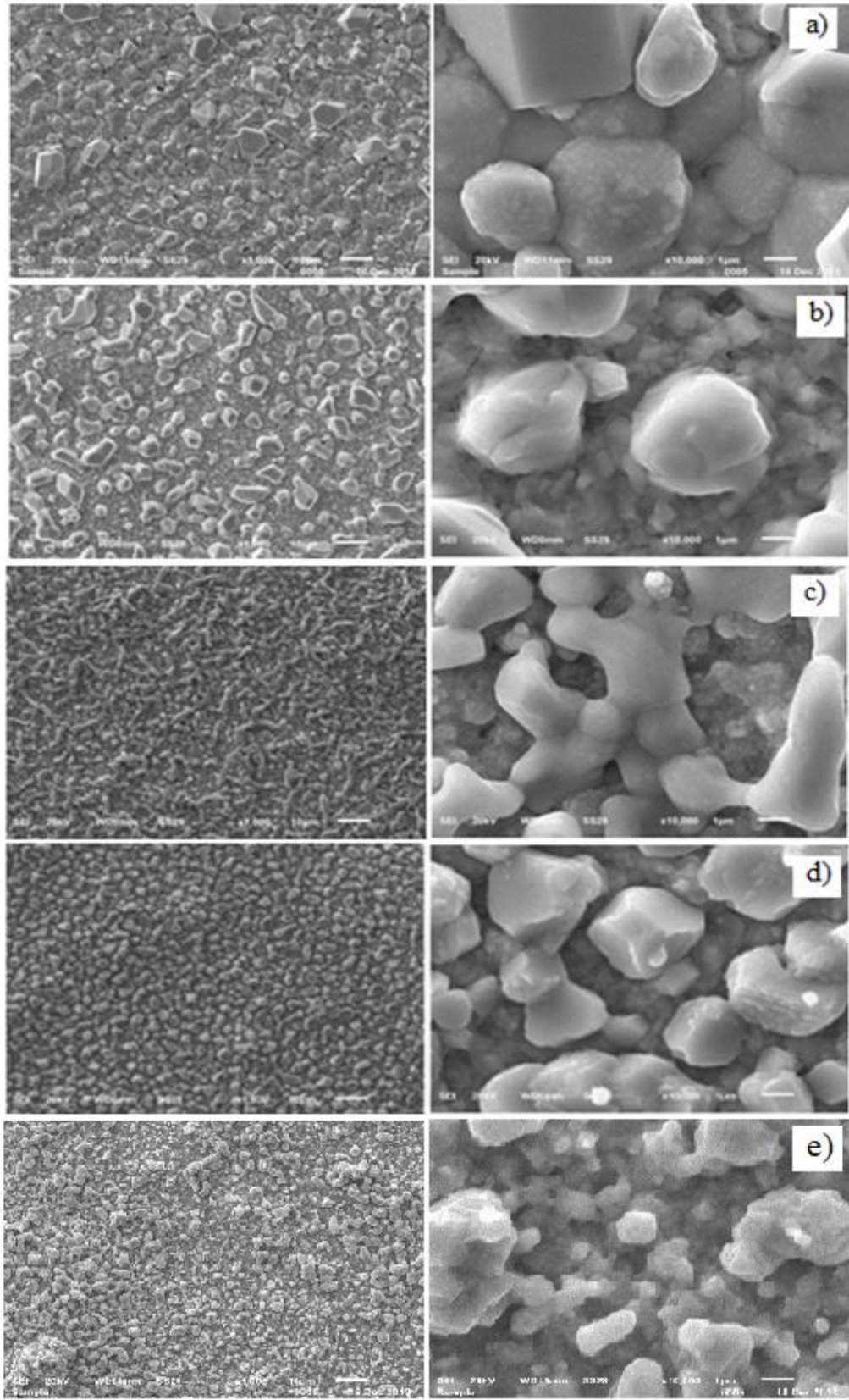


Şekil 3. 6. 600°C’de 1saat ısıtılma işlemi gören $y=0,5$ katkılı $\text{Cu(In,Ga)(Se,Te)}_2$ ince filmlerinin (112) yönelimli pikine ait farklı gelme açılarında ölçülmüş X-ışını kırınım desenleri

3.2.2. Yüksek Tavlama Sıcaklığında Üretilen Cu(In,Ga)(SeTe)_2 İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin ve Kompozisyonunun İncelenmesi

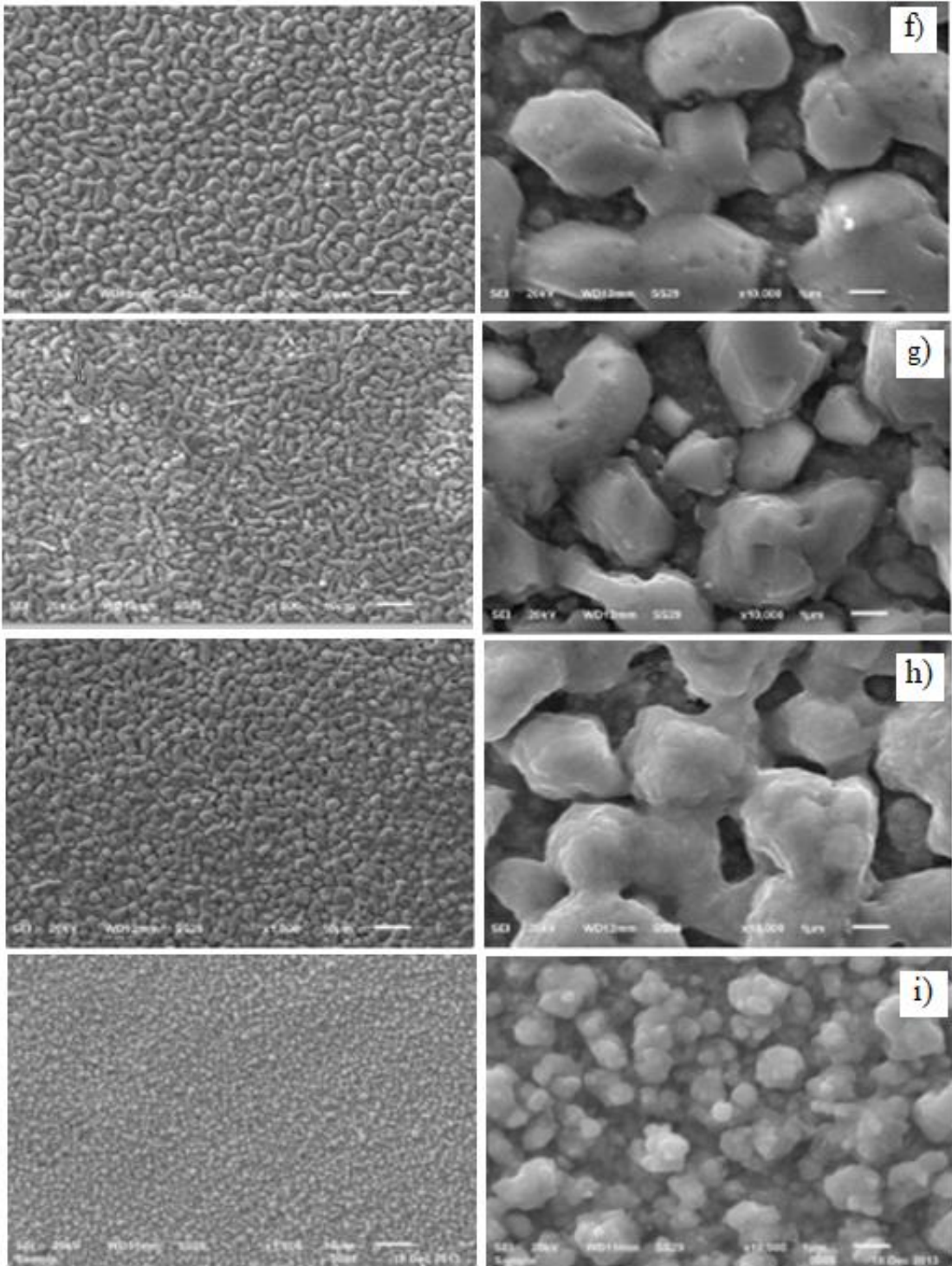
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ örneklerin değişen $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ oranlarına karşılık gelen SEM fotoğrafları farklı büyütme oranlarında Şekil 3.7(a)-(i) ile verildi. Bütün örnekler 600 °C’de 1 saat %95Ar+%5H₂ gazı ortamında tavlandı. Te katkısının artmasıyla tanelerin büyüklüğünün ve dağılımının, yüzey pürüzlülüğünün ve filmin homojenliğinin tamamen değiştiği görülmektedir. Te katkısız (CIGS) ve katkı oranı düşük (CIGST) filmlerin üst üste binmiş iki tabaka halinde büyüdüğü görüldü. Alt tabaka küçük boyutlu sıkı istiflenmiş tanelerden oluşurken, bu tabakanın üzerinde 3-5 µm tane büyüklüğünde homojen dağılıma sahip olmayan hekzagonal biçimli yapıların oluştuğu tespit edildi. Te katkısının artmasıyla ise yapının daha düzgün (uniform) hale geldiği ve tanelerin mikrondan mikron-altı boyutlara düştüğü görüldü. Örneklerde görülen tanelerin homojen olmayan dağılımı ve

ikincil fazların oluşmasının sebepleri şu şekilde açıklanabilir: Örneklerin çok düşük çıkış hızıyla ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{dakika}$) ısıtılması durumunda uzun süre tavlanması gerekir. Bu tavlama sürecinde hem ikincil fazlar hem de stokiometrik kaymalar meydana gelir. CIGST örnekleri için kullanılan çıkış hızı ortalama $1^\circ\text{C}/\text{s}$ olarak belirlendi. Stokiometrik $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ örneklerin büyümesi için bu çıkış hızının yeterli olmadığı tespit edildi. Çünkü, Te katkısız ve düşük katkılı örneklerde yüzeyde oluşan hegzagonal biçimli tanelerin Cu_{2-x}Se fazına ait olduğu, EDS analizleri ile belirlendi. Bu fazın oluşması CuInGaSe_2 tabanlı güneş pillerinin verimini kötüleştirdiği bilinmektedir. Te katkısının artması ile CuInGaSe_2 içerisinde sıvı fazların oluştuğu ve topaklanmaların (dewetting) meydana geldiği görülmektedir. Bu oluşan topaklanmaların da güneş pili uygulamalarında tercih edilmediği bilinmektedir.



Şekil 3. 7. 600°C’de 1 saat tavlanan (a) $y=0$, (b) $y=0,2$, (c) $y=0,3$, (d) $y=0,4$, (e) $y=0,5$, (f) $y=0,6$, (g) $y=0,7$, (h) $y=0,8$ ve (i) $y=1$ katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ ince filmlere ait SEM görüntüleri

Şekil 3.7'in devamı,



CIGST ince filmlerinin yapısındaki elementlerin kompozisyonu, enerji dağılımı X-ışını spektrumu (EDS) analizi yöntemi ile incelendi. Ölçümler hem yüzeyde oluşan büyük hekzagonal biçimli tanelerde hem de alt bölgelerde sıkı paketlenmiş küçük taneleri üzerinde yapıldı. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ yapısı içerisinde farklı $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ oranlarına karşılık gelen elementlerin atomik yüzde oranları Tablo 3.4 ile verildi. Ayrıca Tablo 3.4'e ait veriler kullanılarak, $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ oranları = 0, 0,3, 0,5, 0,7 ve 1 olan örneklerin atomik konsantrasyon oranları hesaplanarak Tablo 3.5 ile verildi. Bu tabloda; CGI, $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranını, GGI, $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranını, TTS, $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ oranını ve son olarak da CGITS, $([\text{Cu}]+[\text{Ga}]+[\text{In}])/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ oranını ifade etmektedir. Bu veri analizlerine göre; özellikle Te katkısız ve katkı oranının küçük olduğu örneklerde meydana gelen hekzagonal biçimli tanelerin neredeyse tamamının Cu-Se fazından oluştuğu ve yapıda çok az miktarda Ga ve In'un bulunduğu tespit edildi. Filmlere ait X-ışını kırınım desenlerinde, Cu-Se ikili faz/fazları görülmemesine rağmen, yüzey görüntüsünde tespit edilen tanelerin Cu_xSe fazına ait olduğu söylenebilir. Taneler arası bölgeler incelendiğinde, örneğin katkısız CIGS filminin halen Cu-zengini özellik göstermesinin yanında GGI oranının (hedeflenen 0,3 oranı ile karşılaştırıldığında büyük olduğu) 0,46 ve metal/Se oranının da 1,10 olduğu tespit edildi. Bu durum taneler arası bölgelerde, az da olsa Cu_xSe fazının oluştuğunu izah etmektedir. Yüksek performanslı CIGS güneş pilleri, p-tipi CIGS soğurucu ile n-tipi (CdS) pencere katmanının oluşturacağı iyi bir p-n heteroekleme sahip olmalıdır. Bununla birlikte, selenleştirme esnasında oluşan bakır selenit fazı CIGS soğurma katmanının büyümesini teşvik ettiği bilinmektedir. Ancak, kristal bileşiğin oluşmasından sonra yapının yüzeyinde veya tane sınırlarında oluşan bu faz iletken/yarı-metal bir faz özelliği gösterir (Ishizuka vd., 2007; Wolf ve Müller, 2000). Bu nedenle, CIGS üzerindeki iletken bakır selenit tabakasının neden olduğu $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}/\text{CdS}$ ara eklemi beklenen pn heteroeklem davranışını yok eder. Kısacası, Cu_{2-x}Se fazlalığı güneş pillerinin kötü performansından sorumludur, çünkü bu faz, film boyunca ciddi biçimde iğne deliği kusurlarını (pinholes) ve p-n eklemde alternatif Cu_{2-x}Se yollarını (shunt path) oluşturmaktadır (Hsieh vd., 2011).

Tellür katkısının yüksek olduğu ($y \geq 0,5$) numunelerde, örneğin $y=0,5$ katkılı CIGST ince filmde, film yüzeyinde Cu-zengini faz oluşumlarının devam ettiği, $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ oranının 0,76 olarak bulunduğu ve bu değer beklenen değerden oldukça büyük olduğu saptandı. Aynı örneğin taneler arası EDS ölçüm sonuçlarına göre ise yapıdaki Cu fazlalığının azaldığı, tane üzerindeki atomik oranlar ile taneler arasındaki

atomik oran kıyaslandığında, GGI oranının, 0,32'den 0,43'e yükselirken, TTS oranının 0,76'dan 0,41'e azaldığı tespit edildi. Bu sonuçlara göre; Mo tabakası üzerinde oluşan küçük taneli bölgenin Ga ve Se zengini olduğu ve bu bölge üzerinde In ve Te zengini iri/büyük taneli bölgenin meydana geldiği ifade edilmektedir. Bu bulgular, Şekil 3.5 ile ilgili olarak sunduğumuz önceki tartışmayı destekler niteliktedir. Te katkısının artmasıyla beraber, büyük ve küçük taneler üzerinden alınan verilere bakıldığında, film kompozisyonunun yüksek miktarlarda Se içeren örneklerle göre daha homojen bir yapıda olduğu görülmektedir.

Tablo 3. 4. 600°C'de 1 saat ısıtılma gören CIGST ince filmlerinin atomik konsantrasyonları

Te Katkı Oranı	Taneler Üzerinden					Taneler Arasından				
	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Te (%)	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Te (%)
0	53,4	4,5	2,9	39,1	-	32,1	12,0	8,5	47,3	-
0,2	49,0	5,8	5,5	37,0	2,7	26,5	10,9	14,1	47,8	0,4
0,3	32,5	11,9	10,0	41,1	4,5	28,3	12,5	10,7	44,8	3,7
0,4	-	-	-	-	-	31,6	10,4	10,2	38,7	9,0
0,5	50,9	5,43	2,6	10,2	30,8	34,0	10,3	8,8	27,2	19,5
0,6	32,4	6,8	14,1	30,0	16,7	28,3	8,6	17,2	30,4	15,5
0,7	27,2	12,9	10,9	18,2	30,8	26,0	13,0	11,1	19,2	30,6
0,8	24,9	12,8	12,0	16,2	34,2	23,8	12,7	10,5	20,1	32,5
1	28,1	12,5	11,6	-	47,7	27,6	11,9	13,3	-	46,8

Tablo 3. 5. 600°C’de 1 saat ısıl işlem gören bazı CIGST ince filmlerin atomik oranları

y oranı	Taneler Üzerinden				Taneler Arasından			
	$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Ga}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Te}}{\text{Te} + \text{Se}}$	$\frac{\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga}}{\text{Te} + \text{Se}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Ga}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Te}}{\text{Te} + \text{Se}}$	$\frac{\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga}}{\text{Te} + \text{Se}}$
0	7,21	0,39	0	1,55	1,56	0,41	0	1,10
0,3	1,48	0,45	0,10	1,19	1,22	0,46	0,08	1,06
0,5	7,6	0,32	0,76	1,42	1,73	0,43	0,41	1,10
0,7	1,14	0,46	0,64	1,04	1,08	0,46	0,61	1,04
1	1,16	0,46	1,00	1,10	1,10	0,50	1,00	1,10

3.3. Ön Isıl İşlem Uygulanan Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

CIGS bileşimini iki-aşamalı büyütme yöntemi ile tek fazda elde edebilmek için yapının 450°C üzerinde bir sıcaklıkta tavlanması gerekir. Ancak In ve Ga’ın yayını (interdiffusion) bu sıcaklık değerlerinde gerçekleşir. Buna ek olarak, reaksiyon kinetiklerinden elde edilen sonuçlar, CIS fazının aktivasyon enerjisinin (~124 kJ/mol), CIGS fazının aktivasyon enerjisinden (~144kJ/mol) daha küçük olduğunu ortaya koymaktadır. Bu gerçek, CIS fazının serbest yüzey enerjisinin, CGS fazınınkinden daha küçük olduğunu izah eder (Kim, 2006). Böylece, CIS fazı tercihli olarak CIGS fazına göre yüzeyde oluşur ve son durumda selenleştirme esnasında Ga atomları, CIGS filminin tabanına doğru, tane sınırları veya boşluk kusurları yoluyla difüzyona zorlanır (R Caballero vd., 2006; Marudachalam vd., 1997).

CIGS yapılarında Ga dağılımının incelendiği araştırmalarda, Ga atomlarının yapı içerisinde homojen dağılmadığı ve Mo tarafına doğru toplandığını göstermektedir. Birçok araştırmacı, Ga yerine CuGa alaşımlarının kullanılmasının, Ga’un yapı içerisindeki dağılımını homojenleştirdiğini tespit ettiler. Ayrıca, Se kaynağı yerine H₂Se gazı kullanılması, yapı içerisindeki Ga dağılımını nispeten iyileştirmektedir. H₂Se’in oldukça zehirli bir gaz olmasından dolayı, güvenlik endişeleri ve tesisleşme maliyetlerinin boyutu

dikkate alındığında bu yöntem cazibesini yitirmektedir. Bu yöntemlere alternatif olarak, metal/alaşım katmanlarının selenleştirilmesinde sıklıkla gözlenen CIGS/arka-temas bölgesinde Ga ayrışmasını/birikimini hafifletmek için, kovalent olarak bağlı bulunan Ga'yı yakalamak için Se içeren öncü katmanları (Cu-In-Ga-Se) kullanılmaktadır. Düşük sıcaklıkta prekürsör katmanlardan gelen amorf Se fazının Ga yayılımını engellediği düşünülmektedir (Moon vd., 2012).

Genellikle, yüksek verime sahip CIGS tabanlı güneş hücrelerinde GGI 0,3 olarak kullanılır. İki aşamalı yöntem de Cu/In/Ga katmanları oda sıcaklığında altlıklar üzerine kaplanmasına rağmen, Ga veya In elementleri ile alaşımlanmış $Cu_{16}In_9$ ve Cu_9Ga_4 alaşımları oluşturmaktadır. Ancak, $Cu_9(Ga,In)_4$ alaşımının bir denge fazı olması, Mo tarafında Cu_9Ga_4 fazının birikmesi sonucunda Ga-zengini CIGS filminin oluşmasına neden olduğu bilinmektedir. Bu durum, metalik alt sistemde selenleştirme esnasında In'in $Cu_9(Ga,In)_4$ yapısından tercihli olarak uzaklaşması (Se tarafından) ile basitçe açıklanabilir (Purwins vd., 2007).

Yukarıda CIGS yapısında Ga'un antisimetrik dağılımı ve bu durumun ortadan kaldırılmasına yönelik gelişmeler özetlendi. Yukarıdaki açıklamalar göz önüne alındığında, tezin bu aşamasında, Mo kaplı cam altlık üzerine depolanan In/Cu/Ga/NaF ve Te/In/Cu/Ga/NaF prekürsör katmanlarına, yüksek sıcaklıkta selenleştirme işlemi öncesinde, $325^{\circ}C$ 'de 20 dakika boyunca argon atmosferinde ön ısıl işlem uygulandı. Bu işlemin uygulanmasının nedeni, ön ısıl işlem sonrasında Cu-In-Ga elementlerinin stokiometrik oranlarının korunması şartıyla, yapıda Ga fazı ile beraber tam bir $Cu_{16}In_9$ fazının elde edilmesini sağlamaktır (Wu vd., 2014). Bu sebeple, CIGS filminin alt bölgesinde Cu_9Ga_4 fazının birikiminin önlenmesi ve bunun sonucunda film boyunca Ga'un homojen dağılım göstermesi beklenmektedir.

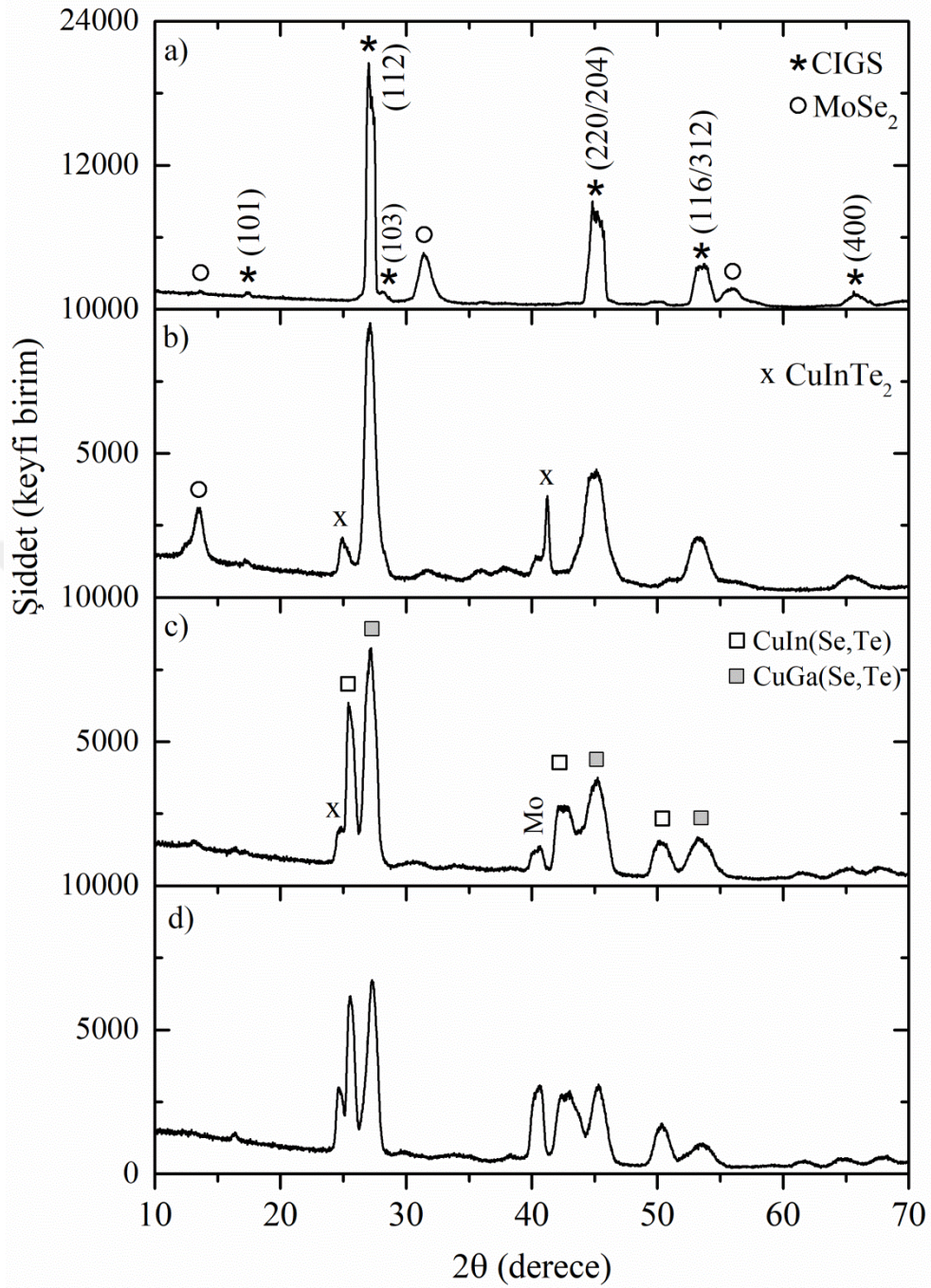
3.3.1. Ön Isıl İşlem Uygulanan $Cu(In,Ga)(Se,Te)_2$ İnce Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

$Te]/([Te]+[Se])$ oranı $y=0, 0,3, 0,5$ ve $0,7$ olan $Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)_2$ örneklere ait X-ışını kırınım desenleri Şekil 3.8(a)-(d) ile verildi. Te katkısız CIGSe ince filmlerinin pikleri, $2\theta=16,70^{\circ}, 27,25^{\circ}, 28,14^{\circ}, 44,83^{\circ}$ ve $65,77^{\circ}$ görüldü ve bu açılara sırasıyla karşılık gelen piklerin (101), (112), (220/204), (312/116) ve (400) düzlemlerine ait olduğu belirlendi. Katkısız örneklerin tercihli (112) düzlemleri doğrultusunda kalkopirit yapıda

büyüdüğü görüldü (kart no: 00-035-1102). Ayrıca, karakteristik piklerin dışında MoSe_2 'ye ait 2θ değerleri 13,62, 31,38 ve $53,72^\circ$ açılarında olan pikler de tespit edildi (kart no : 00-029-0914). Bu fazın Mo kontak tarafında toplanan Se'nin yüksek sıcaklıklarda Mo ile reaksiyona girmesi sonucu oluştuğu bilinmektedir (Weinhardt vd., 2006). Birinci ve ikinci seri örneklerde, Mo-Se bileşiklerine ait fazların farklılığı (Mo_3Se_4 , $\text{Mo}_9\text{Se}_{11}$ ve MoSe_2), serilerdeki reaksiyon süreçlerinin farklılığından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Te katkısız örnekler göz önüne alındığında, düşük sıcaklıkta kısmi reaksiyon sonucu üretilen ikinci seri örneğin X-ışını kırınım deseni ile yüksek sıcaklıkta tek reaksiyon basamağı ile üretilen birinci seri filmin X-ışını kırınım deseni benzerlik göstermektedir. Ancak Te katkılı örneklerde ise -özellikle $y=0,5$ ve $0,7$ katkılılarda- durumun tamamen farklılık gösterdiği söylenebilir. Şekil 3.8 incelendiğinde, Ga-zengini fazlar ile beraber Te-zengini fazların da meydana gelmesi sonucu çok fazlı bir yapının oluştuğu belirlendi. Bu örneklerde ana piklerin CuInTe_2 , $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})$ ve $\text{CuGa}(\text{Se},\text{Te})$ fazlarına ait olduğu belirlendi. Önceki çalışmalar incelendiğinde, tavlama sıcaklığına bağlı olarak termal buharlaştırma yöntemi ile elde edilen ince filmlerin yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi sonucu 300°C 'nin üzerindeki tavlama sıcaklıklarında üretilen CIST örneklerine ait X-ışını kırınım desenlerinde CuInTe_2 tek fazının oluştuğu rapor edilmektedir (Boustani vd., 1997). Bu nedenle, Se ve Te'ün beraber bulunduğu reaksiyon koşullarında, CuInTe_2 'nin oluşum sıcaklığının CuInSe_2 'den düşük olması sebebiyle CuInTe_2 fazının meydana geldiği söylenebilir.

$y=0,5$ ve $0,7$ oranlarında hazırlanan örneklere uygulanan 325°C 'de Se bulunmayan kısmi reaksiyon basamağının, Mo yüzeyine daha yakın olan bölgelerde, Ga içeren fazların $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Te}_2$ fazlarına dönüşmesine neden olduğu sonucu çıkarılabilir. Kararlı olan bu fazların ise yüksek sıcaklık reaksiyon basamağının (selenleştirme) sonunda, tamamen CIGST fazına dönüşmediği tespit edildi. Bu nedenle, CIGST beşli bileşik katmanlarının oluşturulması için kullanılan iki-aşamalı büyütme yönteminde, hem Se hem de Te ortamında, metalik katman sıcaklığının hızla 580°C ve üzeri sıcaklıklara yükseldiği tek bir reaksiyon adımının kullanılması önerilmektedir. Ancak bu durum, bir sonraki bölümde tartışılacağı üzere, yüksek sıcaklıkta tavlama aşamasından önce genellikle daha düşük sıcaklıkta kısmi reaksiyon basamağından yararlanılarak üretilen CIGS dörtlü bileşiklerinin oluşum süreci yaklaşımına aykırılık göstermektedir.

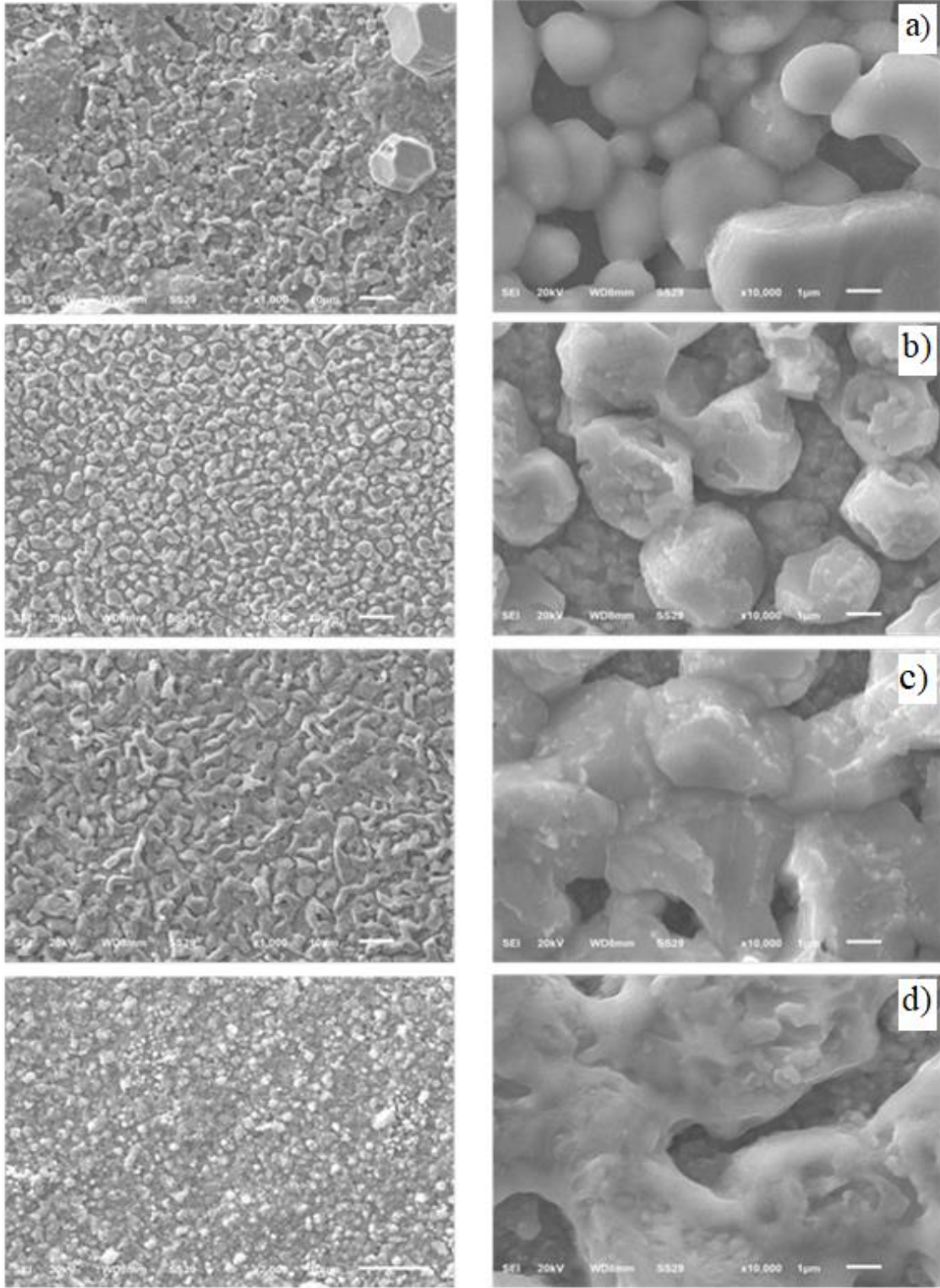


Şekil 3. 8. 325°C’de ön ısıtıl işlem gördükten sonra 575°C’de selenleştirilen (a) $y=0$, (b) $y=0,3$, (c) $y=0,5$, (d) $y=0,7$, Te katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{1-y})\text{Te}_y$ ince filmlerinin X-ışını kırınım desenleri

3.3.2. Ön Isıl İşlem Uygulanan Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin ve Kompozisyonunun İncelenmesi

[Te]/([Te]+[Se]) oranı $y=0, 0,3, 0,5$ ve $0,7$ olan Cu(In,Ga)(Se_{1-y}Te_y)₂ örneklerine ait SEM fotoğrafları ve atomik konsantrasyon değerleri sırasıyla Şekil 3.9(a)-(d) ve Tablo 3.6 ile verildi. Te katkısız birinci ve ikinci seri örneklerin mikro yapıları karşılaştırıldığında önemli bir farkın ortaya çıkmadığı, her iki örnekte de üst üste binmiş iki tabakalı yapının meydana geldiği görüldü. Alt tabaka küçük tanelerden oluşan yoğun bir katman iken, bu tabakanın üzerinde hegzagonal biçimli Cu-Se tanelerin büyüdüğü görüldü. Ancak ön ısıtma işlem görmüş Te katkısız örneğin yüzeyindeki düzlemsel Cu-Se tanelerin yoğunluğunun birinci serideki örneğe göre daha düşük olduğu tespit edildi. Bu durum, CIGS katmanının oluşumu için kısmi bir reaksiyon basamağını tercih etmenin önemli sonuçlarından biri olarak karşımıza çıkmaktadır. Ayrıca, Te katkısız örneklerde (yüksek büyütme için) tanelerin biçimi ve büyüklüğü net olarak görülmesine rağmen, Te katkısının artmasıyla tane sınırlarının kayıp olduğu ve tanelerin birleşerek kaynaştığı görüldü. Diğer taraftan aynı örneklerle ait Tablo 3.7 ile verilen atomik oranlara göre, CGI oranının $0,99$, GGI oranının $0,60$ ve CGITS oranının da yaklaşık 1 'dir. Bu atomik oran değerleri, birinci seri Te katkısız örnekle karşılaştırıldığında, istenen/hedeflenen oranlara daha yakındır.

Te katkısının artmasıyla beraber CIGST örneklerinde küçük tanecikli alt tabaka, nispeten büyük ve iri taneli üst tabaka boşlukları boyunca gözlemlenmektedir. $y=0,5$ katkılı örneğin EDS ölçümlerinden anlaşılacağı üzere, küçük taneli alt tabaka büyük taneli üst tabakaya oranla daha fazla Ga içerdiği görülürken, TTS oranının ise daha düşük olduğu belirtildi. Benzer bir durum, tek sıcaklıkta tavlama ile hazırlanan $y=0,5$ katkılı örnekte de görülmekteydi. Ancak, bu durumda alt tabaka ve daha büyük taneler arasındaki GGI oran farkları, tek sıcaklıkta tavlama ile hazırlanan $y=0,5$ katkılı örneğe kıyasla çok daha belirgindir. Bu durum, Şekil 3.4'e kıyasla daha güçlü faz ayrışımı gösteren Şekil 3.8'deki XRD verilerini desteklemektedir.



Şekil 3. 9. 325°C’de ön ısıl işlem gördükten sonra 575°C’de selenleştirilen (a) $y=0$, (b) $y=0,3$, (c) $y=0,5$, (d) $y=0,7$, Te katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ ince filmlerin SEM görüntüleri

Tablo 3. 6. $y=0, 0,3, 0,5$ ve $0,7$ katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ örneklerinin EDS sonuçları

Te Katkı Oranı	Taneler Üzerinden					Taneler Arasından				
	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Te (%)	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	Te (%)
0	25,0	10,0	15,1	49,9	-	-	-	-	-	-
0,3	29,4	13,1	10,9	42,2	4,4	28,7	7,5	12,9	43,0	8,0
0,5	25,4	11,3	11,6	38,7	13,0	28,0	4,4	17,6	42,4	7,5
0,7	-	-	-	-	-	23,7	5,4	19,4	41,1	10,

Tablo 3. 7. $y=0, 0,3, 0,5$ ve $0,7$ katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ örneklerinin bazı atomik oranları

y oranı	Taneler Üzerinden				Taneler Arasından			
	$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Ga}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Te}}{\text{Te} + \text{Se}}$	$\frac{\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga}}{\text{Te} + \text{Se}}$	$\frac{\text{Cu}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Ga}}{\text{Ga} + \text{In}}$	$\frac{\text{Te}}{\text{Te} + \text{Se}}$	$\frac{\text{Cu} + \text{In} + \text{Ga}}{\text{Te} + \text{Se}}$
0	0,99	0,60	0	1,00	-	-	-	-
0,3	1,22	0,46	0,10	1,14	1,42	0,63	0,16	0,97
0,5	1,10	0,51	0,28	0,95	1,26	0,80	0,15	0,98
0,7	-	-	-	-	0,96	0,78	0,20	0,95

3.4. Esnek Altlıklar Üzerine Büyütülen $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,Te})_2$ İnce Filmlerinin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

Tez kapsamında bu bölüme kadar yapılan çalışmaların analizlerinde görüldüğü gibi, iki-aşamalı bir yöntemle üretilen kalkopirit CIGST ince filmlerin bileşimi, faz içeriği ve kompozisyon profili çeşitli faktörler tarafından belirlenmektedir. Bileşik tabakaların yapısal özellikleri ve faz içeriği, reaksiyon aşaması sırasında prekürsör katmanların ısınma hızı, homojenliği ve yüzey morfolojisi gibi faktörlere bağlı olarak değişmektedir. Bu durum, bu katmanların depolanması için kullanılan spesifik süreçlerle ilişkilendirilebilir.

Bu bağlamda, farklı yüzeylerde farklı yöntemlerle hazırlanmış prekürsör tabakaların kullanıldığı iki-aşamalı süreçle üretilen kalkopirit filmlerin incelenmesi hedeflenmektedir.

Çalışmamızın bu bölümünde, esnek Mo kaplı paslanmaz çelik yüzeyler üzerine Cu-In-Ga katmanları elektro depolama yöntemi ile kaplandı. Bu kaplanan katmanlar üzerine Te katmanı elektron demetli buharlaştırma sisteminde ve Se katmanı ise termal buharlaştırma sistemi kullanılarak depolandı. Daha sonra bu yapılar değişik sıcaklık ve sürelerde tavlansarak CIGST ince filmler üretildi ve daha önceki kesimde üretilen örnekler ile kıyaslandı. Esnek paslanmaz çelik yüzeyler üzerine elektro depolama ile kaplanan metalik katmanların selenleştirilmesi ile üretilen güneş pillerinden, büyük alanlarda ($\sim 100 \text{ cm}^2$) ve modüllerde ($\sim 1 \text{ m}^2$) sırasıyla %12 ve %10'u üzerinde verimler elde edildiği belirtilmelidir (B. Başol vd., 2009). Daha küçük alanda ise ($\sim 12 \text{ cm}^2$, % 14) daha yüksek verimlere ulaşılmıştır (Aksu ve Pinarbasi, 2011). Bu nedenle CIGS tabanlı güneş hücrelerinde yüksek verim elde etmek için, yüksek derecede iletken paslanmaz çelik folyolar üzerine kaplanan metalik bileşenlerin kompozisyon kontrolü çok önemlidir. Ayrıca, hem stokiometrik hem de tek faz CIGS örneklerin hazırlanmasında metalik katman sıralamasının rolü de önem taşımaktadır. Bununla beraber, önceki bölümdeki araştırmalarımıza kıyasla, numunelerin daha yüksek ($\sim 5^\circ\text{C}/\text{saniye}$) sıcaklık artış hızıyla reaksiyona girmelerinin, metalik katmanların üzerinde yer alan kalkojen tabakasının topaklanmasını önleyeceği/azaltacağı tahmin edilmektedir. Çünkü selenit oluşumundaki benzer durumlar düşük ısıtma hızlarında meydana geldiği rapor edilmektedir (Palm vd., 2003).

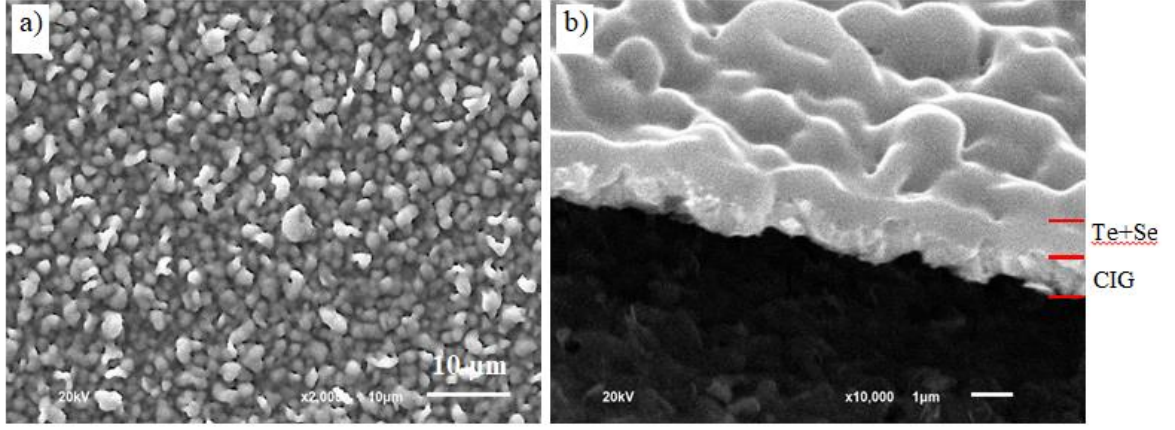
3.4.1. Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ İnce Filmlerinin X-ışını Kırınım Desenlerinin İncelenmesi

Mo kaplı paslanmaz çelik folyo kaplanan örneklerin künyeleri, tavlama sıcaklığı ve tavlama süreleri gibi parametreler Tablo 3.8 ile verildi. Aynı zamanda tabloda, bu örneklere ait EDS ölçümlerine dayalı bazı atomik konsantrasyon oranları (CGI, GGI, CGITS ve TTS) hesaplanarak tabloya eklendi. Metalik katmanların kalkojenlere oranı $([\text{Cu}]+[\text{Ga}]+[\text{In}])/([\text{Te}]+[\text{Se}])$ olarak ifade edilen CGITS oranı, ideal tek faz bir bileşik için:

$$CGITS = \frac{2(CGI + 1)}{(CGI + 3)} \quad (9)$$

formülü ile verilmektedir. Tablo 3.8'de görüldüğü gibi, reaksiyon sonrası, filmlerden alınan EDS verileri yoluyla elde edilen metalik CGI ve GGI oranları, sırasıyla 0,9 ve 0,3 olarak hesaplandı. Bu değerler, elektro-depolanmış metalik tabakalardaki hedeflenen atomik oranlara oldukça yakındır. Dolayısıyla örneklerin hemen hemen stokiometrik olarak elde edildikleri söylenebilir. EDS verileri ile hesaplanan CGITS oranı ile Denklem 9 kullanılarak elde edilen CGI oranı yardımıyla hesaplanan ideal metal/kalkojen oranları iyi bir uyum göstermektedir. Ancak Te-zengini C-1, C-5 ve C-15 örneklerinde bu uyum tamamen ortadan kalkarken, bu uyumun B-1 örneği için daha az ölçüde tutarlılık görülmektedir. Genel olarak, Tablo 3.8'de verilen kompozisyon değerlerinin, tamamen buharlaştırılan prekürsör tabakaların reaksiyonu ile elde edilen CIGST filmlerinin kompozisyonlarına göre daha iyi bir sonuç verdiği tespit edildi. Çünkü buharlaştırma yoluyla üretilen filmlerin birçoğunda CGI oranı 1'in üzerindeyken (hedeflenen değer 0,8 ile karşılaştırıldığında), GGI oranı da 0,3 ve 0,8 aralığında (hedeflenen değer 0,3 ile karşılaştırıldığında) değişmektedir. Stokiometrideki bu sapmaların nedenlerini şu şekilde açıklamak mümkündür:

İlk olarak, elektro-depolama tekniği ile metalik prekürsörleri kontrol edebilme kabiliyetinin buharlaştırma yöntemine nazaran (Bölüm 3.2 ve 3.3), daha yüksek olduğuna inanılmaktadır. Diğer bir sebep olarak, iki farklı teknikle hazırlanan prekürsör katmanların morfolojisi ve faz içeriği gibi başlangıç özellikleri arasındaki farklar gösterilebilir. Bu durumu irdelemek için, ısıl reaksiyona girmeden önce $y=0,5$ katkılı (B kodlu) örneğe ait üst yüzey ve kesit alanı (SEM) fotoğrafları alınarak incelendi (Şekil 3.10(a)-(b)). Daha önce belirtildiği gibi, bu örnek, paslanmaz çelik/Mo/Cu-In-Ga/NaF/Te/Se katman sıralamasına sahiptir. Ayrıca bu katman diziliminde NaF, Te ve Se tabakalarının kaplanmasında buharlaştırma yöntemi kullanıldı. Şekil 3.10'da görüldüğü gibi, öncü tabaka 1-2 mikron büyüklüğüne sahip oldukça homojen tanelerde oluşmaktadır. Aynı örneğin kesitsel fotoğrafında ise hem elektro-depolanan metalik katmanlar (Cu-In-Ga) hem de buharlaştırılma yöntemi ile üretilen (Te+Se) tabakaları açıkça görülmektedir.



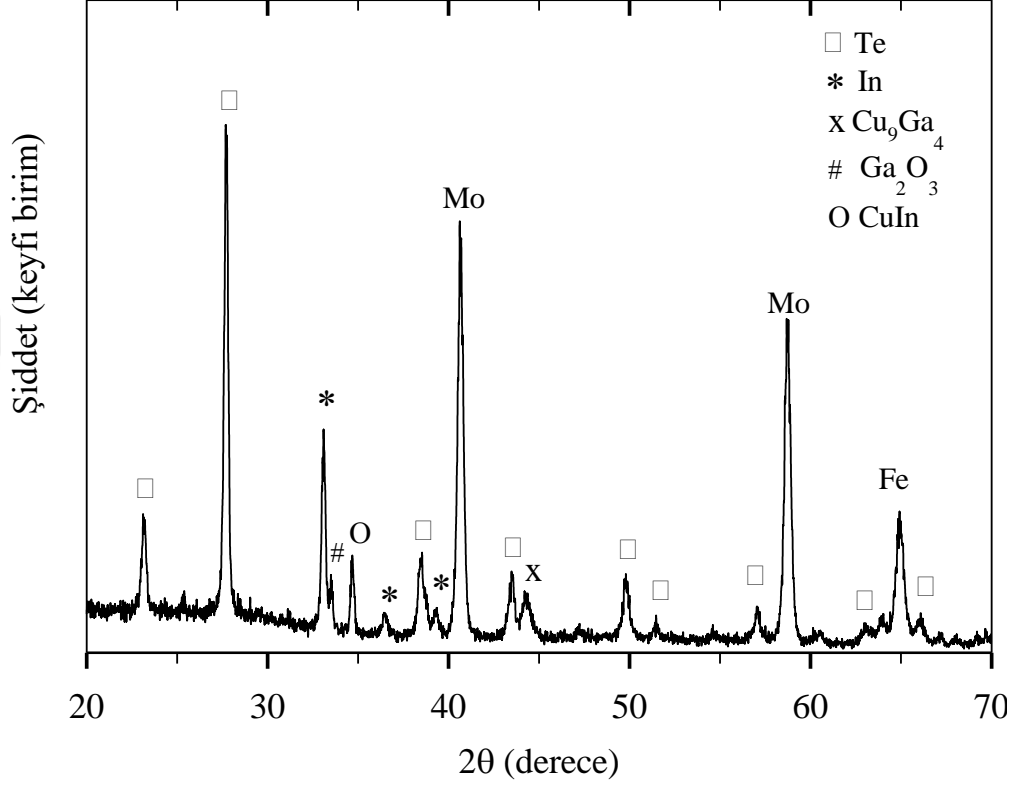
Şekil 3. 10. Reaksiyon öncesi B örneğine ait (a) Üst yüzey (b) Kesit alanı SEM görüntüsü

Şekil 3.10'da görülen örneğe ait X-ışını kırınım deseni Şekil 3.11 ile verildi. Isıl işlem yapılmamasına rağmen, şekilde, Te (kart no: 00-036-1452), In (kart no: 00-005-0642), CuIn (kart no: 00-035-1150), ve Cu_9Ga_4 (kart no: 00-002-1253) element ve alışımlara ait kırınım piklerinin oluştuğu görüldü. Bu piklere ilaveten Ga_2O_3 (kart no: 00-006-0509), Mo (kart no: 01-089-5023) ve Fe (kart no: 01-087-0721) fazlarına ait pikler gözlemlendi. Fe ve Mo piklerinin kullanılan altlıktan kaynaklandığı ve Ga_2O_3 fazının ise Cu-In-Ga katmanlarının Se ile reaksiyona girmeden önce uzun süre bekletilmesi sonucu oluştuğu tahmin edilmektedir. Cam/Mo/Te/In/Cu/Ga/NaF/Se dizilimi kullanılarak elde edilen veriler ile, ikinci kısımda Mo kaplı folyo/Cu/In/Ga/Te/NaF/Se dizilimine sahip örneklerin yapısal sonuçlarıyla karşılaştırıldığında:

i) Mevcut çalışmada metalik türler ile kalkojenler arasında kayda değer bir şekilde reaksiyon gerçekleşmemesine karşın, önceki çalışmada In-selenid ve Cu-tellürid gibi fazların da oluştuğu görüldü.

ii) Mevcut prekürsör katmanların morfolojisi, Şekil 3.10'da örneklendiği gibi, tamamı buharlaştırılmış filmlere kıyasla çok daha düzgün (üniform) ve pürüzsüzdür. Çünkü ilk kısımda incelediğimiz örneklerde, buharlaştırma esnasında düşük erime sıcaklığına sahip In ve Ga metalik katmanlarının Mo altlık yüzeyi üzerinde oldukça büyük (> 2 mikron) damlacıklar/topaklanmalar oluşturduğu görüldü. Bu tip damlacıkların meydana gelişi, prekürsör katman düzleminde mikro-ölçekli düzensizlikler oluşturabilir ve bu damlacıklar, taneler arasındaki bölgelere kıyasla In ve/veya Ga bakımından daha zengin olurlar. Dolayısıyla, depolama yöntemindeki farklar ve prekürsör katman türlerinin depolama

sıralaması prekürsör tabakanın yapısını tamamen değiştirebilir. Bu da tepkime aşamasından sonra oluşan bileşik filmlerin karakteristik özelliklerini büyük ölçüde etkileyebilir.



Şekil 3. 11. Reaksiyon öncesi B örneğine ait X-ışını kırınım deseni

iii) Tablo 3.8’de görülen metalik türlerin kompozisyon kontrolünün iyi olmasının bir diğer nedeni ise, örneklerin, yüksek sıcaklık artış hızı (4-5°C/s) ile beraber ısıtılarak tavlama yapılabilir. İlk seride örnekler, üretilirken daha düşük (1 °C/s) çıkış hızı ile ısıtıldı. Düşük çıkış hızı ile örnekler ısıtılırken, Se ve Te gibi kalkojenlerin erime sıcaklığı civarındaki bir sıcaklıkta bu malzemelerin topaklanmasına neden olmaktadır. Bu sebeple düşük sıcaklık artış hızının kullanıldığı durumlarda prekürsör tabaka düzleminde düzensiz kalkojen dağılımı meydana gelmektedir. Benzer bir durumu, Palm ve arkadaşları Cu-In-Ga/Se dizilimine sahip CIGS ince filmlerini elde ederken gözlemlediler (Palm vd., 2003). Eğer reaksiyon sıcaklık artışı düşük ise, bu tür metalik tabaka üzerindeki Se katmanı eriyerek alttaki yüzey üzerine dağılır ve bunun sonucunda Se-zengini ve Se-fakiri

kompozisyona sahip mikro-ölçekli bölgeler oluşur. Sıcaklık arttıkça, az miktarda Se içeren bölgelerde, In-kalkojen ve Ga-kalkojen fazları (InSe, GaSe) gibi uçucu bileşikler oluşabilir. Bu nedenle, bu bölgeler Cu bakımından zengin olabilirler ve reaksiyon basamağından sonra Cu-kalkojen fazlar ihtiva edebilirler. Sonuç olarak, yukarıda ifade edilen bir filmin toplam CGI değeri-Bölüm 3.2'deki çalışmada görüldüğü üzere 1,0'dan çok daha yüksek olabilmektedir. Yüksek sıcaklık artış hızı ile beraber örneklere ısı işlem uygulanması, katı fazların daha hızlı şekillendirilmesini sağlar ve böylelikle bahsedilen problemler ortadan kaldırılabilir. Se ve Te formları, Se'nin erime noktası olan 220°C ile Te'nin erime noktası olan 453°C sıcaklık aralığında değişen ancak kesintisiz devam eden bir katı çözelti serisi oluşturduklarından dolayı, aynı mekanizmanın ürettiğimiz filmlerde de geçerli olması beklenmektedir. 5°C/s'lik daha yüksek sıcaklık artış hızı ile ince filmde In ve Ga kaybı önlenir ve bu şekilde, aşırı derecede Cu-zengini faz ayrışımı olmaksızın (düzlem içi bölgede) bileşik katmanlar üretilebilir.

Eldeki sonuçlar CGI ve GGI değerlerinin iyi kontrol edildiğini göstermesine rağmen, aynı zamanda, kalkojenlerin göreceli konsantrasyonunun, yani reaksiyona giren bileşik katmanlardaki "TTS" değerlerinin, ısıtıcı/reaktör için kullanılan açık boru konfigürasyonunda doğru bir şekilde kontrol edilemediğini göstermektedir (Tablo 3.8). Bunun nedeni, kalkojenlerin buharlaştırma işleminin esnasında kalınlık kontrolünün tam olarak sağlanamamış olmasıdır. Ayrıca buna ek olarak, bileşik içerisine kalkojen eklenmesi işlemi bir takım faktörlerin fonksiyonlarına bağlıdır. Bunlar; Se ve Te'nin göreceli uçuculuğu, Se ve Te'nin metalik tür ile reaksiyona girme hızları ve önceki buharlaştırmalardan dolayı fırında muhtemel oluşan ama istenmeyen Se veya Te aşırı basıncıdır. Örneğin, B-15 ve B-60 numunelerine ait öncü katmanlar, reaksiyon öncesinde aynı miktarda Se ve Te içerir. Ancak, reaksiyondan sonra, 60 dakikalık reaksiyon süresine sahip örnek B-60 için TTS oranı 0,48 iken, 15 dakikalık reaksiyon süresine sahip B-15 numunesindeki ölçülen TTS oran 0,25'tir.

Literatürde CIGST bileşiklerine ait hiçbir JCPDS kart numarası bulunmamaktadır. Ancak CIGS ve CIGT bileşiklerinin verileri kullanarak CIGST örneklerine ait yapısal özellikler belirlenebilir. Tetragonal yapılarda, d-düzlemler arası mesafe değeri kullanılarak "a" örgü sabiti değeri, aşağıdaki eşitlikle hesaplanır.

$$a=(d/2)[4(h^2+k^2)+1]^{1/2} \quad (10)$$

Burada h , k ve l Miller indisleridir. $x=\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ oranları 0, 0,3, 0,5, 0,6 ve 1 olan $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ filmlerine ait JCPDS kart numaralarından (sırasıyla kart no: 00-040-1487, kart no: 00-035-1102, kart no: 00-040-1488, kart no: 00-035-1101 ve kart no: 00-035-1100) d-düzlemler arası mesafe değerleri kullanılarak örgü parametreleri hesaplandı ve farklı Ga katkılı CIGS bileşikleri için a_{CIGS} örgü parametresi değerinin x ile değişimi Denklem 11 ile verildi .

$$a_{\text{CIGS}}=5,782-0,17x \quad (11)$$

Benzer şekilde, $y=\text{Te}/(\text{Te}+\text{Se})$ oranı 0, 0,5 ve 1 olan $\text{CuIn}(\text{Se},\text{Te})_2$ filmlerine ait JCPDS kart numaralarından (sırasıyla, kart no: 00-040-1487, kart no: 00-053-0457 ve kart no: 00-034-1498) d-düzlemler arası mesafe değerleri kullanılarak a_{CIST} örgü parametre değerinin Te katkısı ile değişim hesabı Denklem 12 ile verildi.

$$a_{\text{CIST}}=5.782+0.413y \quad (12)$$

Denklem 11 ve 12'ye göre, örgü parametresinin x ve y 'ye bağlı lineer bir değişim - Vegards yasası ile uyum içerisinde- gösterdiği göz önüne alınırsa, $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{Se},\text{Te})_2$ veya CIGST bileşiği için a_{CIGST} örgü parametresi, x ve y 'ye bağlı bir fonksiyon olarak Denklem 13 ile verilebilir.

$$a_{\text{CIGST}}=5.782-0.17x+0.413y \quad (13)$$

CIGST filmlerine ait X-ışını kırınım desenlerindeki (112) pik pozisyonlarına karşılık gelen veriler kullanılarak -Denklem 10 yardımıyla- a_{CIGST} değerleri hesaplandı ve Tablo 3.8'e eklendi. Ayrıca, EDS verilerinden hesaplanan x ve y oranları, Denklem 13'te yerine yazılarak a_{CIGST} değerleri hesaplandı ve aynı tabloda verildi. Tablonun son iki sütununda yer alan ve farklı yollarla hesaplanan a_{CIGST} örgü parametrelerinin ve CGITS oranlarının uyum içerisinde olduğu görülmektedir. Ancak büyük CGITS oranına sahip filmlerin stokiyoimetriden uzak olduğunu ve bu nedenle de bu tabakaların tek fazlı kalkopirit bir film olarak nitelendirilemeyeceğini belirtmek gerekir. Benzer şekilde, yukarıdaki denklemler, uniform (düzgün) kompozisyona sahip filmlerin varsayımıyla türetilmiştir. Ancak daha sonra

da ifadece edileceği gibi tabloda incelenen filmlerin farklı derecelerde kompozisyonel gradyana sahip olduğu görüldü.

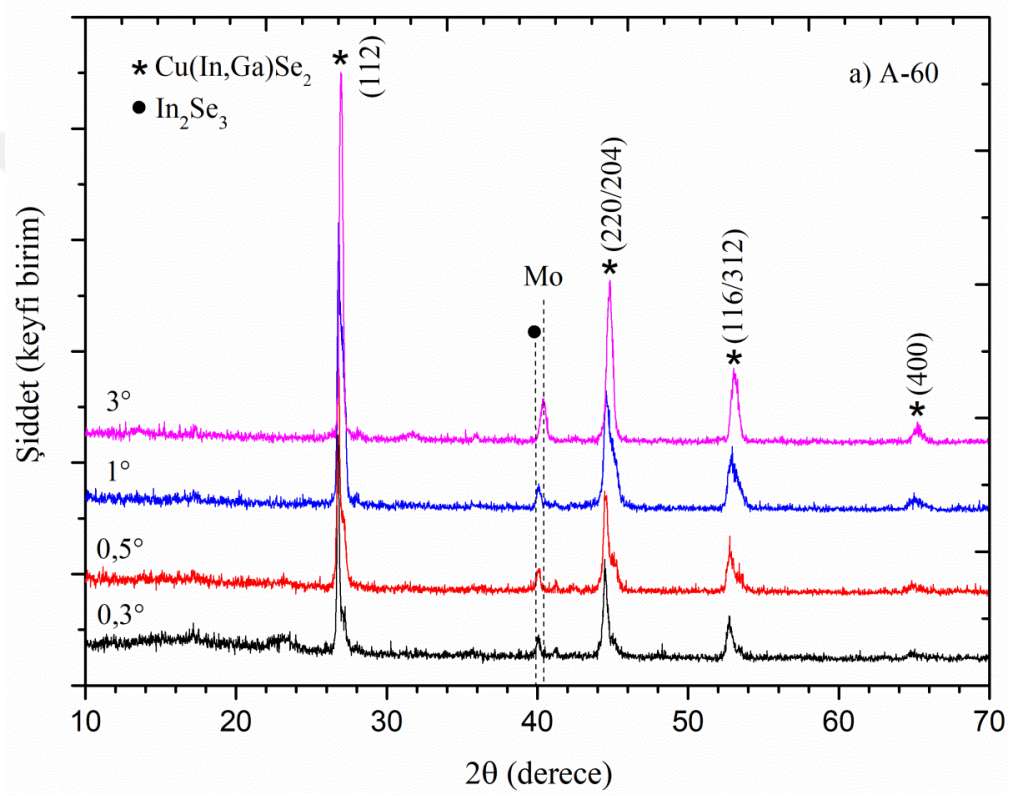
EDS verileri, film kompozisyonlarının ortalama değerlerini vermektedir ve X-ışını kırınım desenlerindeki pik konumları da benzer bir biçimde, farklı bileşimlerin toplam değerini göstermektedir. Dolayısıyla, Tablo 3.8'deki sonuçlar, genel eğilimleri/değişimleri gösteren "yaklaşıklar" olarak düşünülmelidir. Buna göre, reaksiyon süresine bakılmaksızın tüm örneklerde, beşli CIGST kristal yapısının oluştuğu ve a_{CIGST} değerlerindeki değişim eğiliminden Te'ün etkin bir şekilde CIGST örgüsüne girdiği açıkça görülmektedir. Prekürsör film tabaksındaki Te içeriği arttıkça, bileşiğin içindeki Te'nin kristal örgü içerisine düzgün bir şekilde girmesi için gerekli reaksiyon süresini de arttığı açıkça görülmektedir.

Tablo 3. 8. Paslanmaz çelik/Mo altlık üzerine kaplanan öncü tabakaların 600°C’de reaksiyon sonrası bazı yapısal özelliklerine ait bilgiler

Numune Kodu	Reaksiyon Süresi (dak)	Cu	Ga	Te	CGITS'nin EDS ve Denk. (9) ile [hesaplanan] karşılaştırması	a_{CIGST} , Denk.(13) ile hesaplanan (Å)	a_{CIGST} , Denk. (10) ile Hesaplanan (Å)
		Ga + In (EDS)	Ga + In (EDS)	Te + Se (EDS)			
A-1	1	0,88	0,28	0	0,97 [0,97]	5,734	5,74
B-1	1	1	0,3	0,4	1,17 [1]		
C-1	1	0,91	0,24	1	1,25 [0,98]		
A-5	5	0,9	0,32	0	0,97 [0,97]	5,73	5,73
B-5	5	0,96	0,36	0,21	0,9 [0,99]	5,81	5,75
C-5	5	0,92	0,28	1	1,2 [0,98]		
A-15	15	0,85	0,32	0	0,98 [0,96]	5,73	5,74
B-15	15	0,92	0,35	0,25	0,93 [0,98]	5,81	5,80
C-15	15	0,89	0,26	1	1,23 [0,97]		
A-60	60	1,07	0,41	0	1,04 [1,02]	5,71	5,77
B-60	60	0,92	0,33	0,48	0,95 [0,98]	5,92	5,98
C-60	60	0,9	0,26	1	1,1 [0,97]	6,15	6,14

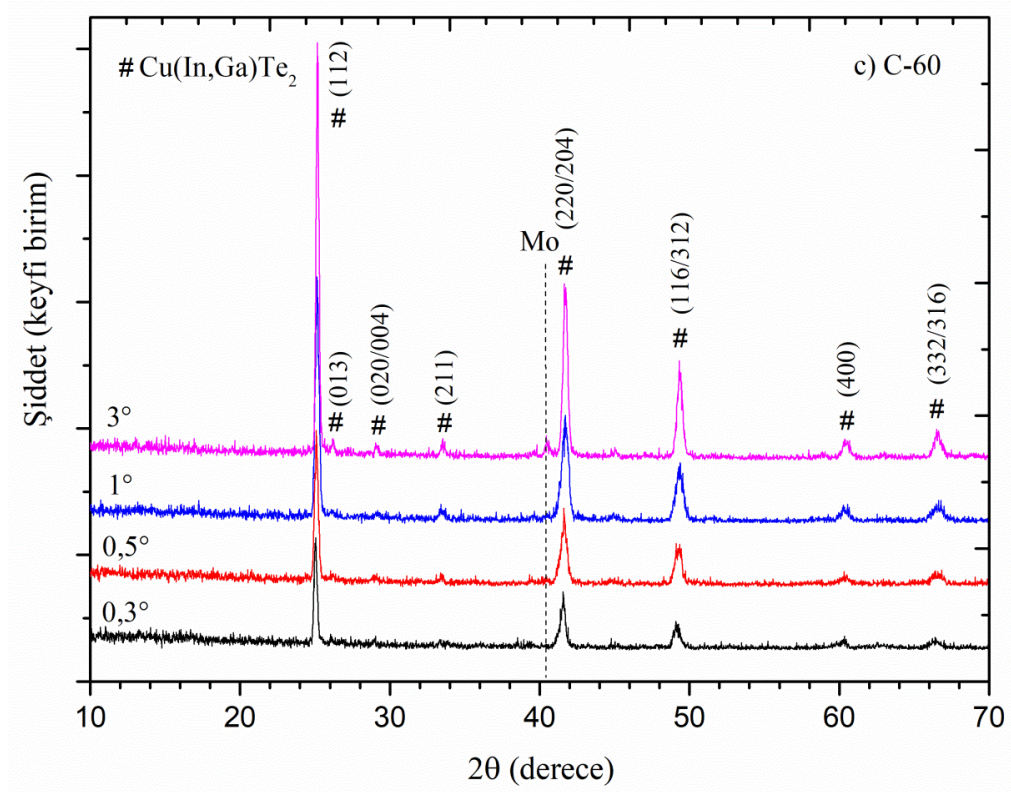
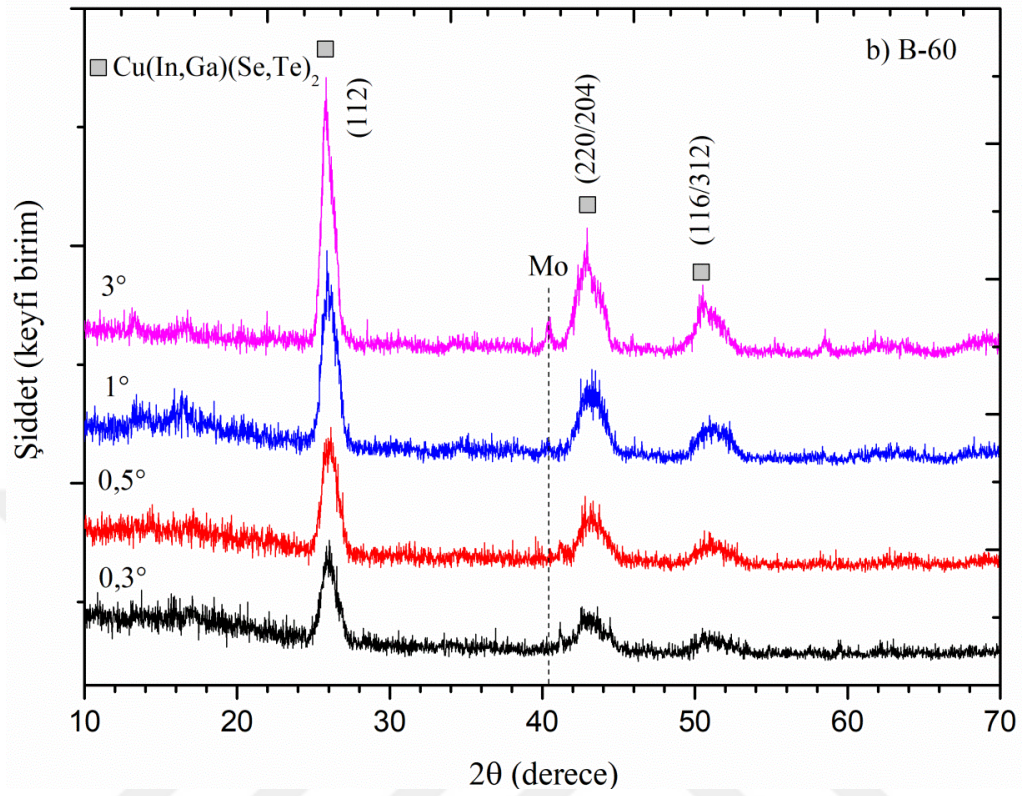
Şekil 3.12(a-c) sırasıyla tamamen reaksiyona giren A-60, B-60 ve C-60 numunelerinden 0,3°, 0,5°, 1° ve 3°'lik geliş açıları ile alınan bir dizi XRD desenini göstermektedir. Bu verilerden yola çıkılarak, filmlerin yüzeyi ile bulk (iç yapısı) bölgesi arasındaki olası kompozisyon farklılıklarının araştırılması amaçlandı. Beklenildiği gibi, her üç örnekte de kalkopirit yapıda kristalleşmenin gerçekleştiği görüldü ve bu yapının (112), (220/204) ve (312/116) yansıma düzlemlerine ait keskin pikleri tespit edildi. Te katkısının olmadığı A örneğine ait şekilde 0,3°, 0,5°, 1° geliş açılı kırınım desenlerinde sadece ekstra In_2Se_3 fazına rastlandı. Bu veri analizine göre, bu fazın CIGS filmlerinin yüzeyden oluştuğu sonucu çıkarılabilir. Te katkının artmasıyla beraber pik pozisyonlarının CIGS (A-60) örneğinden CIGT (C-60) örneğine doğru küçük açılara kaydığı tespit edildi. Her üç örnek için 3°'de elde edilen kırınım desenleri karşılaştırıldığında, Tablo 3.8'de görüldüğü gibi, $\text{Te}/(\text{Te}+\text{Se})$ (TTS) oranı A-60 kodlu örnek için 0, B-60 kodlu örnek için 0,48 ve C-60 kodlu örnek için ise 1 olarak hesaplandı. Bu değerlerin beklenen değerler ile uyumlu olduğu ve örneklerin stokiometrik bir yapıya sahip oldukları söylenebilir. Bununla beraber aynı kodlu örneklerin (112) pik pozisyonlarına ait 2θ değerlerinin de sırasıyla 27,0°'den 25,8°'ye ve daha sonra 25,2°'ye doğru kademeli olarak azaldığı kayıt edildi. Bu durum, Te

atomlarının CIGS yapısı içerisine girmesi ve örgü içerisinde Se atomları ile yer değiştirmesi ile açıklanabilir. Aynı zamanda, yapı içerisindeki kalkojenlerin yer değiştirmesi sonucu d -düzlemler arası mesafenin artması, bu açıklamayı destekler niteliktedir. Te katkısı ile birlikte değişim göstermeyen $2\theta=40,4^\circ$ civarındaki pikin Mo (kart no:00-042-1120) geri kontağına ait olduğu belirlendi. Beklendiği gibi, XRD ölçümlerinde geliş açısının küçülmesiyle beraber Mo pikinin şiddetinin azaldığı veya tamamen yok olduğu görüldü.



Şekil 3. 12. (a) A-60, (b) B-60 ve (c) C-60 örneklerinin $0,3^\circ$, $0,5^\circ$, 1° ve 3° 'lik geliş açılarıyla elde edilen X-ışını kırınım desenleri

Şekil 3.12'nin devamı,



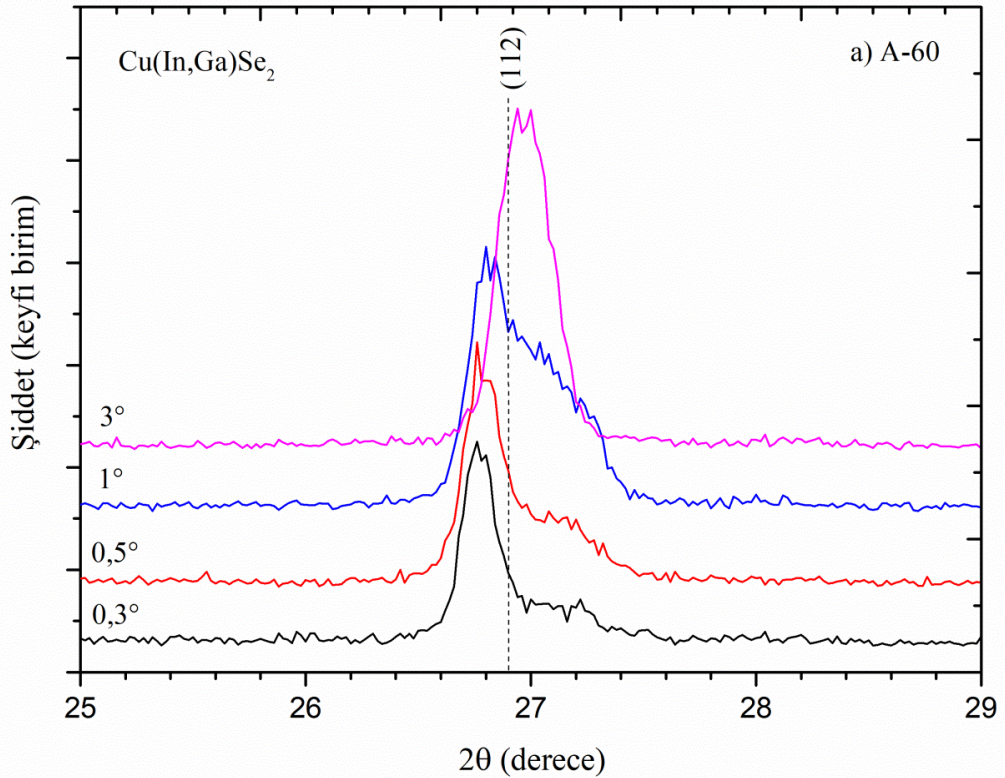
Te/(Te+Se) oranı $y=0, 0,5$ ve 1 olan $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}(\text{Se}_{(1-y)}\text{Te}_y)_2$ örneklerinin $2\theta=23-27^\circ$ aralığında değişik gelme açılarında alınan XRD kırınım desenleri Şekil 3.13(a-c) ile verildi. Şekilden, tercihli yönelime sahip CIGST yapılarında (112) pikinin gelme açısı ve Te katkısı ile değişimi görülmektedir. Bu verilerin yorumlarından aşağıdaki sonuçlar elde edildi:

i) Şekil 3.13(a)'da A-60 örneğinin $0,3^\circ$ 'lik geniş açılı kırınım desenindeki (112) pikinin konumu $2\theta = 26,708^\circ$ 'dir ($d=3,335\text{\AA}$). Denklem 10 ve 11 kullanılarak, bu pik pozisyonunun yaklaşık % 3,3 Ga içeren bir CIGS kompozisyonuna ait olduğu hesaplandı. Geniş açısı büyüdükçe, kırınım pikinin sağa doğru genişlediği görüldü. Bu durum, film yüzeyinden aşağılara doğru gidildikçe (yaklaşık $0,25 \mu\text{m}$ 'ye kadar) bileşiğin Ga bakımında giderek zenginleştiğini göstermektedir. 3° 'lik geniş açılı kırınım deseninde, $2\theta = 26,945^\circ$ ($d = 3,306\text{\AA}$) civarında gözükken pik yaklaşık % 33 Ga içeren bir CIGS bileşiğine karşılık geldiği belirlendi. Şekil 3.13(a)'daki veriler, özetle, filmin en üst yüzeyinden Mo tabakasına doğru Ga içeriğinde (%3'den %33'e) yaklaşık %30'luk bir artışı göstermektedir. Yani CIGS filmi boyunca kayda değer derecede Ga gradyantinin meydana geldiği söylenebilir.

ii) Şekil 3.13(c)'de, sadece Te içeren CIGT C-60 örneğine ait kırınım desenleri incelendiğinde, X-ışınlarının geniş açısının artmasıyla beraber pik pozisyonunun monoton olarak yüksek açılara kaydığı ve piklerin daha çok simetrikleştiği tespit edildi. $0,3^\circ$ 'lik geniş açısıyla alınan verilerden faydalanılarak, Denklem 13 yardımıyla film kompozisyonu hakkında bilgiler elde edildi. Buna göre, C-60 filminin yüzeyden 60 nm derinliğine kadar olan bölgelerinde yaklaşık %20 Ga bulunan bir CIGT bileşiğinin oluştuğu belirlendi. 3° 'lik geniş açısına karşılık gelen pik pozisyonunun ise %39 Ga içeren CIGT kompozisyonuna karşılık geldiği tespit edildi. Yani pik konumundaki kaymalar, film kompozisyonu içerisindeki Ga'un yaklaşık %20'den %39'a kadar değişebilen bileşiklerden oluştuğunu işaret etmektedir. Şekil 3.13(a) ve (c)'deki veriler karşılaştırıldığında, her iki film de benzer deney koşulları altında hazırlanmış olmasına rağmen, C-60 örneğindeki Ga gradyantının A-60 filmindeki Ga gradyantinden çok daha az olduğu açıkça görüldü.

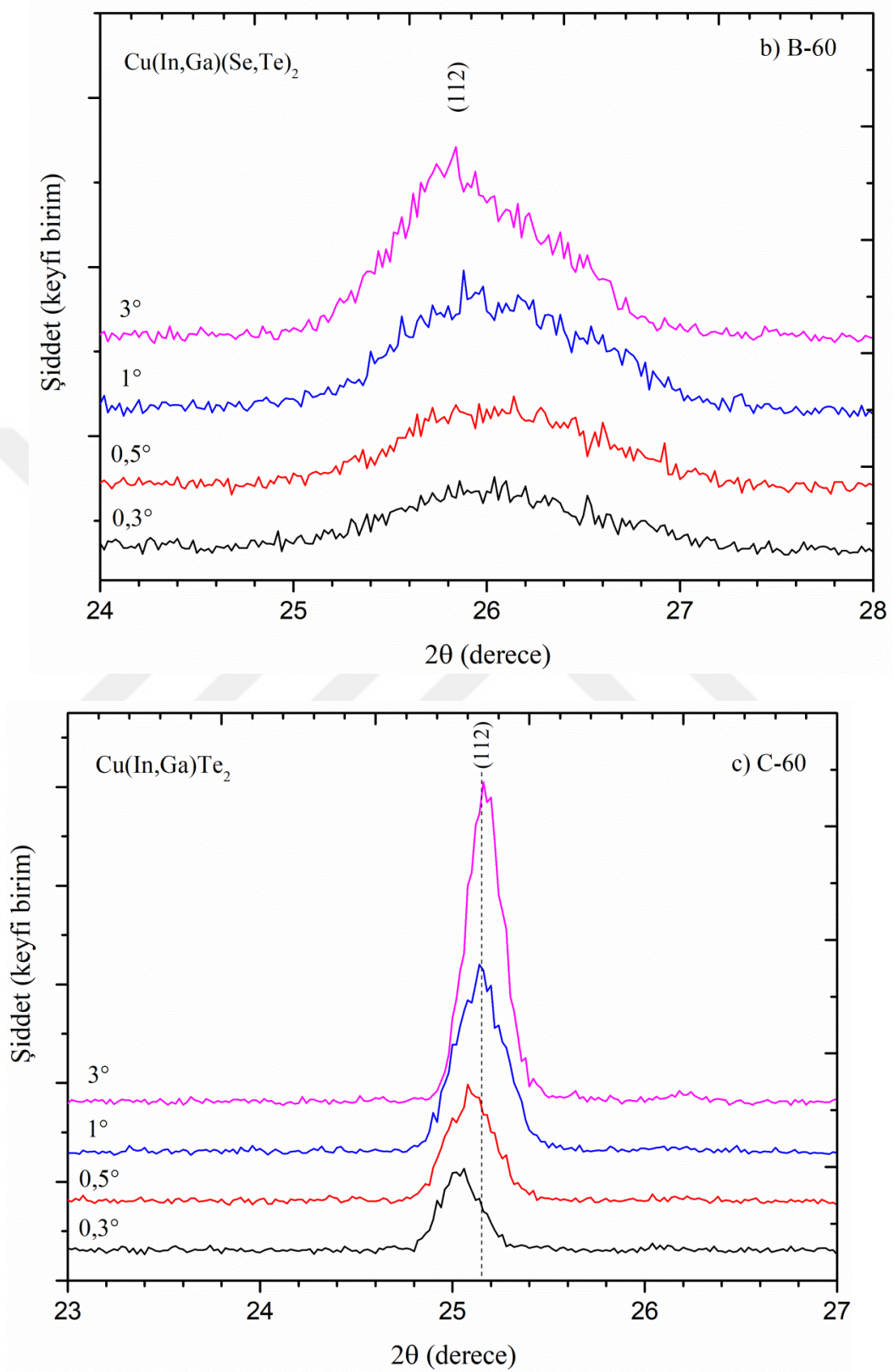
iii) Şekil 3.13(b)'de hem Te hem de Se içeren B-60 örneğinin film kompozisyonu, kırınım desenlerindeki (112) pik konumları yardımıyla incelendi. Sadece selenyum ve tellür içeren örnekler üzerine derinliğe bağlı olarak yapılan araştırmalarda, pik konumlarının geniş açısının artmasıyla beraber yüksek açılar kaydığı gözlenmesine karşın B-60 örneğinde (112) pikinin küçük açılara doğru kaydığı gözlemlendi. Ayrıca piklerin -diğer

örneklerle kıyasla- genişliğinin oldukça fazla olması, yapının, bir takım kompozisyonlardan oluştuğu ihtimalini düşündürmektedir. X-ışınlarının geliş açısı $0,3^\circ$ 'den 3° 'ye çıkartıldığında pik konumu 26° 'den $25,8^\circ$ 'ye kadar düştüğü belirlendi. Şekil 3.13(a) ve (c)'deki örneklerdeki gibi bir Ga gradyantının, pik konumlarının zıt açılara doğru yani daha yüksek açılara kaydığı görülmektedir. Bu durum için, ufak çapta Te/Se gradyantına bağlı olarak, film yüzeyinin Se bakımından iç (bulk) bölgelerden daha zengin olması muhtemel bir açıklama olabilir. Benzer bir durum, Herberholz ve Carter (1996) tarafından iki-aşamalı yöntemle elde edilen ve Ga içermeyen CIST filmlerinde de daha önce gözlemlendi (Herberholz ve Carter, 1996). Ancak bu çalışmada, Te'ün büyük oranda Mo tarafına doğru ayrışması sonucunda beklenen Mo/CIST yapısı yerine Mo/CIT/CIS yapısının oluştuğunu rapor ettiler. B-60 örneğindeki piklerde gözlenen küçük kaymaların, film yüzeyinde aşağıya doğru yaklaşık 60 ila 100 nm derinliğinde değişen bölgelerde Se bakımından zengin olduğunu işaret etmesine karşın üretilen filmin literatüre kıyasla daha homojen/üniform bir yapıda olduğu ifade edildi. Sonuçta, bileşikteki Ga varlığının reaksiyon yollarını açıkça etkilediği ve literatürdeki Ga içermeyen CIST filme kıyasla B-60 örneğinin daha homojen Te/Se dağılımına sahip olduğu belirlendi.

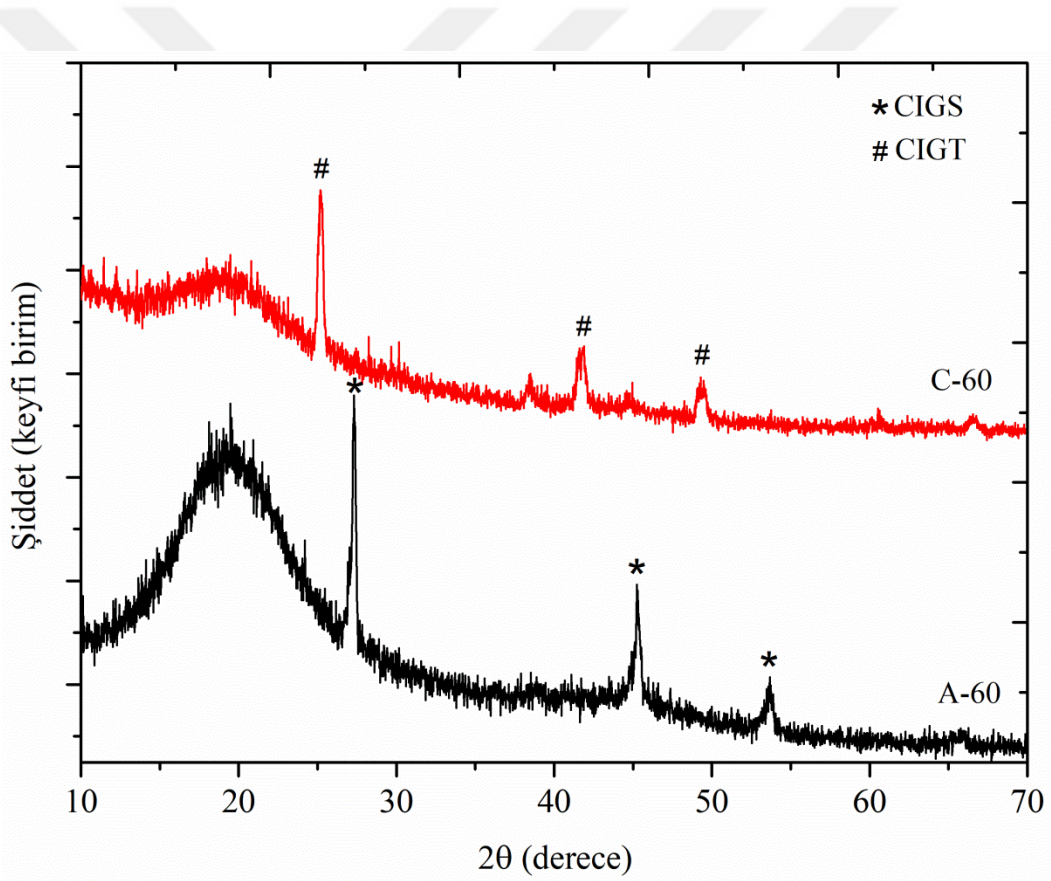


Şekil 3. 13. (a) A-60, (b) B-60 ve (c) C-60 örneklerinin X-ışını kırınım desenlerindeki (112) ana pik konumlarının genişletilmiş görünümü

Şekil 3.13'ün devamı,



Şekil 3.14'te, A-60 ve C-60 kodlu örneklerin mekaniksel yolla şeffaf altlıklara transfer edilmesinden sonra ters/arka yüzeylerinden $0,3^\circ$ 'lik geliş açısıyla alınan X-ışınları kırınım desenleri verildi. Mo ara yüzeyinde oluşan film kompozisyonu hakkında bilgi alabilmek için küçük geliş açısı ($0,3^\circ$) kullanıldı. Mo ara yüzeyi için, Şekil 3.14'teki pik konumlarından yararlanılarak hesaplanan $[Ga]/[Ga]+[In]$ (GGI) oranları, GIGS ve CIGT filmleri için sırasıyla 0,84 ve 0,44'dır. Bu sonuç, bir kez daha, Te içeren filmlerdeki Ga dağılımının sadece Se içeren filmlere göre daha homojen olduğunu bizlere göstermektedir. Bu sonuçlara göre, iki-aşamalı yöntemle üretilen CIGS güneş pillerinin optimizasyonunda, Ga dağılımını daha iyi kontrol edebilmek için CIGS bileşiğinin içerisine %5-%25 aralığında değişen oranlarda Te katkılamanın uygun olabileceği düşünülmektedir.



Şekil 3. 14. A-60 ve C-60 filmlerinin mekaniksel yolla şeffaf altlıklara aktarılmasından sonra ters/arka yüzeylerinden $0,3^\circ$ 'lik geliş açısıyla alınan X-ışınları kırınım desenleri

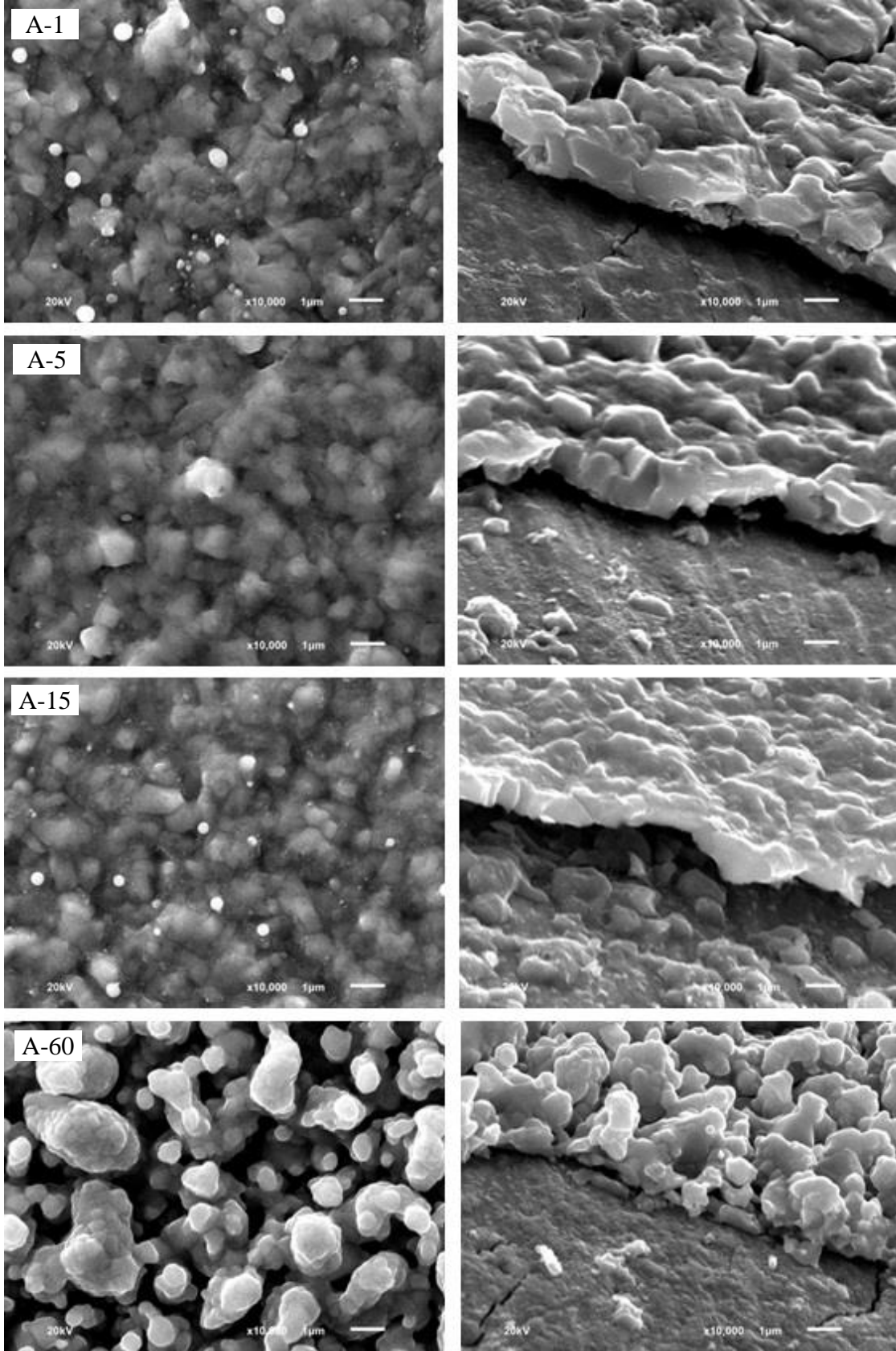
3.4.2. Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ İnce Filmlerinin Yüzey Morfolojisinin İncelenmesi

Te/(Te+Se) oranı y=0, 0,5 ve 1 olan CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Se_(1-y)Te_y)₂ örneklerinin 600°C’de 1, 5, 15 ve 60 dakika sürelerde tavlandıktan sonraki yüzey ve kesit alanı görüntüleri Şekil 3.15-17 ile verildi. Şekil 3.15’te A-1 örneğinde tane sınırlarının belirsiz olduğu görülürken, yüzeyde filmin boşluksuz ve homojen bir yapıda oluştuğu tespit edildi. Te katkısının artması ile beraber film homojenliğinin, tane yapısının ve boyutlarının değiştiği gözlemlendi. Örneğin, aynı sürede reaksiyona sokulan B-1 numunesinde, mikron-altı boyutlu tanelerin oluştuğu ancak yüzey dağılımının homojen olmadığı tespit edilirken, taneler arası boşlukların meydana geldiği de açık bir şekilde gözlemlendi. Bilindiği üzere, film yüzeyinde oluşan boşluklar, güneş pillerinde istenmeyen bir durumdur. Se içermeyen C-1 örneğinde ise tanelerin bir araya gelerek eriyik ve yine boşluklu bir tabakanın oluştuğu belirlendi. Isıl işlem süresinin 5 dakikaya çıkmasıyla beraber morfolojik yapıdaki değişimin çok farklılık göstermediği sadece B-1 örneğinden C-1 örneğine keskin morfolojik değişimin ortadan kalkarak yumuşak bir geçişin görüldüğü tespit edildi. Benzer morfolojik yapılar 15 dakika ısıl işlem gören filmler için de söylenebilir.

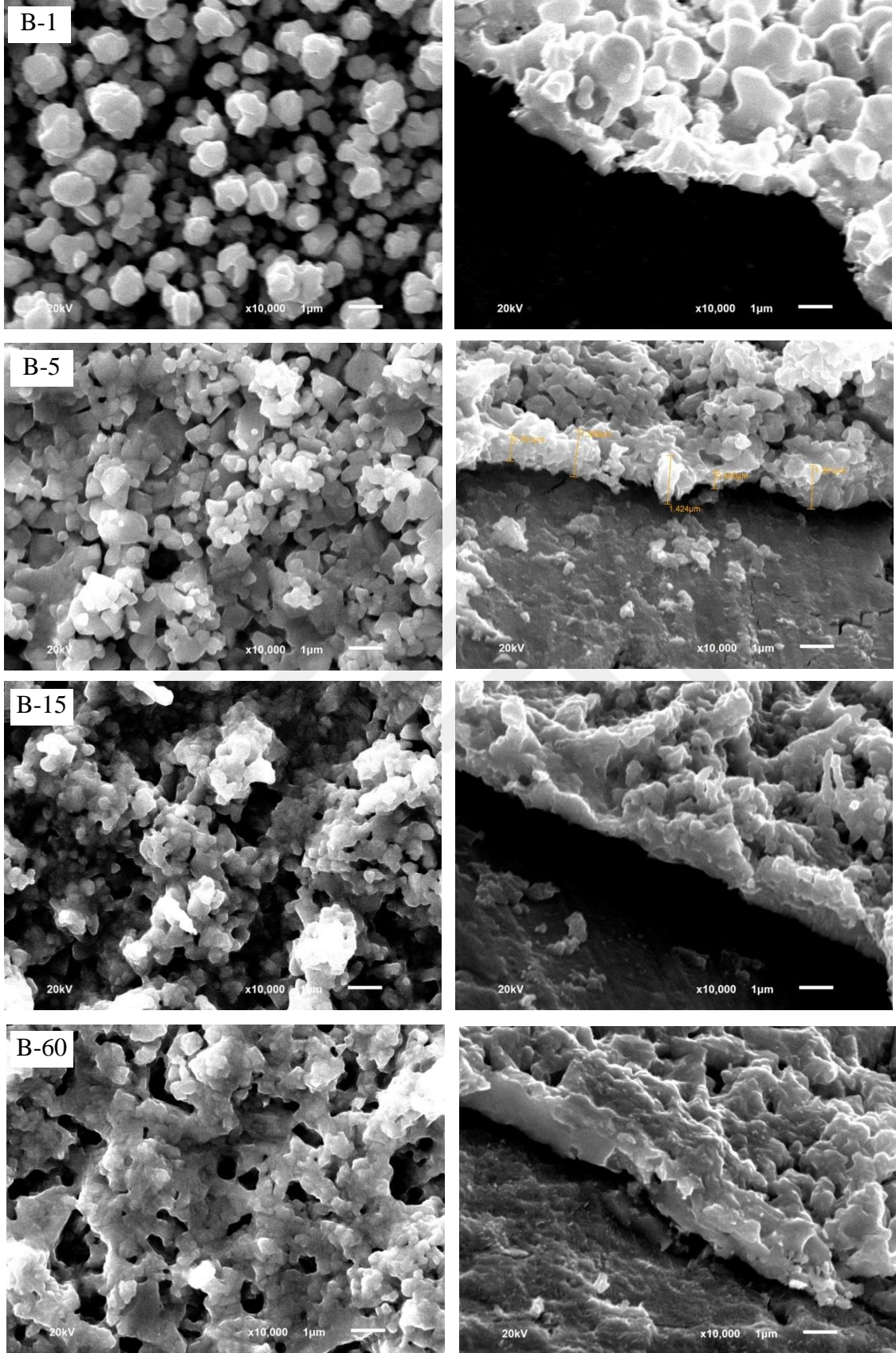
60 dakika ısıl işlem gören filmlerin yüzey görüntüleri için:

- i. Katkı oranına bakılmaksızın film yüzeylerinin homojen olduğu,
- ii. Te katkısız örneğin (A-60) diğer tavlama sürelerine ait katkısız örneklerin aksine tanelerin büyüdüğü ancak tane boyutlarının film boyunca homojen dağılım göstermediği,
- iii. B-60 ve C-60 örneklerinde mikron ve üstü boşluklu eriyik bir yapının oluştuğu, söylenebilir.

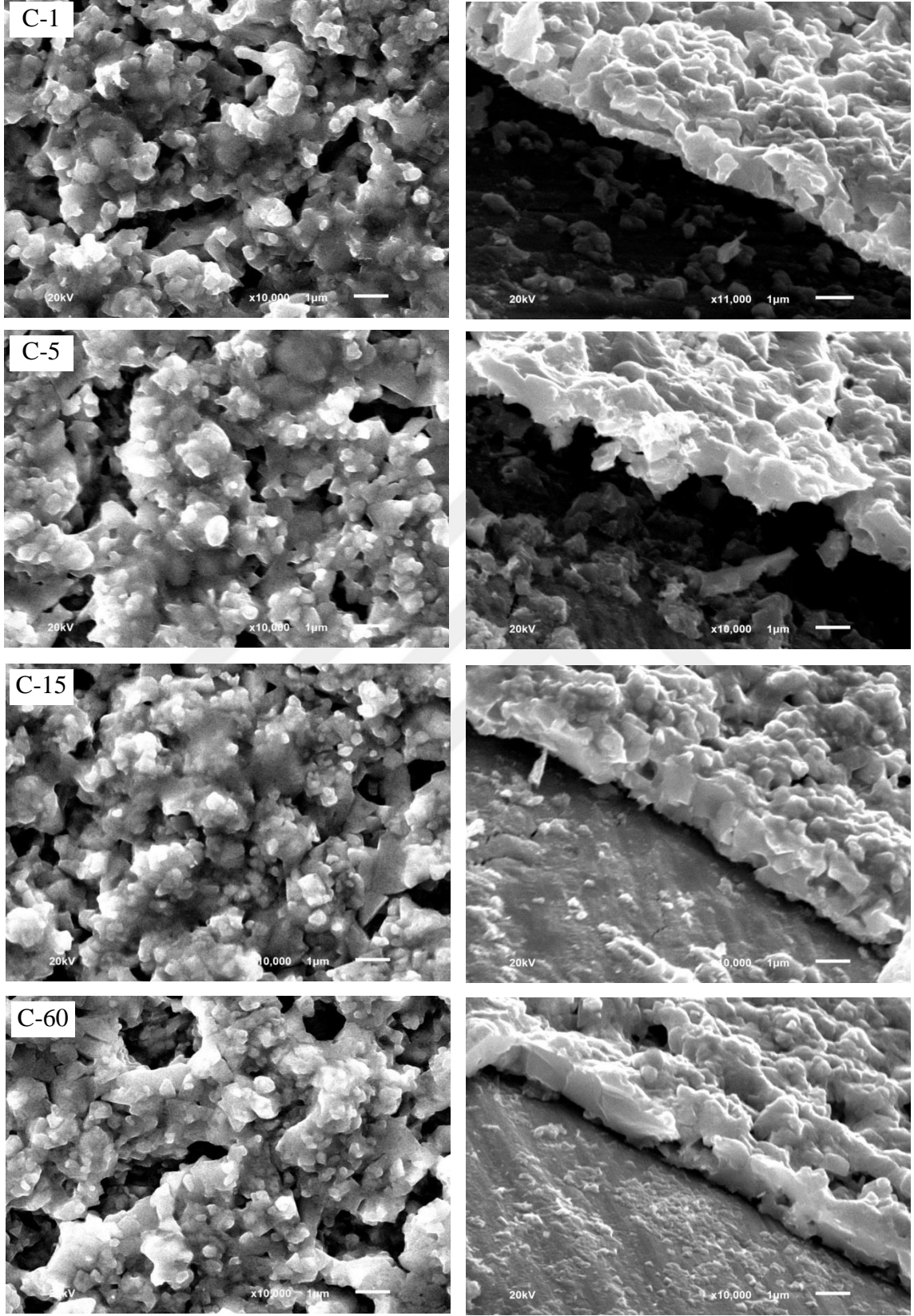
600°C’de 1, 5, 15 ve 60 dakikalık sürelerde ısıl işlem gören CIGST ince filmlerine ait yanal yüzey görüntülerine bakıldığında, film kalınlıklarının 1-1,5 µm arasında değiştiği belirlendi. A-1 ve A-5 örneklerinde yoğun ve belirgin tane dağılımlı bir yapı görülürken, B-1 ve B-5 filmlerinde ise homojen olmayan tane dağılımına sahip pürüzlü yüzeyler tespit edildi. Isıl işlem süresine bakılmaksızın C serisi filmlerde ise tane sınırlarının belirsiz olduğu eriyik bir yapı göze çarpmaktadır. A-15 ve C-15 örneklerine ait kesit yüzey görüntüsünde bir değişim görülmezken özellikle B-15 filminde tane dağılımının homojenleştiği açıkça görüldü. Tavlama süresinin artması ile beraber A-60 filminde taneli homojen yapının tamamen ortadan kalktığı belirlendi. Ayrıca B-60 ve C-60 filmlerinin yüzey pürüzlülüğünün de arttığı tespit edildi. Tüm bu değerlendirmeler sonucunda 15 dakika ısıl işlem gören filmlerde istenen film yapısının oluştuğu belirtildi.



Şekil 3. 15. A-1, A-5, A-15 ve A-60 örneklerine ait üst yüzey (solda) ve kesit alanı (sağda) SEM görüntüsü



Şekil 3. 16. B-1, B-5, B-15 ve B-60 örneklerine ait üst yüzey (solda) ve kesit alanı (sağda) SEM görüntüsü



Şekil 3. 17. C-1, C-5, C-15 ve C-60 örneklerine ait üst yüzey (solda) ve kesit alanı (sağda) SEM görüntüsü

3.4.3. Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ İnce Filmlerinin Optik Özelliklerinin İncelenmesi

Üretilen Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ ince filmlerinin optik özelliklerini incelemek için örneklerin geçirgenlik verileri alındı. Geçirgenlik verileri kullanılarak $(\alpha hv)^2$ 'nin (hv) 'ye göre grafiği çizildi (Şekil 3.18). Çizilen grafiklerde, lineer bölgelerin (hv) enerji eksenini kestiği noktaların belirlenmesi ile A-60 kodlu CIGS, B-60 kodlu CIGST ve C-60 kodlu CIGT örneklerin yasak enerji değerleri belirlendi. Şekilde görüldüğü gibi, A-60, B-60 ve C-60 kodlu örneklerin yasak enerji aralıkları sırasıyla 0,97, 0,98 ve 1,02 eV olarak tespit edildi. B-60 kodlu CIGS örneğinin düşük yasak enerji aralığına sahip olmasının muhtemelen nedeni, CIGST yapısı içerisinde saf CIS fazının varlığını işaret etmektedir. Bu durum, önceki bölümlerde belirtildiği gibi, düşük geliş açılı XRD analiz sonucuna göre CIGS filminin yüzeyinde düşük miktarda Ga içermesi ile uyum göstermektedir.

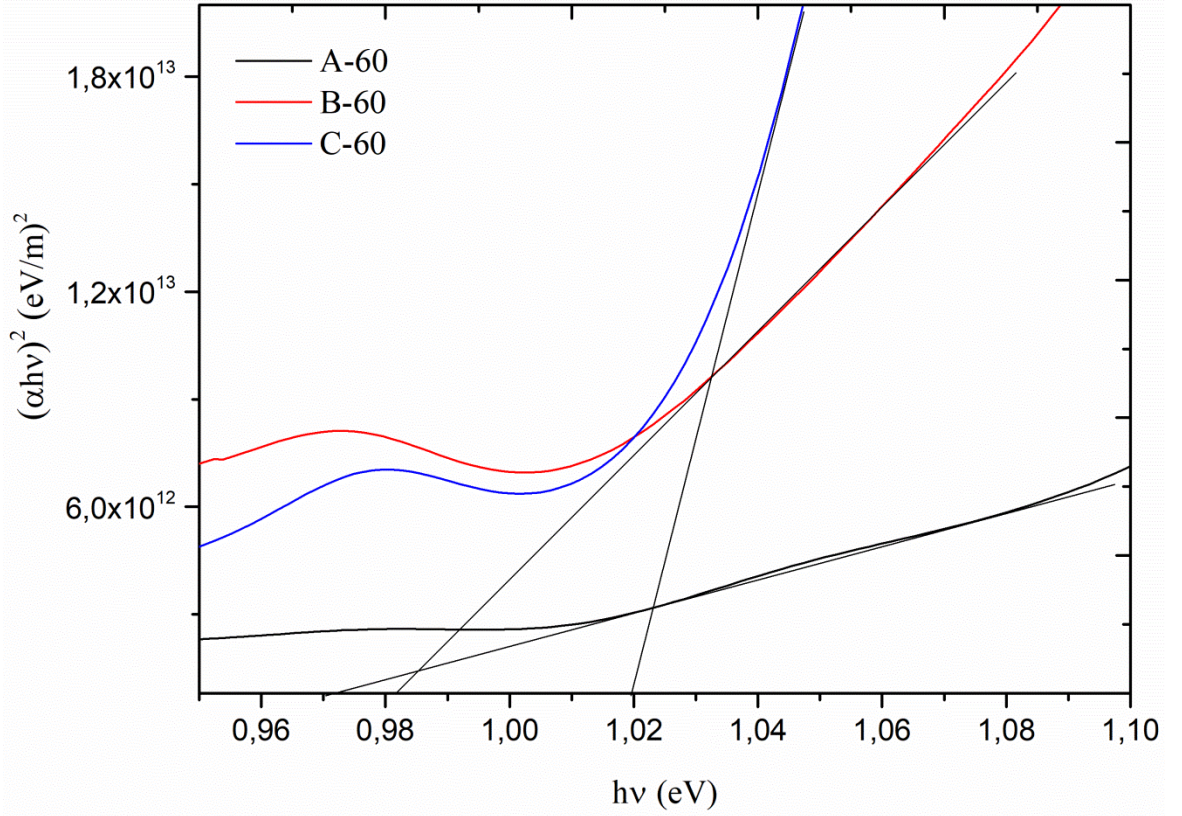
CuInGaTe₂ filmlerinin yasak enerji aralıkları değişen $x=GGI$ ($[Ga]/[Ga]+[In]$) oranlarına göre aşağıdaki denklem ile hesaplanabilir (Aissaoui vd., 2009).

$$E_g = E_{CIT} + (E_{CGT} - E_{CIT} - b)x + bx^2 \quad (14)$$

Burada E_{CIT} ve E_{CGT} , sırasıyla CuInTe₂ ve CuGaTe₂ filmlerinin yasak enerji aralığı, b ise örgüdeki katyon (In, Ga) düzensizliğinin etkisini hesaplamak için kullanılan eğilme (bowing) parametresidir. CuInTe₂ ve CuGaTe₂ filmlerinin beklenen yasak enerji değerlerinin (sırasıyla 0,98 eV ve 1,23 eV) kullanılmasıyla lineer olmayan denklem elde edilir (Madelung, 2012). Sonuçta, CIGT filmi için E_g değerinin Ga katkı oranına göre değişimi aşağıdaki denklem ile verilebilir.

$$E_g = 0,98 + 0,13x + 0,13x^2 \quad (15)$$

CIGT filmi için bulunan 1,02 eV'luk yasak enerji aralığı Denklem 15'te yerine yazıldı ve yapılan hesaplamalar sonucunda örneğin %24 oranında Ga içerdiği belirlendi. C-60 kodlu örnek için, %24'lik Ga konsantrasyon değeri, aynı örneğin XRD analizlerinden elde edilen %20'lik Ga konsantrasyonu ile uyumluluk göstermektedir



Şekil 3. 18. A-60, B-60 ve C-60 örneklerinde $(\alpha hv)^2$ 'nin foton enerjisine (hv) göre değişimi

3.4.4. Esnek Altlıklar Üzerine Depolanan Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ İnce Filmlerinin Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi

Cam üzerine aktarılan örneklerin özdirenç ve taşıyıcı yoğunluğu ölçümleri alınarak elektriksel özellikleri incelendi. Bu amaçla yalnızca A-60 ve C-60 kodlu örneklere ait elektriksel ölçümler alınabildi. Cama aktarılan B-60 örneğinin ölçüm alanında çok fazla sayıda küçük deliklerin (pinholes) ve süresiz bölgelerin var olması nedeniyle örneğe ait elektriksel ölçüm alınamadı. Hall katsayısı ölçümleri sonucunda her iki örneğin p-tipi iletkenlik gösterdiği belirlendi. A-60 örneği için elektriksel özdirenç değeri $\rho = 97 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak elde edilirken, C-60 örneğinde ise $\rho = 0,05 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak bulundu. A-60 ve C-60 kodlu örnekler için taşıyıcı yoğunlukları sırasıyla $2,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ve $9,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ olarak ölçüldü.

Elektriksel ölçümler şeffaf bir altlığa aktarılmış yüzeylerden alındığı için ölçüm sonuçları, ince filmin morfolojisi, tane büyüklüğü ve kristalleşmesinden etkilenebilmektedir. Aynı zamanda kalkopirit yapıda kristalleşen filmlerin büyüme sürecinde oluşan doğal kusurlar (V_{Cu} , V_{Se} , Ga_{Cu} , In_{Cu} gibi) ve doğal kusur kompleksleri ($2V_{Cu}+In_{Cu}$ gibi) elektriksel özellikler üzerinde önemli etkiye sahip olabilirler. Kalkopirit yapıda meydana gelen bu tip kusurların, Te ve Se katkısına bağlı olarak farklılık göstermesi beklenmektedir. Elektriksel ölçüm sonuçlarına göre CIGT filminin CIGS filminden daha düşük özdirençte sahip olduğu görüldü. Benzer sonuçlar, literatürde, CIT, CGT ve CIGT filmlerin elektriksel özelliklerinin incelendiği çalışmalardan da görülmektedir. Örneğin, Gremenok ve arkadaşları $CuGa_xIn_{1-x}Te_2$ filmlerini lazer buharlaştırma yöntemi kullanarak ürettiler ve bu filmlerin elektriksel özelliklerini incelediler. Filmlerin taşıyıcı yoğunluklarının ve özdirençlerinin x 'e bağlı ($x=[Ga]/[Ga]+[In]$) olarak değiştiğini rapor ettiler. Elde edilen değerler ile bizim ölçtüğümüz değerlerin uyum içerisinde olduğu görüldü. Tellür katkılı filmlerin Se katkılı örneklerle göre daha düşük özdirenç ve daha yüksek taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olmasının nedenleri şu şekilde özetlenebilir; i) Filmlerin büyüme sürecinden oluşan doğal kusur konsantrasyonları, ii) Tanelerin büyüklüğü, yönelimi ve dağılımı gibi parametreler elektriksel özellikleri üzerine etkisi olabilir. SEM fotoğraflarında görüldüğü gibi, Te katkılı filmlerin tane büyüklükleri Se katkılı filmlere göre daha büyüktür. Bu durum, taşıyıcıların geçişine engel olan tane sınırlarının azalması ile açıklanabilir. Taşıyıcıların geçmesi gereken tane sınırlarının sayısını azaltan daha büyük tanelerin meydana gelmesidir.

4. SONUÇLAR

Bu tez çalışması iki bölümden oluşmaktadır. Birinci bölümde, Te/In/Cu/Ga/NaF prekürsör katmanları elektron demetli buharlaştırma yöntemi kullanılarak Mo kaplı cam altlıklar üzerine kaplandı. Bu prekürsör katmanları üzerine termal buharlaştırma yöntemi ile Se katmanı kaplandıktan sonra, çoklu katman yapısı farklı sıcaklıklarda (475°C, 580°C ve 600°C) tavlansak Te katkılı CIGST ince filmler üretildi. Üretilen filmlerin yapısal özellikleri detaylı bir şekilde incelendi. Ayrıca, ön ısıl işlemin film yapısı ve morfolojisi üzerine etkisini görmek amacıyla, selenleştirme işleminden önce Te/In/Cu/Ga/NaF çoklu katman yapısı 325°C'de kısmi reaksiyona maruz bırakıldı. İkinci bölümde ise, Mo kaplı paslanmaz çelik folyo üzerine elektro depolama yöntemi kullanılarak Cu-In-Ga metalik katman dizilimleri üretildi. Metalik katman dizilimleri üzerine sırasıyla Te-NaF ve Se katmanları sırasıyla elektron demetli buharlaştırma ve termal buharlaştırma yöntemleri kullanılarak kaplandı. Üretilen bu çoklu katmanlar 600°C altlık sıcaklığında farklı sürelerde (1, 5, 15 ve 60 dk) tavlansak CIGST ince filmleri elde edildi. Tez çalışmamızdan elde edilen sonuçlar aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

I. Mo kaplı cam altlıklar üzerinde düşük tavlama sıcaklıklarında (450 ve 475°C, 30 dakika) ısıl işlem uygulanarak üretilen $y=0,4$ katkılı CIGST filminin XRD analizine göre, Ga ve In dağılımının bileşik katmanlar boyunca ikili bir yapı oluşturduğu görüldü. Beklenen tek faza sahip CIGST fazının oluşmadığı ve ayrı ayrı $CuGa(Se,Te)_2$ ve $CuIn(Se,Te)_2$ fazların oluştuğu tespit edildi. Bununla birlikte, $CuInGa(Se,Te)_2$ ince filmi içerisinde Tellür ve Selenyum dağılımının Galyum dağılımına göre daha homojen olduğu belirlendi.

II. Tavlama sıcaklığının 580°C'ye yükseltilmesi sonucu, Te katkılı CIGST örneklerin kalkopirit yapıda büyüdüğü tespit edildi. Ancak, CIGST örneklerin karakteristik piklerine ilaveten $Ga_{0,4}In_{0,6}Se_3$ ve $CuGaTe_2$ gibi istenmeyen ikincil fazların oluştuğu belirlendi. CIGST güneş pili soğurma katmanının istenmeyen ikincil fazlardan arındırılması ve yapıdaki aşırı tabakalaşmanın varlığından dolayı tavlama sıcaklığının yeterli olmadığı sonucuna ulaşıldı.

III. Tavlama sıcaklığının 600°C'ye yükseltilmesi sonucunda, CIGST filmlerinin (101), (112), (220/204), (312/116) ve (400) düzlemleri doğrultularında kalkopirit yapıda

büyüdüğü görüldü. Te katkısının CIGST filmler içerisinde artmasıyla beraber karakteristik piklerin ($2\theta = 25^\circ, 41^\circ, \text{ve } 49^\circ$ derece civarında) beklenildiği gibi doğrusal olarak küçük açılara doğru kaydığı tespit edildi. Bu durum, Te'nün CIGST kristal örgü içerisinde Se yerine girdiğini işaret etmektedir. Ayrıca, Te katkılı örneğin $0,3^\circ\text{-}5^\circ$ aralığında değişen geliş açılı XRD ölçüm sonuçlarına göre, önceki çalışmalara kıyasla, Te ayrışımının Mo tabakasına doğru kayda değer ölçüde gerçekleşmediği belirlendi.

IV. CIGST örneklerin SEM fotoğrafları incelendiğinde, özellikle Te katkısız ve düşük Te katkılı örneklerin iki tabaka halinde büyüdüğü görüldü. Üst tabakada oluşan hegzagonal görünümlü tanelerin (EDS analizine göre) Cu-Se fazına ait olduğu belirlendi. Ancak, Te katkısının artmasıyla beraber film yüzeyinin daha düzgün hale geldiği ve tanelerin mikrondan mikron-altı boyutlara küçüldüğü görüldü. Film yüzeyindeki tanelerin homojen olmayan dağılımının, sıcaklık çıkış hızının (1°C/s) yeterli olmamasından kaynaklandığı rapor edildi.

V. EDS ölçüm sonuçları analiz edildiğinde, prekürsör katman yapısının Cu-fakiri olarak üretilmesine rağmen, CIGST filmlerinin ya stokiometrik ya da Cu-zengini olduğu görüldü. Bu durum, örneklerin yüksek sıcaklıkta ve uzun tavlama süresinde ısı işleme maruz bırakılmasına atfedildi. Özellikle sıcaklık artış hızının yetersiz olması sonucu, In ve Ga'un Se ile reaksiyona girerek düşük buharlaştırma sıcaklığına sahip InSe ve GaSe bileşiklerini oluşturdukları bilinmektedir. Yüksek tavlama sıcaklığında, bu oluşan bileşiklerin buharlaşması sonucu In ve Ga kaybı meydana gelmektedir. Te katkısının CIGST içerisinde artmasıyla, hem taneler arasından hem de taneler üzerinden alınan EDS verileri analiz edildiğinde, film kompozisyonunda Se oranı yüksek CIGST filmlere göre daha homojen bir dağılıma sahip olduğu görüldü.

VI. Ön ısı işlem uygulanarak üretilen CIGST filmlerin XRD analiz sonuçlarında, Te katkısız örnekler Te katkılı örnekler ile karşılaştırıldığında yüksek oranda faz ayrışımının meydana geldiği tespit edildi. Bu durumun, ön ısı işlem esnasında Mo yüzeyine yakın bölgelerde toplanan Galyumun, Te ile kaplanıp tavlama sürecinde CIGT fazının Mo tarafında oluşmaya başlaması ile açıklandı.

VII. İkinci bölümde, elektro depolama yöntemi kullanılarak Mo kaplı paslanmaz çelik üzerinde CIGST filmler üretildi. Bu filmlerin ayrıntılı karakteristik özellikleri XRD, SEM, EDS, optik ölçümleri yapılarak araştırıldı. Analiz sonuçlarına göre, filmlerinin düzlemsel kompozisyon değerlerinin, tamamen buharlaştırılan prekürsör tabakaların reaksiyonu ile elde edilen "birinci seri" filmlere göre daha iyi olduğu sonucuna varıldı. Bu durumun,

kullanılan üretim yöntemi farklılığının yanı sıra prekursor katman sıralamalarındaki değişikliklerden kaynaklandığı ifade edildi. Ayrıca, yüksek sıcaklık artış hızı ile (4-5°C/s) gerçekleştirilen tavlama işleminin, film kompozisyonunun korunumuna (In-Ga kaybını engelleyerek) katkı yaptığı görüldü.

VIII. İkinci seri C-60 kodlu CIGT örneğinde, derinliğe bağlı In/Ga kompozisyon değişiminin A-60 kodlu CIGS örneğine göre daha düzgün/homojen olduğu belirlendi. CIGT örneği için $[Ga]/[Ga]+[In]$ oranı film yüzeyinde %20'den Mo yüzeyine doğru %44 olarak değişirken, CIGS örneği için bu oran film yüzeyi ile Mo yüzeyi arasında (%3-%84) çok daha büyük bir değişim gösterdiği hesaplandı. Bu sonuçlar göre, iki-aşamalı yöntemle üretilen CIGS güneş pillerinin optimizasyonunda, Ga dağılımını daha iyi kontrol edebilmek için CIGS bileşiğinin içerisine %5-%25 aralığında değişen oranlarda Te katkılamının uygun olabileceği sonucuna varıldı.

IX. Optik özellikler incelendiğinde, A-60 kodlu CIGS örnekten yasak enerji aralığı 0,97 eV iken, C-60 kodlu CIGT örnekte 1,02 eV olarak belirlendi. CIGST yapısı içerisindeki Ga dağılımının yasak enerji değeri üzerinde etkisi olduğu sonucuna varıldı. A-60 ve C-60 kodlu örneklerin taşıyıcı yoğunlukları sırasıyla $2,3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ve $9,2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ olarak bulundu.

5. ÖNERİLER

CIGS içerisindeki Ga dağılımının homojen olarak üretilmemesi, yüksek verime sahip CIGS tabanlı güneş pilleri için en önemli engel teşkil eder. Eğer Ga dağılımı CIGS yapı içerisinde kontrollü bir şekilde elde edilebilir ise, muhtemelen CIGS tabanlı güneş pillerin verimi artacaktır. Bu tez çalışmasında, periyodik cetvelde aynı grupta olan Se yerine kademeli olarak Te katılır ise Ga dağılımının CIGST içerisinde nasıl değiştiğini incelemeyi amaçladık. Mo kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerine iki-aşamalı yöntemle üretilen CIGST soğurma katmanının analiz sonuçlarına göre Te katkısı ile beraber Ga kontrolünün iyileştirileceği görüldü. Bu amaçla %5-%25 aralığında değişen oranlarda Te katkılı CIGS soğurma katmanı üretilip güneş pili uygulamaları yapılır ise verimin iyileşeceği tahmin edilmektedir.

Güneş pillerinde soğurma katmanı olarak kullanılan yarıiletken malzemelerin optimum performans göstermesi için yüksek soğurma katsayısına sahip olması ve yasak enerji aralığının (E_g) 1,4 eV civarında olması istenir. $CuInSe_2$ soğurma katmanının yasak enerji aralığı 1 eV civarında olduğunda yüksek verim için optik kayıplarına neden olmaktadır. Bu yüzden, $[Ga]/[Ga]+[In]=0,3$ oranında Ga katkısı yapılarak $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ bileşiği üretilerek yasak enerji aralığı 1,15 eV değerine yükseltilmektedir. Ancak, bu değer de yine istenilen optimum soğurma katmanın yasak enerji aralığından küçüktür. Ayrıca, Ga katkısının 0,3'ten yüksek olduğu zaman ise CIGS örnekler içerisinde ikincil fazlar oluşarak güneş pili uygulamalarında kullanımı sınırlanmaktadır. Te katkısının CIGST filmlerinde Ga kontrolünün iyileştirilebildiği sonucu göz önüne alınırsa, yüksek oranda (0,4-0,5) Ga katkılı CIGST soğurma katmanları üretilip Te'ün Ga dağılımının kontrolü üzerine etkisi araştırılabilir. Bu amaç doğrultusunda üretilecek CIGST güneş pillerinin verim değerleri araştırılabilir.

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 Cojocar-Mirédin, O., 2012. Confined and chemically flexible grain boundaries in polycrystalline compound semiconductors, Advanced Energy Materials, 2,8, 992-998.
- Aissaoui, O., Bechiri, L., Mehdaoui, S., Benslim, N., Benabdeslem, M., Portier, X., Lei, H., Doualan, J.-L., Nouet, G. ve Otmani, A., 2009. Study of flash evaporated $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0, 0.5$ and 1) thin films, Thin Solid Films, 517,7, 2171-2174.
- Aksu, S. ve Pinarbasi, M., Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2011 37th IEEE 2011, Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films: 000310-000314.
- Aksu, S., Wang, J. ve Basol, B. M., 2009. Efficient gallium thin film electroplating methods and chemistries. U.S. Patent.
- Aksu, S., Wang, J. X. ve Basol, B. M., 2009. Electrodeposition of In-Se and Ga-Se Thin Films for Preparation of CIGS Solar Cells, Electrochemical and Solid State Letters, 12,5, D33-D35.
- Alberts, V., Klenk, M. ve Bucher, E., 2001. Phase separation and compositional changes in two-stage processed chalcopyrite thin films, Thin Solid Films, 387,1-2, 44-46.
- Alonso, M., Wakita, K., Pascual, J., Garriga, M. ve Yamamoto, N., 2001. Optical functions and electronic structure of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 , Physical Review B, 63,7, 075203.
- Anderson, T. ve Ansara, I., 1991. The Ga--In(Gallium--Indium) System, Journal of phase equilibria, 12,1, 64-72.
- Basol, B. M., 1993. Preparation Techniques for Thin-Film Solar-Cell Materials - Processing Perspective, Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers, 32,S3, 35-40.
- Basol, B. M. ve Kapur, V. K., 1989. CuInSe_2 films and solar cells obtained by selenization of evaporated Cu-In layers, Applied Physics Letters, 54,19, 1918-1919.
- Basol, B. M., Kapur, V. K. ve Matson, R. J., 1991. Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty Second IEEE 1991, Control of CuInSe_2 film quality by substrate surface modifications in a two-stage process: 1179-1184.
- Başol, B., Pinarbaşı, M., Aksu, S., Freitag, J., Gonzalez, P., Johnson, T., Matus, Y., Metin, B., Narasimhan, M. ve Nayak, D., 2009. Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2009 34th IEEE, Status of electroplating based CIGS technology development: 002310-002315.
- Başol, B. M., 1980. Electrochemically Deposited CdTe Films and their Application to Solar Cells, Doktora Tezi, Kalifornia Los Angeles Üniversitesi (UCLA), Kalifornia (ABD).
- 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)Se_2 thin films and solar cells prepared by selenization of metallic precursors, Journal of Vacuum Science & Technology A, 14,4, 2251-2256.
- Bekker, J., Alberts, V., Leitch, A. W. R. ve Botha, J. R., 2003. Properties of $\text{CuIn}(\text{Se,S})_2$ thin films prepared by two-step growth processes, Thin Solid Films, 431, 116-121.

- Bhattacharya, R., Batchelor, W., Hiltner, J. ve Sites, J., 1999. Thin-film $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ photovoltaic cells from solution-based precursor layers, Applied Physics Letters, 75,10.
- Boustani, M., El Assali, K., Bekkay, T. ve Khiara, A., 1997. Structural and optical properties of CuInTe_2 films prepared by thermal vacuum evaporation from a single source, Solar Energy Materials and Solar Cells, 45,4, 369-376.
- Caballero, R., Guillén, C., Gutiérrez, M. ve Kaufmann, C., 2006. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based thin-film solar cells by the selenization of sequentially evaporated metallic layers, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 14,2, 145-153.
- 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.
- Chirila, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., Kranz, L., Keller, D., Gretener, C., Hagendorfer, H., Jaeger, D., Erni, R., Nishiwaki, S., Buecheler, S. ve Tiwari, A. N., 2013. Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se_2 thin films for high-efficiency solar cells, Nature Materials, 12,12, 1107-1111.
- Chu, T. L., Chu, S. S., Lin, S. C. ve Yue, J., 1984. Large Grain Copper Indium Diselenide Films, Journal of the Electrochemical Society, 131,9, 2182-2185.
- Chun, S. H., Kwon, Y. H. ve Cho, H. K., 2014. Non-toxic selenization using thermal annealing for CuGa/In bi-layer precursors deposited by sputtering, Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 25,8, 3492-3497.
- Cojocaru-Mirédin, O., Schwarz, T., Choi, P.-P., Herbig, M., Wuerz, R. ve Raabe, D., 2013. Atom probe tomography studies on the Cu(In,Ga)Se_2 grain boundaries, Journal of visualized experiments: JoVE,74.
- Diaz, R., León, M. ve Rueda, F., 1992. Characterization of Cu-In-Se-Te system in thin films grown by thermal evaporation, Journal of Vacuum Science & Technology A, 10,2, 295-300.
- Dullweber, T., Lundberg, O., Malmström, J., Bodegård, M., Stolt, L., Rau, U., Schock, H.-W. ve Werner, J. H., 2001. Back surface band gap gradings in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells, Thin Solid Films, 387,1, 11-13.
- Fiat, S., Bacaksiz, E., Kompitsas, M. ve Çankaya, G., 2014. Temperature and tellurium (Te) dependence of electrical characterization and surface properties for a chalcopyrite structured schottky barrier diode, Journal of Alloys and Compounds, 585, 178-184.
- 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 $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ and $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ thin films, Thin Solid Films, 545, 64-70.
- Fthenakis, V. M. ve Moskowitz, P. D., 2000. Photovoltaics: Environmental, health and safety issues and perspectives, Progress in Photovoltaics, 8,1, 27-38.
- Gabor, A. M., Tuttle, J. R., Schwartzlander, A., Tennant, A. L., Contreras, M. A. ve Noufi, R., 1994. Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of the Twenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1994 IEEE First World Conference on 1994, Band-gap engineering in Cu(In,Ga)Se_2 thin films grown from $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ precursors, 1: 83-86.
- Glazov, V. ve Kim, S., 1990. Acoustic Studies of Liquid Immiscibility in the Cu-Se System, Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater., 26,12, 2488-2490.

- Godecke, T., Haalboom, T. ve Ernst, F., 2000. Phase equilibria of Cu-In-Se. I. Stable states and nonequilibrium states of the $\text{In}_2\text{Se}_3\text{-Cu}_2\text{Se}$ subsystem, Zeitschrift für Metallkunde, 91,8, 622-634.
- Granath, K., Bodegård, M. ve Stolt, L., 2000. The effect of NaF on $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 60,3, 279-293.
- Grindle, S. P., Smith, C. W. ve Mittleman, S. D., 1979. Preparation and properties of CuInS_2 thin films produced by exposing sputtered Cu-In films to an H_2S atmosphere, Applied Physics Letters, 35,1, 24-26.
- Guenoun, K., Djessas, K. ve Masse, G., 1998. Temperature distribution and transport mode in a close-spaced vapor transport reactor for CuInSe_2 depositions, Journal of Applied Physics, 84,1, 589-595.
- Guillen, C. ve Herrero, J., 1998. New approaches to obtain $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ thin films by combining electrodeposited and evaporated precursors, Thin Solid Films, 323,1, 93-98.
- Guillén, C. ve Herrero, J., 2002. Structure, morphology and photoelectrochemical activity of CuInSe_2 thin films as determined by the characteristics of evaporated metallic precursors, Solar energy materials and solar cells, 73,2, 141-149.
- Herberholz, R. ve Carter, M., 1996. Investigation of the chalcogen interdiffusion in $\text{CuIn}(\text{Te,Se})_2$ thin films, Solar energy materials and solar cells, 44,4, 357-366.
- Herberhotz, R., Schock, H., Rau, U., Werner, J., Haalboom, T., Godecke, T., Ernst, F., Beilharz, C., Benz, K. ve Cahen, D., 1997. Photovoltaic Specialists Conference, Conference Record of the Twenty-Sixth IEEE 1997, New aspects of phase segregation and junction formation in CuInSe_2 : 323-326.
- Hermann, A. M., Gonzalez, C., Ramakrishnan, P. A., Balzar, D., Popa, N., Rice, P., Marshall, C. H., Hilfiker, J. N., Tiwald, T., Sebastian, P. J., Calixto, M. E. ve Bhattacharya, R. N., 2001. Fundamental studies on large area $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ films for high efficiency solar cells, Solar Energy Materials and Solar Cells, 70,3, 345-361.
- Hönle, W., Kühn, G. ve Boehnke, U. C., 1988. Crystal structures of two quenched Cu-In-Se phases, Crystal Research and Technology, 23,10-11, 1347-1354.
- Hsieh, T.P., Chuang, C.C., Wu, C.S., Chang, J.C., Guo, J.W. ve Chen, W.C., 2011. Effects of residual copper selenide on CuInGaSe_2 solar cells, Solid-State Electronics, 56,1, 175-178.
- Ider, M., 2003. Thermochemistry and phase diagram studies in the Cu-In-Ga-Se, Doktora Tezi, Florida Üniversitesi, Kimya Mühendisliği, Gainesville, Florida.
- Ishizuka, S., Shibata, H., Yamada, A., Fons, P., Sakurai, K., Matsubara, K. ve Niki, S., 2007. Growth of polycrystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films using a radio frequency-cracked Se-radical beam source and application for photovoltaic devices, Applied Physics Letters, 91,4, 041902.
- Ishizuka, S., Yamada, A., Fons, P. ve Niki, S., 2009. Flexible $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells fabricated using alkali-silicate glass thin layers as an alkali source material, Journal of Renewable and Sustainable Energy, 1,1, 013102.
- Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W. ve Powalla, M., 2016. Effects of heavy alkali elements in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%, physica status solidi (RRL)-Rapid Research Letters, 10,8, 583-586.
- Jehl-Li-Kao, Z., Kobayashi, T. ve Nakada, T., 2013. $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ solar cells with tunable narrow-bandgap for bottom cell application in multijunction photovoltaic devices, Solar Energy Materials and Solar Cells, 119, 144-148.

- Kamada, R., Yagioka, T., Adachi, S., Handa, A., Tai, K. F., Kato, T. ve Sugimoto, H., 2016 Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 2016 IEEE 43rd, New world record Cu(In,Ga)/Se,S₂ thin film solar cell efficiency beyond 22%: 1287-1291.
- Kapur, V. K., Basol, B. M. ve Tseng, E. S., 1987. Low cost methods for the production of semiconductor films for CuInSe₂/CdS solar cells, Solar Cells, 21,1, 65-72.
- 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.
- 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.
- Keppner, W., Wesche, R., Klas, T., Voigt, J. ve Schatz, G., 1986. Studies of compound formation at Cu-In, Ag-In and Au-In interfaces with perturbed γ - γ angular correlations, Thin Solid Films, 143,2, 201-215.
- Kerr, L., Kim, S., Kincal, S., Ider, M., Yoon, S. ve Anderson, T., 2002. Rapid thermal processing of CIS precursors, sans titre, 676-679.
- Kessler, F. ve Rudmann, D., 2004. Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, Solar Energy, 77,6, 685-695.
- Kim, W. K., 2006. Study of Reaction Pathways and Kinetics in Cu(In_xGa_{1-x})Se₂ Thin Film Growth, Florida.
- Kindyak, A., Kindyak, V. ve Rud, Y. V., 1997. The valence band structure in chalcopyrite Cu(In,Ga)Se₂ films, Semiconductors, 31,9, 882-885.
- Kötschau, I. M. ve Schock, H.-W., 2003. Depth profile of the lattice constant of the Cu-poor surface layer in (Cu₂Se)_{1-x}(In₂Se₃)_x evidenced by grazing incidence X-ray diffraction, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64,9, 1559-1563.
- Krishnan, R., 2012. Rapid Routes for Synthesis of CIGS Absorber Doktora Tezi, Florida Üniversitesi, Florida (ABD).
- Kronik, L., Cahen, D. ve Schock, H. W., 1998. Effects of sodium on polycrystalline Cu(In,Ga)Se₂ and its solar cell performance, Advanced Materials, 10,1, 31-36.
- Kumar, S., Gore, R. ve Pandey, R., 1993. Properties of CuInSe₂ films prepared by the rapid thermal annealing technique, Thin solid films, 223,1, 109-113.
- 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, 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.
- Lee, W.J., Cho, D.H., Wi, J.H., Han, W. S., Kim, J. ve Chung, Y.-D., 2014. Na effect on flexible Cu(In,Ga)Se₂ photovoltaic cell depending on diffusion barriers (SiO_x, i-ZnO) on stainless steel, Materials Chemistry and Physics, 147,3, 783-787.
- Lewerenz, H.-J. ve Jungblut, H., 1995. Photovoltaik, Dünnschichtsolarzellen, Springer, 155-233.
- Li, J.B., Record, M.C. ve Tedenac, J.C., 2003. A thermodynamic assessment of the In-Se system, Zeitschrift für Metallkunde, 94,4, 381-389.
- Liao, K.H., Su, C.Y. ve Ding, Y.T., 2013. Effects of Ga accumulation on the microstructure of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin films during selenization, Journal of Alloys and Compounds, 581, 250-256.
- Lin, W.T., Chan, S.H., Tseng, S.Z., He, J.J., Chen, S.H., Shih, R.F., Tseng, C.W., Li, T. T., Hu, S.C. ve Peng, W.X., 2014. Manipulation of MoSe₂ Films on Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells during Rapid Thermal Process, International Journal of Photoenergy, 253285.

- 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, H., Cui, Y., Ishida, K., Liu, X., Wang, C., Ohnuma, I., Kainuma, R. ve Jin, Z., 2002. Thermodynamic assessment of the Cu-In binary system, Journal of phase equilibria, 23,5, 409-415.
- Lundberg, O., Edoff, M. ve Stolt, L., 2005. The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells, Thin Solid Films, 480, 520-525.
- Luque, A. ve Hegedus, S., 2011. Handbook of photovoltaic science and engineering, John Wiley & Sons.
- Madelung, O., 2012. Semiconductors: data handbook, Springer Science & Business Media.
- Mansfield, L. M., Noufi, R., Muzzillo, C. P., DeHart, C., Bowers, K., To, B., Pankow, J. W., Reedy, R. C. ve Ramanathan, K., 2014. Enhanced Performance in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Fabricated by the Two-Step Selenization Process With a Potassium Fluoride Postdeposition Treatment, Ieee Journal of Photovoltaics, 4,6, 1650-1654.
- Marudachalam, M., Birkmire, R., Hichri, H., Schultz, J., Swartzlander, A. ve Al-Jassim, M., 1997. Phases, morphology, and diffusion in CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films, Journal of Applied Physics, 82,6, 2896-2905.
- Marudachalam, M., Hichri, H., Klenk, R., Birkmire, R., Shafarman, W. ve Schultz, J., 1995. Preparation of homogeneous Cu(In,Ga)Se₂ films by selenization of metal precursors in H₂Se atmosphere, Applied Physics Letters, 67,26, 3978-3980.
- Minoura, S., Kodera, K., Maekawa, T., Miyazaki, K., Niki, S. ve Fujiwara, H., 2013. Dielectric function of Cu(In,Ga)Se₂-based polycrystalline materials, Journal of Applied Physics, 113,6, 063505.
- Moon, D. G., Yun, J. H., Gwak, J., Ahn, S., Cho, A., Shin, K., Yoon, K. ve Ahn, S., 2012. Cu(In,Ga)Se₂ thin films without Ga segregation prepared by the single-step selenization of sputter deposited Cu-In-Ga-Se precursor layers, Energy & Environmental Science, 5,12, 9914-9921.
- Myers, H. F., Champness, C. H. ve Shih, I., 2014. Electrical effect of introducing elemental sodium into the Bridgman melt of CuInSe_{2+x} crystals, Journal of Crystal Growth, 387, 36-40.
- Niemegeers, A., Burgelman, M., Herberholz, R., Rau, U., Hariskos, D. ve Schock, H. W., 1998. Model for electronic transport in Cu(In,Ga)Se₂ solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 6,6, 407-421.
- Niles, D. W., Ramanathan, K., Hasoon, F., Noufi, R., Tielsch, B. J. ve Fulghum, J. E., 1997. Na impurity chemistry in photovoltaic CIGS thin films: Investigation with x-ray photoelectron spectroscopy, Journal of Vacuum Science and Technology, A, 15,6.
- Nishiwaki, S., Kohara, N., Negami, T. ve Wada, T., 1998. MoSe₂ layer formation at Cu(In,Ga)Se₂ /Mo Interfaces in High Efficiency Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells, Japanese Journal of Applied Physics, 37,1A, L71.
- Noufi, R., Yan, Y., Abu-Shama, J., Jones, K., Al-Jassim, M., Keyes, B., Alleman, J. ve Ramanathan, K. 2002. Investigation of the Microstructure of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Used in High-Efficiency Devices: Preprint.
- Orbey, N., Norsworthy, G., Birkmire, R. ve Russell, T., 1998. Reaction analysis of the formation of CuInSe₂ films in a physical vapor deposition reactor, Progress in Photovoltaics, 6, 79-86.

- Palm, J., Probst, V., Brummer, A., Stetter, W., Tölle, R., Niesen, T., Visbeck, S., Hernandez, O., Wendl, M. ve Vogt, H., 2003. CIS module pilot processing applying concurrent rapid selenization and sulfurization of large area thin film precursors, Thin Solid Films, 431, 514-522.
- Paulson, P. D., Birkmire, R. W. ve Shafarman, W. N., 2003. Optical characterization of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ alloy thin films by spectroscopic ellipsometry, Journal of Applied Physics, 94,2, 879-888.
- Probst, V., Stetter, W., Riedl, W., Vogt, H., Wendl, M., Calwer, H., Zweigart, S., Ufert, K.-D., Freienstein, B. ve Cerva, H., 2001. Rapid CIS-process for high efficiency PV-modules: development towards large area processing, Thin Solid Films, 387,1, 262-267.
- Purwins, M., Enderle, R., Schmid, M., Berwian, P., Müller, G., Hergert, F., Jost, S. ve Hock, R., 2007. Phase relations in the ternary Cu–Ga–In system, Thin Solid Films, 515,15, 5895-5898.
- Ramaiah, K. S., Raja, V. S., Bhatnagar, A. K., Juang, F. S., Chang, S. J. ve Su, Y. K., 2000. Effect of annealing and γ -irradiation on the properties of CuInSe_2 thin films, Materials Letters, 45,5, 251-261.
- Rangasami, C., Jain, M. K. ve Kasiviswanathan, S., 2011. American Institute of Physics Conference Series, Structure of melt quenched chalcogen rich CuInSeTe , 1349: 1093-1094.
- 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., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., To, B. ve Noufi, R., 2008. 19.9%-efficient $\text{ZnO/CdS/CuInGaSe}_2$ solar cell with 81.2% fill factor, Progress in Photovoltaics: Research and applications, 16,3, 235-239.
- Repins, I., Glynn, S., Duenow, J., Coutts, T. J., Metzger, W. K. ve Contreras, M. A., 2009. SPIE Solar Energy+ Technology, Required material properties for high-efficiency CIGS modules: 74090M-74090M-74014.
- Rockett, A., Britt, J., Gillespie, T., Marshall, C., Al Jassim, M., Hasoon, F., Matson, R. ve Basol, B., 2000. Na in selenized Cu(In,Ga)Se_2 on Na-containing and Na-free glasses: distribution, grain structure, and device performances, Thin Solid Films, 372,1, 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 Cu(In,Ga)Se_2 and CdTe solar cells, Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 12,2-3, 93-111.
- Rudmann, D., Bremaud, D., Da Cunha, A., Bilger, G., Strohm, A., Kaelin, M., Zogg, H. ve Tiwari, A., 2005. Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures, Thin Solid Films, 480, 55-60.
- Sadigov, M. S., Ozkan, M., Bacaksiz, E., Altunbas, M. ve Kopya, A. I., 1999. Production of CuInSe_2 thin films by a sequential processes of evaporations and selenization, Journal of Materials Science, 34,18, 4579-4584.
- Schmid, D., Ruckh, M., Grunwald, F. ve Schock, H.W., 1993. Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe_2 , Journal of Applied Physics, 73,6, 2902-2909.
- Schroeder, D. J. ve Rockett, A. A., 1997. Electronic effects of sodium in epitaxial $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, Journal of Applied Physics, 82,10, 4982-4985.

- Scofield, J. H., Duda, A., Albin, D., Ballard, B. ve Predecki, P., 1995. Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenide-based polycrystalline thin-film solar cells, Thin Solid Films, 260,1, 26-31.
- Shafarman, W. N. ve Stolt, L., 2003. Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells, Handbook of photovoltaic science and engineering, 2, 546-599.
- Shay, J., Buehler, E. ve Wernick, J., 1970. Negative Crystal-Field Splitting of the Valence Bands in CdSn P 2, Physical Review Letters, 24,23, 1301.
- Sieberttritt, S., Igalson, M., Persson, C. ve Lany, S., 2010. The electronic structure of chalcopyrites-bands, point defects and grain boundaries, Progress in Photovoltaics, 18,6, 390-410.
- Singh, U. P., Shafarman, W. N. ve Birkmire, R. W., 2006. Surface sulfurization studies of Cu(In,Ga)Se₂ thin film, Solar energy materials and solar cells, 90,5, 623-630.
- Smestad, G. P., 2002. Optoelectronics of solar cells, Spie Press.
- Sowinska, M., 2014. In-Operando Hard X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study on the Resistive Switching Physics of HfO₂-Based RRAM, Doktora Tezi, Brandenburgischen Tenik Üniversitesi, Cotbuss (Almanya).
- Stolt, L., Hedström, J., Kessler, J., Ruckh, M., Velthaus, K. O. ve Schock, H. W., 1993. ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance, Applied Physics Letters, 62,6, 597-599.
- Tan, X. H., Ye, S. L., Fan, B., Tang, K. ve Liu, X., 2010. Effects of Na incorporated at different periods of deposition on Cu(In,Ga)Se₂ films, Applied optics, 49,16, 3071-3074.
- Tezkan, M., 1998. CuInSe₂ İnce Filminin Üretimi, Yapısal ve Optik Özellikleri, Karadeniz Teknik Üniversitesi, Fizik, Trabzon.
- Tikhomirova, O., Pikunov, M., Marchukova, I., Tochenova, I. ve Izotova, I., 1972. An investigation of structural transformation during the solidification of copper-gallium alloys, Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, 5,4, 355-358.
- Tinoco, T., Rincón, C., Quintero, M. ve Perez, G. S., 1991. Phase diagram and optical energy gaps for CuIn_yGa_{1-y}Se₂ 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.
- Unold, T. ve Kaufmann, C., 2012. Chalcopyrite Thin-Film Materials and Solar Cells-1.18. URL-1.<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.15/04/2016
URL-2.http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2015/07/REN12_GSR2015_Onlinebook_low1.pdf. 28/04/2017
URL-3. <http://auo.com/?sn=192&lang=en-US>.18/05/2017
URL-4. <http://slideplayer.com/slide/7080454/>.19/05/2017
URL-5.https://en.wikipedia.org/wiki/Copper_indium_gallium_selenide_solar_cells. 18/06/2017
- Varol, S. F., Bacaksız, E., Çankaya, G. ve Kompitsas, M., 2013. Optical,Structural and morphological characterization of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Se_{0.6}Te_{0.4})₂ thin films under different annealing tmeperatures, Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilimleri Dergisi, 9,2.
- Vasekar, P. S. ve Dhakal, T. P., 2013. Thin film solar cells using earth-abundant materials, INTECH Open Access Publisher.

- Vegard, L., 1921. Die konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome, Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 5,1, 17-26.
- Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S. ve Negami, T., 2001. Characterization of the Cu(In,Ga)Se₂/Mo interface in CIGS solar cells, Thin Solid Films, 387,1, 118-122.
- Wei, S.-H., Zhang, S. ve Zunger, A., 1999. Effects of Na on the electrical and structural properties of CuInSe₂, Journal of Applied Physics, 85,10, 7214-7218.
- Wei, S. H., Zhang, S. B. ve Zunger, A., 1998. Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties, Applied Physics Letters, 72,24, 3199-3201.
- Weinhardt, L., Fuchs, O., Peter, A., Umbach, E., Heske, C., Reichardt, J., Bär, M., Lauer mann, 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.
- Wolf, D. ve Müller, G., MRS Proceedings 1997, In-situ investigation of Cu-In-Se reactions by thin film calorimetry, 485, 173.
- Wolf, D. ve Müller, G., 2000. Kinetics of CIS-formation studied in situ by thin film calorimetry, Thin Solid Films, 361, 155-160.
- Wu, T.T., Huang, J.H., Hu, F., Chang, C.H., Liu, W.L., Wang, T.H., Shen, C.H., Shieh, J.M. ve Chueh, Y. L., 2014. Toward high efficiency and panel size 30× 40cm² Cu (In,Ga)Se₂ solar cell: Investigation of modified stacking sequences of metallic precursors and pre-annealing process without Se vapor at low temperature, Nano Energy, 10, 28-36.
- Yuksel, O. F., Basol, B. M., Safak, H. ve Karabiyik, H., 2001. Optical characterisation of CuInSe₂ thin films prepared by two-stage process, Applied Physics a-Materials Science & Processing, 73,3, 387-389.
- Zhang, S. B., Wei, S. H. ve Zunger, A., 1997. Stabilization of ternary compounds via ordered arrays of defect pairs, Physical Review Letters, 78,21, 4059-4062.

ÖZGEÇMİŞ

1987 yılında Kocaeli ili İzmit ilçesinde doğdu. İlk ve orta öğrenimini İzmit'te tamamladı. 2005-2010 yılları arasında KTÜ Fatih Eğitim Fakültesi Fizik Öğretmenliği lisans programını bölüm ikincisi olarak bitirdi. 2010 yılında KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitimine başladı ve aynı yıl Karadeniz Teknik Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak atandı. 2012 yılının güz döneminde KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora programına başladı. SCI indeksli uluslararası dergilerde 13 adet makalesi bulunmaktadır. Halen Karadeniz Teknik Üniversitesi'nde Araştırma görevlisi olan Yavuz ATASOY, evli ve iki çocuk babası olup iyi derece İngilizce bilmektedir.