

**T.C.
SÜLEYMAN DEMİREL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**Cu(InGa)Se₂ (CIGS) İNCE FİLMLEİN TERMAL BUHARLAŞTIRMA
YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU**

Celal Alp YAVRU

**Danışman
Yrd. Doç. Dr. Murat KALELİ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI
ISPARTA - 2018**



© 2018 [Celal Alp YAVRU]

TEZ ONAYI

Celal Alp YAVRU tarafından hazırlanan "**Cu(InGa)Se₂ (CIGS) İnce Filmlerin Termal Buharlaştırma Yöntemi İle Üretilmesi Ve Karakterizasyonu**" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri üyeleri önünde Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü **Fizik Bölümü Anabilim Dalı'nda YÜKSEK LİSANS TEZİ** olarak başarı ile savunulmuştur.

Danışman

Yrd. Doç. Dr. Murat KALELİ
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Nuri ÖZEK
Süleyman Demirel Üniversitesi



Jüri Üyesi

Prof. Dr. Rıdvan ÜNAL
Uşak Üniversitesi



Enstitü Müdürü Prof. Dr. Yasin TUNCER

TAAHHÜTNAME

Bu tezin akademik ve etik kurallara uygun olarak yazıldığını ve kullanılan tüm literatür bilgilerinin referans gösterilerek tezde yer aldığını beyan ederim.

Celal Alp YAVRU

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
İÇİNDEKİLER.....	i
ÖZET.....	ii
ABSTRACT.....	iii
TEŞEKKÜR.....	iv
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	v
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	vii
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	viii
1. GİRİŞ.....	1
2. KAYNAK ÖZETLERİ.....	5
2.1. Yarıiletken Fiziği.....	5
2.1.1. P tipi yarıiletken malzem.....	7
2.1.2. N tipi yarıiletken malzeme.....	7
2.1.3. Pn eklem.....	8
2.2. Güneş Hücreleri.....	9
2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri.....	12
2.3.1. Fiziksel buhar biriktirme.....	12
2.3.2. Kimyasal buhar biriktirme.....	14
2.3.3. Fizikokimyasal yöntemler.....	15
2.4. İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri.....	15
2.4.1. X-Işını kırınımı.....	16
2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu.....	17
2.4.3. Enerji dağılım spektroskopisi.....	18
2.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu.....	19
2.4.5. Ultraviyole-Görünür ışık absorpsiyon spektrofotometrisi.....	20
2.4.6. Elektriksel karakterizasyon.....	21
2.5. CIGS Soğurucu Malzemesi.....	23
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	27
3.1. Alttaş Temizleme İşlemi.....	27
3.2. CIGS İnce Filmlerin Üretilmesi.....	28
3.2.1. R-1 üretiminde kullanılan parametreler.....	29
3.2.2. R-2 üretiminde kullanılan parametreler.....	31
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	35
4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları.....	35
4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) Sonuçları.....	40
4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları.....	46
4.4. UV-Vis Spektrofotometrisi.....	47
4.5. Elektriksel Karakterizasyon.....	49
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	51
KAYNAKLAR.....	54
ÖZGEÇMİŞ.....	58

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

Cu(InGa)Se₂ (CIGS) İNCE FİLMLERİN TERMAL BUHARLAŞTIRMA YÖNTEMİ İLE ÜRETİLMESİ VE KARAKTERİZASYONU

Celal Alp YAVRU

Süleyman Demirel Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Yrd. Doç. Dr. Murat KALELİ

Bu çalışmada, güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak kullanılan CIGS ince filmler cam altaşlar üzerine aynı anda termal buharlaştırma metoduyla üretilmiştir. Farklı parametrelerde iki üretim yapılmış, birinci üretim sonucunda CuInSe₂ (CIS), ikinci üretim sonucunda CuInGaSe₂ (CIGS) soğurucu malzemeleri elde edilmiştir. CIS malzemesinin elde edildiği üretimde elde edilen ince filmler; herhangi bir işlem yapılmadan, vakum altında 400, 425, 450 ve 500 °C sıcaklıklarda tavlansak ve 500 °C' de azot ortamında selenizasyona tabi tutularak karakterize edilmiştir. CIGS ince filmlerin elde edildiği üretimdeki numuneler; herhangi bir işlem yapılmadan ve vakum altında 300, 400 ve 500 °C sıcaklıklarda tavlansak karakterize edilmiştir. Üretilen filmlerin XRD sistemi ile yapısal, SEM ve AFM sistemleri ile yüzey, EDS sistemi ile elementel, UV-Vis Spektrofotometresi ile optik ve van der Pauw ve hall etkisi analizleri ile oda sıcaklığında elektriksel özellikleri belirlenmiştir. Ga/(Ga+In) oranı %55 olan CIGS ince filmlerin öz direncinin 512 Ω.cm olduğu ve yasak band aralığının 1,22 eV olduğu belirlenmiştir. CIGS ince filmlerin SEM görüntülerinden oldukça homojen yüzeye sahip oldukları görülmüş, AFM sonuçlarından 24,38 nm ortalama pürüzlülüğe sahip olduğu tespit edilmiştir. XRD ölçümlerinin yarı kuantitatif analizlerinden CIGS ince filmlerde maksimum kristal boyutunun 27,9 nm olduğu belirlenmiştir. Karakterizasyon sistemlerinden elde edilen sonuçlar yorumlanarak CIGS yarıiletken ince filmlerin üretim parametreleri belirlenmiş ve tekrarlanabilirliği başarıyla sağlanmıştır.

Anahtar Kelimeler: İnce film, CIGS, CIS, termal buharlaştırma, ince film karakterizasyon.

2018, 58 sayfa

ABSTRACT

M.Sc. Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION of Cu(InGa)Se₂ (CIGS) THIN FILMS BY THERMAL EVAPORATION METHOD

Celal Alp YAVRU

**Süleyman Demirel University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics**

Supervisor: Asst. Prof. Dr. Murat KALELİ

In this study, CIGS thin films which are used as an absorbing layer in solar cells were produced by the thermal co-evaporation method on glass substrates. Two different fabrication processes were performed; CuInSe₂ (CIS) and CuInGaSe₂ (CIGS) absorbing materials were obtained as the first production result and the second production result, respectively. Thin films obtained in the production of CIS material were characterized for as-grown form, after annealing at 400, 425, 450 and 500 °C under vacuum and selenization under nitrogen atmosphere at 500 °C. Thin films obtained in the production of CIGS materials were characterized for as-grown form and annealing at 300, 400 and 500 °C under vacuum. The produced films were characterized at room temperature by XRD for structural, by SEM and AFM for surface, by EDS for elemental, by UV-Vis spectrophotometer for optical and by van der Pauw and Hall effect analyzes for their electrical properties. It was determined that the CIGS thin films with a Ga / (Ga + In) ratio of 55% had an intrinsic resistivity of 512 Ω.cm and a band gap of 1,22 eV. By comparing the SEM images, it was seen that CIGS thin films have a very homogeneous surface, and AFM results showed that the average roughness of the films was 24,38 nm. From the semi-quantitative analysis of XRD measurements it was determined that the maximum crystal size of CIGS thin films was 27,9 nm. Production parameters of CIGS semiconductor thin films were determined and reproducibility was successfully achieved by interpreting the results obtained from the characterization systems.

Key Words: Thin film, CIGS, CIS, thermal evaporation, thin film characterization.

2018, 58 pages

TEŞEKKÜR

Bütün hayatım boyunca iyi günümde kötü günümde yanımda olan ve desteğini her daim hissettiğim aileme, yüksek lisans eğitime başladığım günden itibaren bana sabır gösteren, akademik hayatın nasıl olması gerektiğine dair beni doğru yola sevketmeye çalışan ve araştırmamı yapmamda teorik, pratik her türlü imkânı bana sağlayan danışman hocam Yrd. Doç. Dr. Murat KALELİ' ye sonsuz teşekkür ederim.

Ayrıca bu çalışmamı yaparken üretim ve karakterizasyon sistemlerinin kullanılmasında bana yardımcı olan Murat KOÇ ve Salih AKYÜREKLİ' ye, çalışmalarımızla ilgili her konuda birbirimize danıştığımız Ahmet Buğrahan BAYRAM' a ve Salman ALSAEDİ' ye teőekkürü bir borç bilirim.

Bu çalışmanın gerçekteşmesinde 4905-YL1-17 numaralı proje kapsamında bana destek olan "S.D.Ü Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BAP)" ne teşekkür ederim.

Celal Alp YAVRU
ISPARTA, 2018

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ayrık enerji seviyeleri.....	5
Şekil 2.2. Yalıtkan iletken ve yarıiletken malzemelerin değerlik ve iletkenlik bandları	6
Şekil 2.3. Silikonun bor ile katkılanması sonucu oluşan p tipi yarıiletken malzemenin bağ yapısı	7
Şekil 2.4. N tipi yarıiletken malzemenin bağ yapısına örnek.....	8
Şekil 2.5. Pn eklem.....	9
Şekil 2.6. Bir güneş hücresinin farklı katmanlardan oluşan aygıt yapısı	10
Şekil 2.7. Güneş hücresi eşdeğer devresi.....	10
Şekil 2.8. Farklı malzemelerden üretilen güneş hücrelerinin verimliliklerini gösteren grafik	11
Şekil 2.9. Termal buharlaştırma yöntemi.....	13
Şekil 2.10. Saçtırma yöntemi.....	14
Şekil 2.11. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi	14
Şekil 2.12. Ultrasonik sprey proliz yöntemi	15
Şekil 2.13. X ışını kırınımı yöntemi	17
Şekil 2.14. Taramalı elektron mikroskopu sisteminin çalışma şeması.....	18
Şekil 2.15. Atomik kuvvet mikroskopu sisteminin şeması.....	20
Şekil 2.16. UV-Vis spektrofotometrisi çalışma prensibi	21
Şekil 2.17. Van der Pauw metodunda kontakların yerleşimi	22
Şekil 2.18. Hall etkisi sisteminin şeması	23
Şekil 2.19. CIGS malzemesinin tetragonal kalkopirit kristal yapısı.....	24
Şekil 2.20. CIGS güneş hücresinin katman yapısı.....	25
Şekil 3.1. Cam temizleme işlemi.....	27
Şekil 3.2. Üretimlerin yapıldığı VAKSİS Midas 4T1M PVD sistemi	28
Şekil 3.3. VAKSİS Midas 4T1M PVD sisteminin kullanıcı arayüzü.....	29
Şekil 3.4. R-1 Üretiminde malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının zamanla değişen sıcaklık grafiği	30
Şekil 3.5. R-1 üretimi için malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimini gösteren grafik.....	31
Şekil 3.6. R-2 Üretiminde malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının zamanla değişen sıcaklık grafiği	33
Şekil 3.7. R-2 üretimi için malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimini gösteren grafik.....	33
Şekil 4.1. a) Bütün filmlerin b) Tavlama işlemine tabi tutulmamış filmlerin c) 500 °C de vakum altında tavllanmış filmlerin d) 500 °C azot ortamında selenizasyon işlemi yapılmış filmlerin XRD grafiği	36
Şekil 4.2. R-2 üretimi ince filmlere ait XRD grafiği	37
Şekil 4.3. a) R-1 X, b) R-1 Y ve c) R-1 Z grubuna ait filmlerde bulunan kristal fazların yüzdelik oranları	38
Şekil 4.4. R-1 X grubu filmlerin SEM görüntüsü	40
Şekil 4.5. R-1 Y grubu filmlerin SEM görüntüsü	41
Şekil 4.6. R-1 Z grubu filmlerin SEM görüntüsü.....	41
Şekil 4.7. R-2 W grubu ince filmlerin 5000 büyütmede SEM görüntüsü.....	42
Şekil 4.8. R-2 W grubu ince filmlerden 50000 büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	42

Şekil 4.9. R-2 W grubu ince filmlerden 100000 büyütmede alınan SEM görüntüsü.....	43
Şekil 4.10. R-1 X Grubu ince filmlerin elementel analizi	43
Şekil 4.11. R-1 Y Grubu ince filmlerin elementel analizi	44
Şekil 4.12. R-1 Z Grubu ince filmlerin elementel analizi	44
Şekil 4.13. R-2 W grubu ince filmlerin elementel analizi	45
Şekil 4.14. R-1 X grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü	46
Şekil 4.15. R-1 Y grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü	46
Şekil 4.16. R-1 Z grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü	46
Şekil 4.17. R-2 W grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü	47
Şekil 4.18. R-1 Z grubuna ait ince filmlerin dalga boyu-absorpsiyon grafiği	48
Şekil 4.19. R-2 W grubuna ait ince filmlerin dalga boyu-absorpsiyon grafiği	49



ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 4.1. Şekil 4.1.'de verilen XRD grafiklerinde kullanılan harflere karşılık gelen fazlar	36
Çizelge 4.2. R-1 için yarı kuantativ analiz sonuçları.....	38
Çizelge 4.3. R-2 için yarı kuantativ analiz sonuçları.....	39
Çizelge 4.4. R-1 grubu ince filmlerin elementel analiz sonucu elementlerin birbirlerine göre atomik oranları.....	44
Çizelge 4.5. R-2 W grubu ince filmlerin elementel analiz sonucu elementlerin birbirlerine göre atomik oranları.....	45
Çizelge 4.6. R-1 Z grubu ince filmlerin oda sıcaklığında direnç ve Hall etkisi ölçüm sonuçları.....	50
Çizelge 4.7. R-2 W grubu ince filmlerin da sıcaklığında direnç ve Hall etkisi ölçüm sonuçları.....	50

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

AFM	Atomik kuvvet mikroskobu
CIGS	$\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$
CIS	CuInSe
Cu	Bakır
CVD	Kimyasal Buhar Biriktirme
CZTS	CuZnTeS
E_f	Fermi enerji seviyesi
EDS	Enerji dağılım spektrometrisi
FEG	Alan emisyonlu elektron tabancası
Ga	Galyum
In	İndiyum
nm	Nanometre
PVD	Fiziksel buhar biriktirme
S	Sülfür
Se	Selenyum
SEM	Taramalı elektron mikroskobu
Sn	Kalay
T	Tesla
Te	Tellür
UV	Ultraviyole
Vis	Görünür
XRD	X-ışını kırınımı
Ω	Ohm direnç birimi

1. GİRİŞ

Nanoteknoloji günümüzde her alanda kullanılmaya başlanmış ve teknolojik gelişimi hızlandırıcı etki yaratması ile temel bilim, mühendislik, tıp gibi alanların temel çalışma konularından biri haline gelmiştir. Nano, yunanca cüce anlamına gelen “nanos” kelimesinden gelmekte ve 10^{-9} metre uzunluğunun karşılığı olarak kullanılmaktadır. Bu uzunluk bir saç teli kalınlığının yaklaşık olarak $1/100000'$ dir. Bir nanometre yarıçap içine birkaç atom sığabilir ve 100-1000 atom boyutunda yapılan çalışmalar ile nano boyutta yapılar ve aygıtlar üretilebilmektedir (Özdoğan vd., 2006).

Son yıllarda yapılan arge çalışmalarında büyük önem kazanan ince film teknolojisi, elektronik dünyasının temelini oluşturmaktadır. Çok ince bir film kaplama ile çift yönlü aynaların yapılabildiği gibi yarıiletken aygıtlar ve optik kaplamalarda da ince film teknolojisinden yararlanılmaktadır. Ferromanyetik ve ferroelektrik ince filmler kullanılarak bilgisayar hafıza aygıtları üretilebilmekte, ince film bataryaları ve güneş hücrelerini de içeren çok çeşitli alanlarda ince film teknolojisi kullanılmaktadır. Farmakolojide dahi kendine yer bulan ince filmler, dahili ve harici sentetik uzuv, anti-bakteriyel yüzey çalışmalarında da önem arz etmektedir (Sönmezoğlu vd., 2012).

İnce film teknolojisi, ince film formatında kaplama yapılan malzeme ve elementlerin kaplanan alttaş üzerinde elektriksel, optik ve mekanik gibi çeşitli karakteristik özelliklerinin değiştirilerek ihtiyaca daha uygun hale getirilmesini sağlamaktadır. Kalın filmlerde olmayan ölçüde çok daha saf ve temiz şekilde üretilebilen ince filmler, atomik boyutta büyütmeden dolayı önemli malzeme özelliklerinin tamamının elde edilebilmesi, bu özelliklerin kontrol edilebilmesi, küçük geometrilerin üç boyutta oluşturulabilmesi, örnek homojenliğinin kontrol edilebilmesi, ardışık işlemlere imkân vermesi, böylece çok katmanlı ve çok değişik yapılarda kaplama elde edilebilmesi, kalınlık, kristal yönlenmesi ve çok katmanlı yapılardan kaynaklanan kuantum boyut etkilerinin kontrol edilebilmesi, kaliteli malzemelerden tasarruf sağlanması, hızlı, kolay, kullanılabilir, endüstriyel ve ekonomik bir teknoloji olması gibi birçok avantaja

sahiptir (Fiat, 2012). Bununla beraber kaplanan materyali veya aracı dış etkenlere karşı korumak gibi amaçlarla da ince film kaplama yöntemi kullanılmaktadır. Elektriksel özellikleri sayesinde yarıiletken ve süper iletken cihazlarda, yalıtım ve iletim kaplamalarında, devre elemanı yapımında, optik özelliklerinden dolayı yansıtıcı veya yansıtıcı olmayan kaplamalarda, optik disklerde, girişim filtrelerinde, manyetik özelliklerinden dolayı hafıza disklerinde, kimyasal özelliklerinden dolayı korozyona ve oksidasyona karşı koruyucu olarak ve buna benzer birçok alanda ince film teknolojisi kullanılmaktadır (Kal, 2011). Mikrometre seviyesinin de altında yapılan ince film kaplamalarının bu kadar çok çalışılmasının bir diğer sebebi de geçmişte daha fazla malzeme kullanılarak yapılan kaplamaların çok daha az malzemeyle yapılabilmesi ve bunun maliyeti düşürmesidir. Bu sebeplerle ince film teknolojisiyle yapılan kaplamalar çok daha verimli ve dayanıklı ürünlerin yapılmasını sağlamış, bunu yaparken fiyat performans oranını arttırmıştır.

İnce filmler kullanım alanlarına ve kaplamada kullanılacak malzemeye göre farklı üretim metotları ile üretilmektedir. Bu üretim metotları; fiziksel, kimyasal ve fizikokimyasal metotlar olarak üçe ayrılır.

Kimyasal metotlar; kimyasal reaksiyon ile malzemelerin alttaş üzerine kaplanması olarak tanımlanabilir. Kimyasal buhar biriktirme (CVD), kimyasal banyo kaplama (CBD), daldırma ile kaplama metodu (dip coating), döndürme ile kaplama metodu (spin coating) gibi yöntemler ile kimyasal reaksiyon sonucu oluşturulan farklı solüsyonlar ve malzemeler alttaşlar üzerine kaplanabilmektedir. Fiziksel metotlar; malzemenin vakum ortamında fiziksel yöntemler ile buharlaştırılması veya kaplanmak istenen malzeme üzerinden sökülen atomların alttaş üzerinde biriktirilmesi olarak tanımlanır. Termal buharlaştırma, saçtırma (sputter), moleküler demet epitaksi (MBE) gibi metotlar fiziksel buhar biriktirme (PVD) yöntemleri içerisinde kabul edilir. Bunların dışında ultrasonik sprey proliz gibi fiziko kimyasal metotlarda ince film kaplama yöntemi olarak kullanılmaktadır.

Bu metotlar ile üretilen ince filmlerin farklı sistemler ile karakterizasyonları yapılmakta ve üretilen ince filmlerin akım-voltaj, kapasitans-voltaj, hall etkisi gibi karakterizasyon yöntemleri ile elektriksel, ultraviyole ve görünür ışık (UV-Vis) spektrofotometrisi ile optik, X-ışını kırınım difraksiyonu (XRD) metodu ile yapısal, atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile yüzeysel, enerji dağılım spektroskopisi ile elementel analiz sonuçları elde edilmektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirilerek istenilen ince filmler için üretim parametleri belirlenmeye çalışılmaktadır.

İnce film teknolojisi ile üretilen yarıiletken malzemeler kullanılarak elektronik birçok aygıt yapılabilmekte, var olan aygıtların boyutları küçültülebilmektedir. Boyutları küçültülen bu aygıtların daha yüksek performansta çalışması sağlanabildiği gibi üretim için daha az malzeme kullanılması ile ticari fiyatları da düşürülebilmektedir. İnce film formunda yarıiletken malzemelerin üretilmesi ile diyotlar, ışık yayan diyotlar, güneş hücreleri, transistörler gibi yarıiletken elektronik aygıtların kullanım sahaları genişlemektedir.

Örneğin ince film güneş hücrelerinde daha az malzeme kullanılarak daha verimli hale getirilmesi ile günümüzün en büyük problemlerinden biri olan enerji sorununa çözüm aranmakta, transistörlerde yapılan çalışmalar ile bilgisayarlar daha hızlı işlem yapabilir hale getirilmektedir. Bazı malzemelerin esnek alttaşlar üzerine kaplanabilmesi sayesinde elektronik aygıtlar günlük kullanım için her yerde etkinliğini arttırmaktadır. Dokunmatik ekranlardan, cep telefonlarına, bilgisayarlardan, güneş enerjisi ile kendini şarj edebilen aygıtlara kadar birçok yerde ince film yarıiletken malzemeler ile üretilen aygıtlar kullanılmaktadır. Bütün bu avantajları ile ince film teknolojisi yeryüzü ve uzay çalışmalarında insanlığa farklı olanaklar sunmakta ve teknolojik gelişmenin de daha hızlı olmasını sağlamaktadır. CIGS malzemesi güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak kullanılabilir. CIGS malzemesinin soğurucu katman olduğu CIGS temelli güneş hücreleri çevrim verimlerinin iyileştirilmesi bakımından gelişime açık güneş hücresi çeşitlerinden biridir (Wuerz vd., 2009). Cam, silikon, çelik ve esnek alttaşlar gibi farklı altlıklara kaplanabilen CIGS malzemesinden elde edilen güneş hücrelerinde kaydedilen en yüksek verimler genellikle $21,7 \pm 0,5$

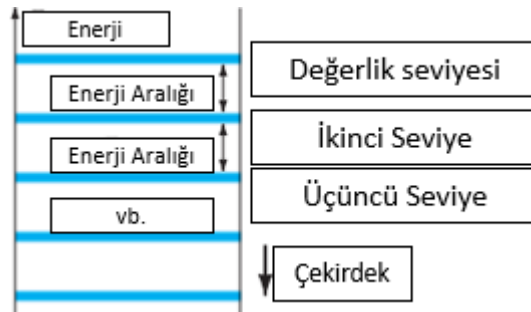
aralığındadır (Green vd., 2017). Bununla beraber yapılan bir çalışmada %22,6'lık verim kaydedilmiştir (Jackson vd., 2016). CIGS soğurucu malzemesi gelişime açık ve çalışılmakta olan yarıiletken malzemelerdendir ve sadece güneş hücrelerinde değil farklı yarıiletken aygıtlarda da yarıiletken malzeme olarak kullanılmaktadır.

Bu çalışmada ince film formunda (Cu), indiyum (In), galyum (Ga) ve selenyum (Se) elementlerinin bir araya getirilmesi ile oluşturulan CIGS malzemesinin üretilmesi, üretilen ince filmlerin XRD sistemi ile yapısal, SEM sistemi ve AFM sistemi ile yüzeysel, EDS sistemi ile elementel, UV-Vis spektrofotometrisi ile optik, van der Pauw yöntemi ile de elektriksel analizlerinin yapılması ve tekrarlanabilir şekilde üretim parametrelerinin belirlenmesi çalışılmıştır.

2. KAYNAK ÖZETLERİ

2.1. Yarıiletken Fiziği

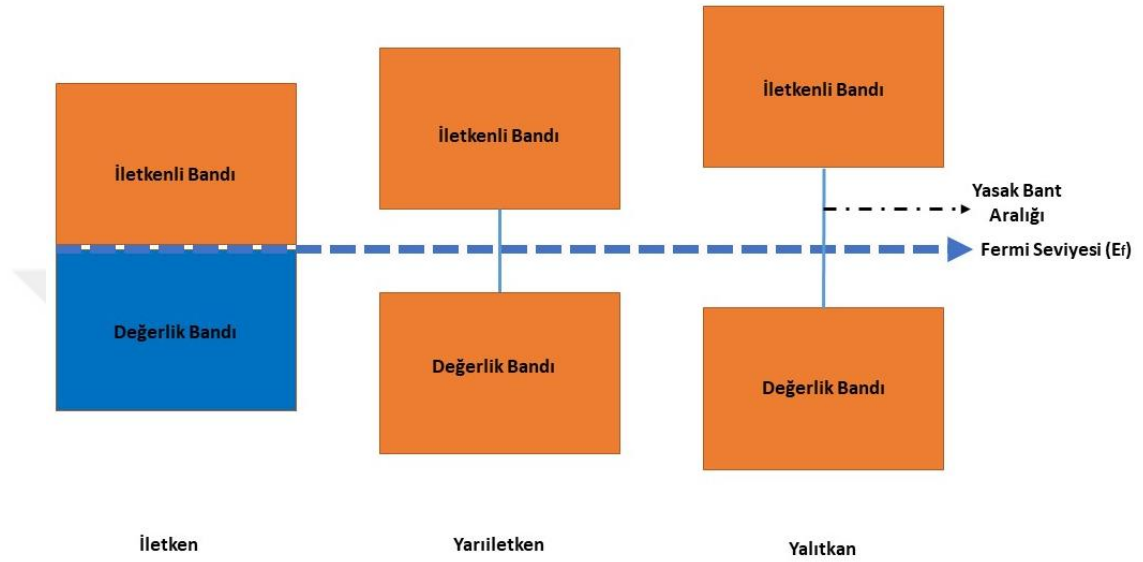
Malzemeler elektriksel özelliklerine göre iletken, yalıtkan ve yarıiletken olmak üzere üç gruba ayrılır. Yalıtılmış atomik yapılarda elektronlar ayırık enerji seviyelerinde bulunur. Bu enerji seviyeleri arasında elektronun bulunma ihtimali yoktur. Elektron ancak bu belirli enerji seviyeleri üzerinde bulunabilir ve bir enerji seviyesinden diğerine geçiş yapabilir. Çok sayıda atom bir araya gelirken ayırık olan bu enerji seviyeleri sürekli bir band oluşturur. Elektriksel iletkenlik, düşük enerji seviyesine sahip değerlik bandından yüksek enerji seviyesine sahip iletkenlik bandına elektron geçişi olarak da tanımlanabilir. Değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan ve elektron içermeyen bölge “yasak band aralığı” olarak isimlendirilir. İletken malzemelerde değerlik bandı ile iletkenlik bandı iç içe geçmiştir, arada yasak band aralığı bulunmaz. Yasak band aralığı yüksek olan malzemeler yalıtkan olarak, yasak band aralığı yalıtkan ile iletken arasında olan malzemeler ise yarıiletken malzeme olarak isimlendirilir. Şekil 2.1’ de ayırık enerji seviyeleri ve Şekil 2.2’ de yalıtkan, iletken ve yarıiletken malzemelerin değerlik ve iletkenlik bandları gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Ayırık enerji seviyeleri (Boylestad ve Nashelsky, 2012)

Yarıiletken malzemeler, değerlik bandından iletkenlik bandına elektron taşıyacak kadar gibi bir dış etkiye maruz kaldıklarında iletken hale geçerler. Bu dış etkilere elektrik alan, radyasyon, sıcaklık örnek olarak verilebilir.

Yarıiletken fiziğinde elektronların bulunabilecekleri seviyeler istatistiksel olarak değerlendirilmektedir. Bu istatistiksel değerlendirme içerisinde değerlik bandı ile iletkenlik bandı arasında kalan yasak bölgede Fermi enerji seviyesi (E_f) bulunur. Fermi enerji seviyesi, malzemelerin taşıyıcı yoğunluğu, p veya n tip yarıiletken olması hakkında bilgi verir.



Şekil 2.2. Yalıtkan iletken ve yarıiletken malzemelerin değerlik ve iletkenlik bandları

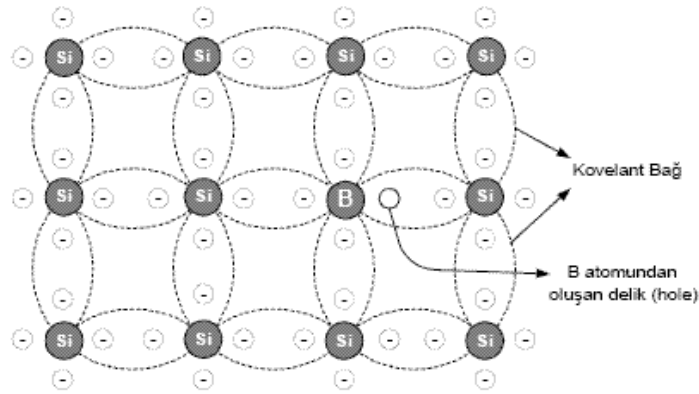
Her bir katı hal elektronik aygıtın üretimi yarıiletken malzemeyle başlar. Yarıiletken malzemeler genel olarak tek kristalli ve bileşik olmak üzere iki sınıfa ayrılır. Germanyum (Ge) ve silikon (Si) gibi tek kristalli doğal yarıiletkenler tekrarlanan kristal yapısına sahip iken, Galyum Arsenit (GaAs), kadmiyum sülfür (CdS), galyum arsenit fosfat (GaAsP) gibi bileşik yarıiletkenler, farklı atom yapısına sahip birden çok yarıiletken malzemedan oluşmaktadırlar (Boylestad ve Nashelsky 2012). Bileşik yarıiletken malzeme oluşturabilmek için bir malzeme başka bir malzeme ile katkılanır. Bu katkılama miktarı yarıiletken malzemenin bütün karakteristiğini değiştirir.

Yarıiletken aygıt üretiminde yüksek öneme sahip iki katkılı malzeme tipi vardır. Bunlar n tipi malzeme ve p tipi malzemedir. N tipi yarıiletken malzemeler kabuk yörüngesinde serbest elektron bulduran yarıiletken malzemelerdir. P tipi

yarıiletken malzemeler ise yapısında deşik (elektron eksikliği) bulunduran yarıiletkenlerdir. Bu iki malzemenin bir araya getirilmesi ile diyot ve güneş hücresi uygulamalarında kullanılan pn eklemler oluşturulmaktadır.

2.1.1. P tipi yarıiletken malzeme

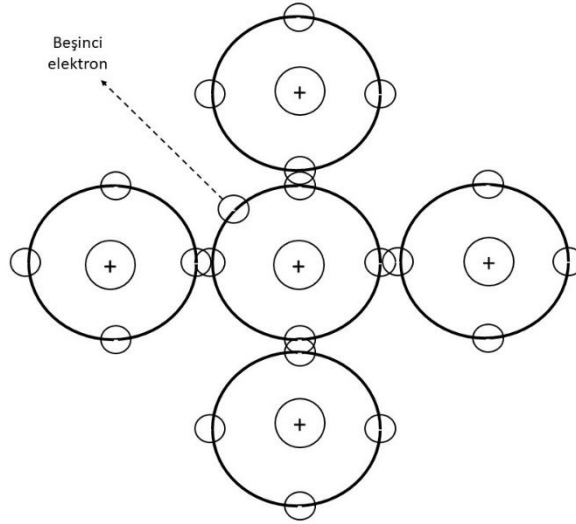
P tipi yarıiletken malzeme üretmek için değerlik elektron sayısı 4 olan bir malzeme değerlik elektron sayısı 3 veya daha az olan başka bir malzeme ile katkılanır. Bunun sonucunda kabuk yörüngesinde elektron sayısı 8 olması gereken yapıda elektron eksikliği meydana gelir. P tipi yarıiletken malzemeye örnek olarak silikonun bor (B) ile katkılanması sonucu meydana gelmesi örnek olarak verilebilir ve bu, Şekil 2.3' de gösterilmiştir.



Şekil 2.3. Silikonun bor ile katkılanması sonucu oluşan p tipi yarıiletken malzemenin bağ yapısı (Hcgurlek, 2018)

2.1.2. N tipi yarıiletken malzeme

P tipi yarıiletken malzeme üretiminde kullanılan katkılamaya benzer olarak değerlik elektron sayısı 4 olan bir yarıiletken malzeme, değerlik elektron sayısı 5 veya daha fazla olan bir malzeme ile katkılanırsa n tipi yarıiletken malzeme üretilmiş olur. N tipi yarıiletken malzemenin bağ yapısına örnek Şekil 2.4' de verilmiştir.

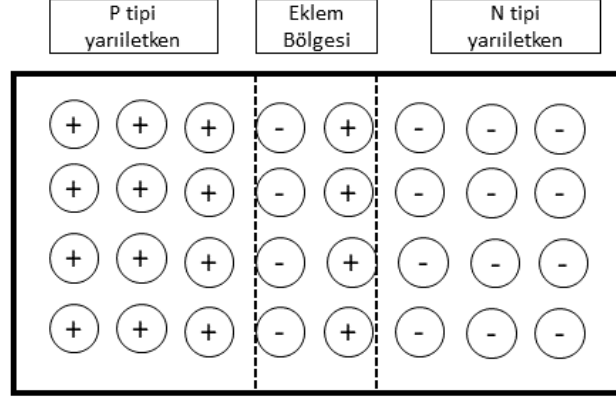


Şekil 2.4. N tipi yarıiletken malzemenin bağ yapısına örnek

P ve n tipi yarıiletkenlerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan pn eklem diyot, foton dedektörü olan foto-diyot, ışık yayan diyot (LED), transistör, güneş hücreleri ve bazı diğer elektronik elemanların temelidir.

2.1.3. Pn eklem

Pn eklem p ve n tipi iki yarıiletkenin birleştirilmesi ile oluşur. P tipi yarıiletkenin iletim bandında çok az sayıda elektron, n tipi yarıiletkenin değerlik bandında yine çok az sayıda deşik vardır. P tipi yarıiletkende deşikler çoğunluk taşıyıcısı, elektronlar azınlık taşıyıcısıdır. N tipi yarıiletkende de deşikler azınlık taşıyıcısı, elektronlar çoğunluk taşıyıcısıdır. Pn eklem oluştuğunda n tarafındaki iletim bandı elektronları p tarafına geçerken geride pozitif yüklü safsızlık atomları bırakırlar. P tarafına geçen elektronlar buradaki deşikler ile birleşir ve burada nötr atomlar oluştururlar. Elektronların p tarafına difüzyonu bir noktada azınlık taşıyıcıları tarafından durdurulur. N tipi yarıiletkenin elektronları eklem p tarafında birikir. N tipi yarıiletken elektronlarının p tipi yarıiletkendeki hareketi, p tipi yarıiletkenin deşiklerinin n tipi yarıiletken içindeki hareketi içinde geçerlidir. İki farklı tip yarıiletkenin birleştiği yüzeyin sağında ve solunda eklem bölgesi oluşur. Bu bölge nötr olduğu için eklem bölgesi yaklaşık olarak yalıtıcıdır. Bu bölgeye aynı zamanda tüketim bölgesi de denilmektedir.



Şekil 2.5. Pn eklem

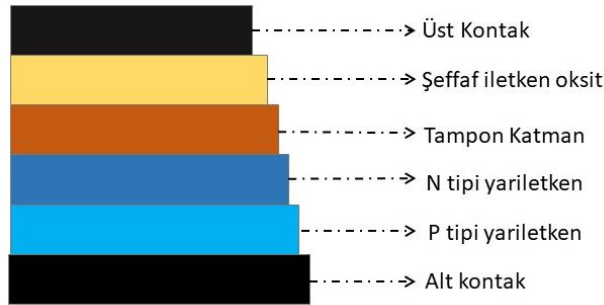
Şekil 2.5' de Pn eklem şekli gösterilmiştir. Pn eklem ileri ve ters besleme yapılabilir. Eklem ileri besleme yaparsak p tipi yarıiletkendeki deşikler ve n tipi yarıiletkendeki elektronlar eklem doğru itilir. Böylece eklem bölgesi daralır ve diyottan akım geçer. Eklem ters besleme yaparsak, p ve n yarıiletkenlerdeki çoğunluk taşıyıcıları eklem uçlarına doğru çekilir. Bu durumda eklem bölgesi genişler ve diyottan akım geçmez. Pn eklem diyotunun uygulamaları olarak zener diyot, varikap diyot, ışık yayan diyot (LED), foto-diyot ve güneş hücresi örnek olarak verilebilir.

2.2. Güneş Hücreleri

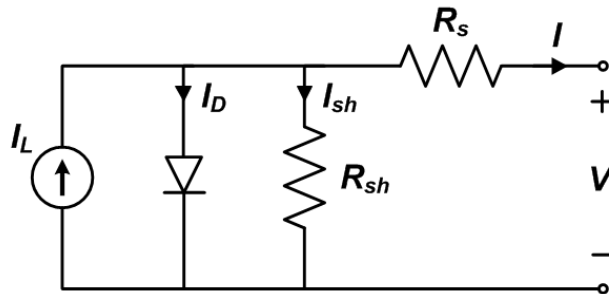
Fotovoltaik etki ilk olarak 1839 yılında Becquerel tarafından elektrolit solüsyonu içerisindeki elektrot üzerine düşen fotonun oluşturduğu potansiyel şeklinde gözlenmiştir (Alharbi ve Kais, 2015). 1876 yılında ise Adams ve Day selenyum kullanarak ilk defa katı hal güneş hücresi üretmeyi başarmışlardır. Adams ve Day' in çalışmalarından 40 yıl kadar sonra Lange, Grandhal ve Schottky selenyum oksit fotovoltaik hücreler üzerinde çalışmışlar ve 1954 yılında gelindiğinde Chopin ve arkadaşlarının yaptığı çalışmalar sonucu %6' lık verime sahip ilk tek kristalli güneş hücresi üretilmiştir (Kodigala, 2000). Bir pn eklem p yarıiletkeni üzerine bir foton düşürülürse ve eklem dış bir voltaj kaynağı ile beslenmezse diyota düşen ışımada diyotta voltaj yükselmesini sağlar. Bu yapı güneş hücresidir. Pn eklem anodu (P), bir yük direnci ile katoda (N) bağlanırsa dış devreden ışımada doğru orantılı bir akım akar. Güneş pilinin amacı elektrik gücü üretmek

olduğu için mümkün olduğunca ışığa enerjisi alması istenir. Kristal direnci düşük olmalıdır. Böylece kristalin içindeki enerji kaybı düşük olacaktır. Işığın düştüğü alan geniş olmalıdır böylece daha çok ışığa alabilmelidir. Aynı zamanda eklem bölgesi dar olmalıdır. Böylece fotonun oluşturduğudeşikler ile elektronların bir araya gelmesi önlenir ve verimin düşmesi engellenir. Işığın eklememe geçmesi ve elektrondeşik çifti oluşturması için ışığın düştüğü en üst tabaka minimum kalınlıkta olmalıdır.

Eklem bölgesine düşen fotonlar buradan elektron sökerler ve elektrondeşik çifti oluşmasını sağlarlar. Eklem potansiyeli sebebi ile elektronlar n,deşikler ise p kısmına çekilir. Böylece pn eklemine iki ucunda potansiyel farkı oluşmasını sağlar. Bu şekilde çalışarak güneş enerjisinden elektrik enerjisi üreten bir güneş hücresinin farklı katmanlardan oluşan aygıt yapısı Şekil 2.6' da ve güneş hücresinin eşdeğer devresi Şekil 2.7' de gösterilmiştir.



Şekil 2.6. Bir güneş hücresinin farklı katmanlardan oluşan aygıt yapısı



Şekil 2.7. Güneş hücresi eşdeğer devresi (Pvpmc, 2018)

2.3. İnce Film Kaplama Teknikleri

2.3.1. Fiziksel buhar biriktirme

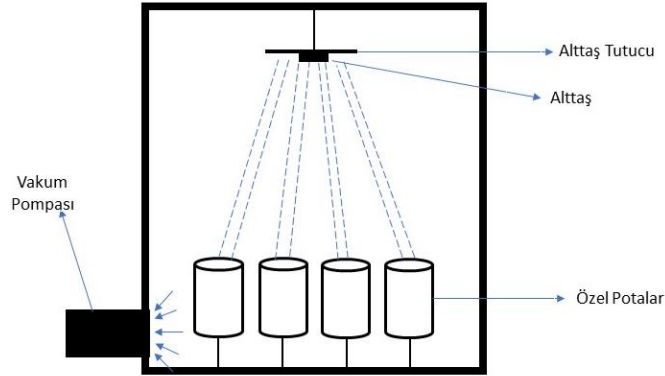
Fiziksel buhar biriktirme (PVD) teknolojisi vakum ortamında yapılan ince film üretim tekniklerinden biridir. Fiziksel buhar biriktirme yönteminde farklı fiziksel metotlarla hedef malzeme kaplanmak istenen madde üzerinde ince bir film katmanı halinde biriktirilir. PVD sistemleri kaplama esnasında kullandıkları fiziksel olaylara göre sınıflandırılır.

Fiziksel buhar biriktirme yöntemlerinden biri olan termal buharlaştırma yönteminde; hedef malzeme herhangi bir şekilde ısı verilerek buharlaştırılır ve buharlaşan atomlar kaplanmak istenen alttaş üzerinde birikir. Kaplanan malzemeyi buharlaştırmada kullanılan farklı yöntemler vardır. İndüksiyon ocağı yöntemiyle, ark yöntemiyle, elektron demeti yöntemiyle ve lazerle buharlaştırma gibi farklı termal buharlaştırma yöntemleri mevcuttur (Sönmezoğlu vd., 2012). Bu yöntemlerde malzemeyi buharlaştırırken kullanılan teknikler birbirinden farklı olmasına rağmen bütün yöntemlerde amaç malzemenin buharlaştırılarak alttaş üzerinde biriktirilmesidir.

Termal buharlaştırma sisteminin şeması Şekil 2.9' da gösterilmiştir. Termal buharlaştırmada malzemenin koyulduğu pota ve malzemenin kendisi ısıtılarak malzemenin buharlaşması sağlanır. İndüksiyon ocağı ile buharlaştırma sisteminde malzemenin bulunduğu potanın etrafına direnci yüksek, sıcaklığa dayanıklı teller sarılır. Sarılan tellerin üzerine akım uygulandığı takdirde direncinin yüksek olmasından dolayı teller ısınır ve potanın içindeki malzemenin de ısınması sağlanır. Malzeme yeterli sıcaklık derecesine ulaştınca buharlaşmaya başlar ve buharlaşan atomlar kaplanmak istenen alttaş üzerinde biriktirilir.

Bu işlemde potanın sıcaklığa yüksek direnç göstermesi ve potanın şekli önem arz etmektedir. Farklı malzemelerden yapılan potalar farklı sıcaklık değerlerine dayanmaktadır ve potanın üst kısmının geometrik şekline göre buharlaştırılan malzemenin alttaş üzerinde biriktirilmesi daha kontrollü hale getirilmektedir. Bu

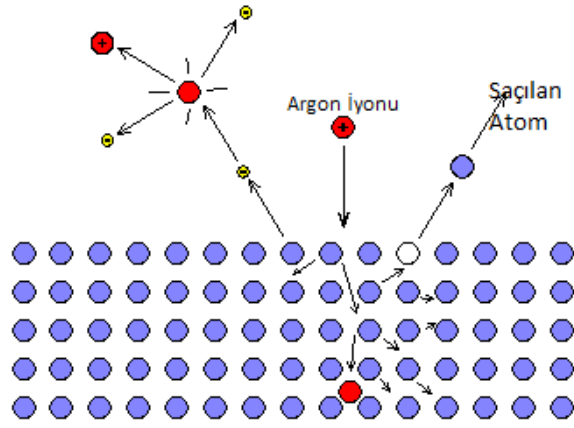
parametrelere göre üretilen “crucible” adı verilen özel potalar, termal buharlaştırma metodunun daha kontrollü olmasını sağlamaktadır.



Şekil 2.9. Termal buharlaştırma yöntemi

Bir diğer fiziksel buhar biriktirme yöntemi olan saçtırma tekniğinde hedef malzeme üzerine düşürülen, iyonize edilmiş atomların yardımıyla hedef malzeme üzerinden atom koparılır ve koparılan atomlar alttaş üzerinde birikmesi ile kaplama işlemi yapılır. Saçtırmada hem soygaz olması hem de ucuz olması sebebiyle genellikle argon gazı kullanılmaktadır. Hızlandırılmış iyonlar ile katı malzeme yüzeylerinin bombardıman edilmesiyle malzemelerin katı halden buharlaştırılması olan temel saçtırma işlemi uzun süredir kullanılmaktadır. Şekil 2.10’ da saçtırma sisteminin çalışma şeması gösterilmiştir.

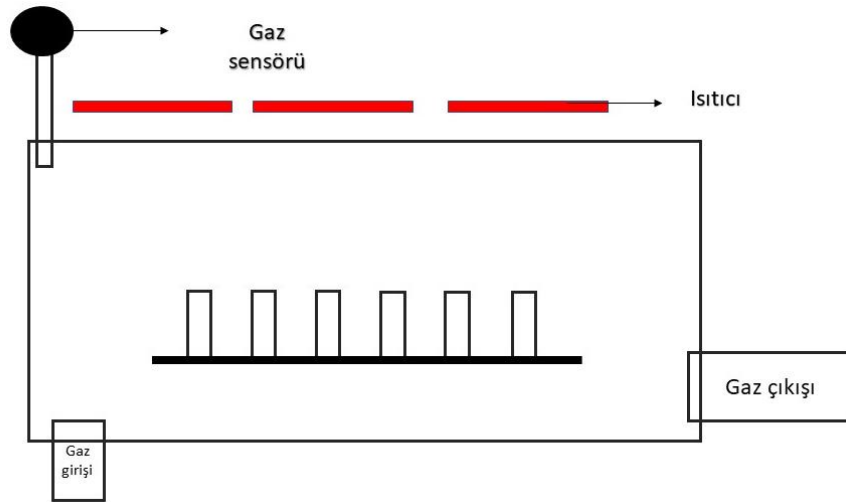
Birçok malzeme bu işlemle başarılı bir şekilde kaplanmasına rağmen, bu tekniğin bazı zayıf yönleri de vardır. Bunlar, kaplama oranının düşüklüğü, plazmada düşük iyonlaşma verimi ve yüksek taban malzeme ısınma etkileri olarak sayılabilir. Bu sınırlamalar, manyetik alanda saçtırma ve sonraları da kararlı olmayan manyetik alanda saçtırma ile giderilmeye çalışılmıştır (Coşkun, 2011). İlk kez 1852 yılında Bunsen ve Grove bir deşarj tüpünün çalışması sırasında elektrotları oluşturan malzemenin, azar azar tüpün duvarlarında birikmeye başladığını tespit etmişlerdir (Çam, 2012).



Şekil 2.10. Saçırma yöntemi (Oxford-vacuum, 2018)

2.3.2. Kimyasal buhar biriktirme

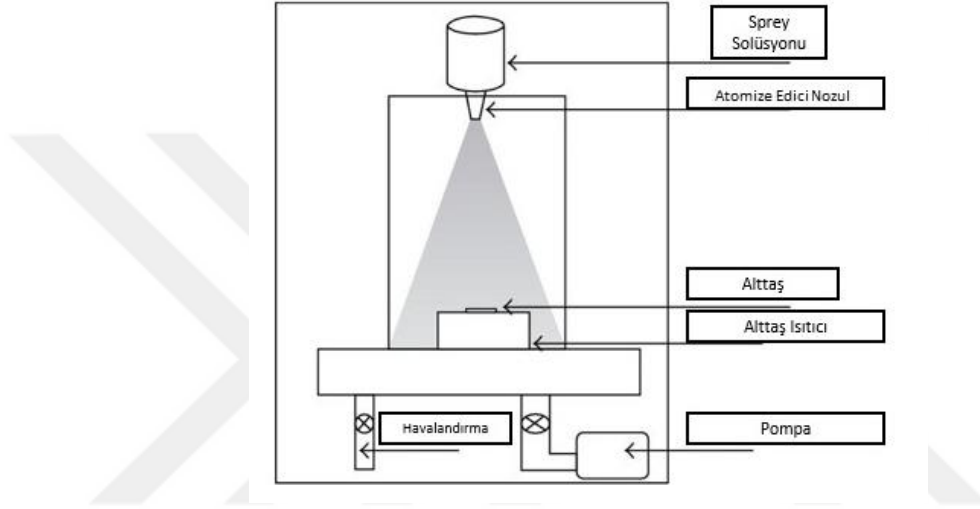
Kimyasal buhar biriktirme teknolojisi ince film üretiminde kullanılan bir diğer yöntemdir. Kimyasal buharbiriktirme yöntemi, hazne içerisine kimyasal gazların salınmasıyla meydana gelen kimyasal reaksiyon sonucu, kaplanacak materyal üzerinde bir ince film oluşturma şeklidir. Tepkime enerjisi olarak alttaş sıcaklığı ve gazların sıcaklıkları önemlidir. Alttaş üzerine gönderilen malzemeler alttaş sıcaklığı ile veya gazın kendisi ısıtılarak alttaş üzerinde tepkimeye girerler ve böylece ince film oluştururlar (Park ve Sudarshan, 2001). CVD yöntemi Şekil 2.11' de gösterilmiştir.



Şekil 2.11. Kimyasal buhar biriktirme yöntemi

2.3.3. Fizikokimyasal yöntemler

Şekil 2.12’ de gösterilen ultrasonik spray piroliz yöntemi fizikokimyasal yöntemler içerisinde en sık kullanılan metotlardan biridir. Hazırlanan solüsyon kanal üzerinden nozula gönderilir ve burada ultrasonik ses dalgaları aracılığıyla ile atomize edilerek alttaş üzerine katmanlar halinde biriktirilir. (Prabhakar ve Nagaraju, 2010).



Şekil 2.12. Ultrasonik spray piroliz yöntemi (Hindawi, 2012)

Farklı üretim teknikleri ile üretilen katmanlardan biri veya birkaçında meydana gelecek kusurlar güneş hücresinin verimini azaltmaktadır. Bu yapısal kusurları, kristal ve ara yüz kusurlarını belirlemek ve daha iyi malzemeler ile daha verimli aygıtlar üretebilmek ve üretilen filmler ile aygıtların karakteristik özelliklerini belirlemek için ince film karakterizasyon teknikleri kullanılmaktadır.

2.4. İnce Film Karakterizasyon Yöntemleri

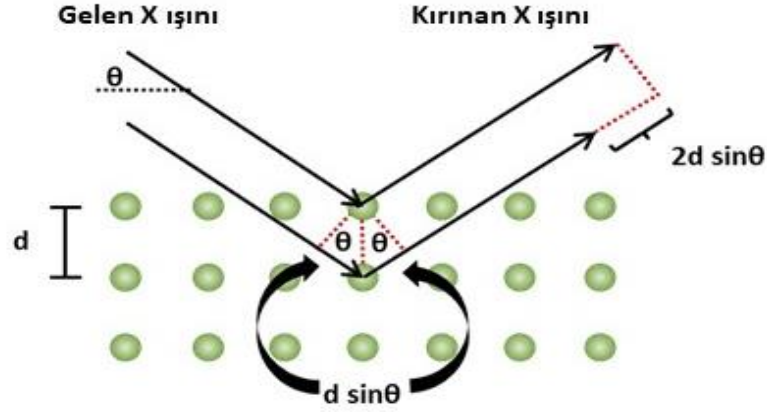
Karakterizasyon; üretilen herhangi bir yapının kendisine özel karakteristik özelliklerinin belirlenmesi anlamına gelmektedir. Karakterizasyon uygulamalarında yapmak istediğimiz şey malzemenin ve malzemeyi oluşturan atomların veya moleküllerin özelliklerini anlamaktır. Karakterizasyon sonucunda malzemelerin karakteristik özelliklerinin belirlenmesiyle yeni

malzemeler üretilebilmekte ve yeni teknolojilerin üretilmesi mümkün olmaktadır. İncelediğimiz materyalin öğrenmek istediğimiz özelliklerine ve materyalin kendi fiziksel özelliklerine göre kullanacağımız karakterizasyon yöntemi değişir. Malzemelerin farklı özelliklerini öğrenebilmek için farklı karakterizasyon sistemleri kullanılmaktadır.

2.4.1. X-Işını kırınımı

X ışını kırınım tekniği; X ışınları ile Bragg kırınım kanunu esas alan bir karakterizasyon yöntemidir. X ışınları dalga boylarından dolayı madde içerisindeki atomik düzenle uyum içerisinde kırınım ve girişim yapar (Seeck ve Murphy, 2015). Bir kristalin atomik ve moleküler yapısını anlamamıza yarayan XRD, kristale özel kırınım ve girişim olayına dayanır. X ışınlarının kırınım açlarına ve genliklerine bakarak kristal içindeki elektronların yoğunluklarının 3 boyutlu görüntüsü elde edilebilir. Eğer kristal çok küçükse ya da içyapıları yeterince düzenli değilse görüntünün çözünürlüğü düşer.

İnorganik, organik ve biyolojik moleküller de kristal oluşturabildikleri için, X ışını kristalografisi pek çok bilimsel alanda temel karakterizasyon yöntemlerinden biri haline gelmiştir. Bu yöntem ile vitaminler, proteinler, ilaçlar ve DNA gibi birçok biyolojik molekülün yapısı ortaya çıkarılmıştır. XRD halen yeni malzemelerdeki atomik yapının incelenmesinde kullanılan önemli yöntemlerden biridir. Bu yöntemin çok önemli avantajları vardır. X ışını yöntemlerinde, çoğunlukla, örnek bozulmadan olduğu gibi korunur. Şekil 2.13' de X-ışını kırınım yönteminin şeması verilmiştir.

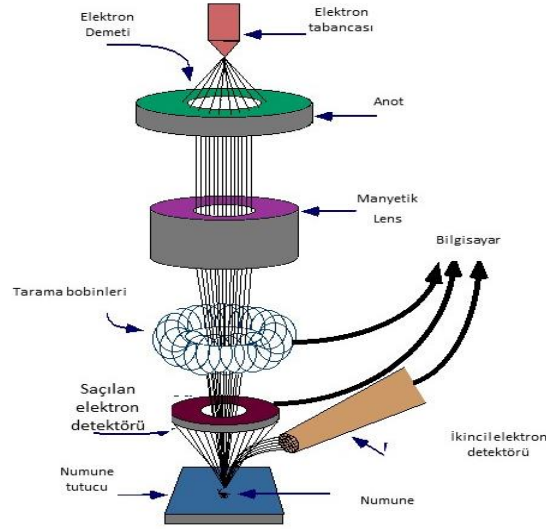


Şekil 2.13. X ışını kırınımı yöntemi (Wiki.anton-paar, 2017)

2.4.2. Taramalı elektron mikroskobu

Taramalı elektron mikroskobu Manfred von Ardenne tarafında 1930'lu yıllarda geliştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskopisi hemen her türlü numune üzerinde büyütülmüş görüntüler elde etmek ve istenilen bölgeden elementel bilgi edinmek amacıyla kullanılır. SEM ölçümlerinde genellikle yüksek vakum ve kuru bir ortama ihtiyaç duyulur (Echlin, 2011). Temel mantığı, çok küçük bir alana odaklanan yüksek enerjili elektronlar ile yüzeyin taranması olarak söylenebilir. Temel olarak SEM, tungsten veya alan emisyonlu (FEG) elektron tabancasından ortaya çıkan elektronların, incelenecek malzemenin yüzeyine gönderilmesi ve bunun sonucu ortaya çıkan etkileşimlerden yararlanılması esasına dayanır. SEM cihazlarında elektronların enerjisi belirli aralıklar içerisinde değişir. Bu amaçla elektron demeti, yoğunlaştırıcı elektromanyetik mercekle toplanır ve objektif mercekle odaklanır. Daha sonra elektromanyetik saptırıcı bobinlerle örnek yüzeyinde tarama işlemini gerçekleştirir.

SEM' de görüntü, elektron demetinin incelenen örneğin yüzeyi ile yaptığı etkileşimlerin sonucunda ortaya çıkan sinyallerin toplanması ve incelenmesi şeklinde oluşur. Taramalı elektron mikroskobu sisteminin çalışma şeması Şekil 2.14' de gösterilmiştir.



Şekil 2.14. Taramalı elektron mikroskobu sisteminin çalışma şeması (Purdeu, 2018)

SEM yüksek çözünürlük, yüksek derinlik ve görüntü büyütme gibi avantajlarının yanı sıra pahalı olması, bakım masraflarının pahalı olması, analizlerin vakum ortamına ihtiyaç duyması ve genel olarak incelenecek numunenin iletken olması gerekliliği gibi dezavantajlara sahiptir. İncelenecek numunenin iletken olma şartı ESEM teknolojisi ile aşılmıştır. Bu teknolojiye hazne içerisinde su buharı gönderilir ve malzeme üzerine düşen su buharı malzemeye SEM görüntüsü almaya yetecek kadar iletkenlik kazandırır. Bu teknolojiye en önemli özellik hazne içerisindeki su buharının elektronların geçtiği kolon içerisine kaçmasını önlemektir.

2.4.3. Enerji dağılım spektroskopisi

Enerji dağılım spektroskopi sistemi; SEM için çok farklı uygulamalarda kullanılmak üzere geliştirilmiştir. EDS; materyalin elemental analizi ve karakterizasyonunda kullanılan analitik bir yöntemdir. Atom numarası 3' ten büyük olan atomlar için kullanılmaktadır. Bu yöntem X ışınlarının materyal ile etkileşimi sonucu ortaya çıkan oluşumların incelenmesi üzerine dayanır. X ışını verileri ayrı ayrı parçacıklar içinde bulunan her bir elementin yüzdesini elde etmek üzere işlenir.

Elementel ve morfolojik veriler daha sonra veri analizi için birleştirilir. Gelen elektron demetinin incelenen örnek yüzeyi ile yapmış olduğu diğer bir etkileşme ise karakteristik X ışınlarının çıktığı durumdur.

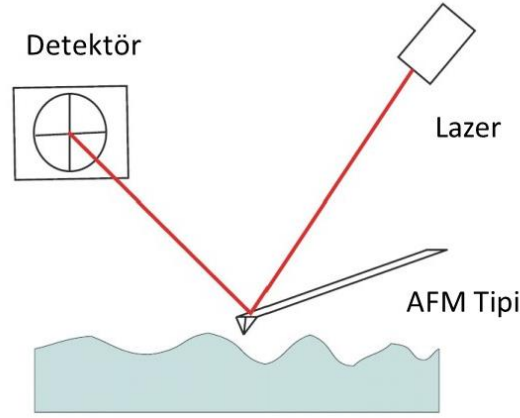
Örneğe çarpan elektron, örnekteki atomun iç yörüngesinden bir elektron koparır ve bir üst yörüngedeki elektron bu iç seviyeye geçerek ortama bir X ışını yayar. Ortaya çıkan ve malzemenin kendi özelliklerine bağlı karakteristik özellik gösteren bu X ışını dedekte edilerek, incelenen numunenin elementel yapısı hakkında bilgi edinilmesini sağlar.

EDS çoğu kez kimyasal bileşimin belirlenmesi ve morfolojik yüzeylerin haritalanması için de kullanılır. SEM' de elde edilen görüntü üzerinde elemental bir haritalandırma yapılarak, SEM yönteminin başarı oranını artırmak ve kullanımını kolaylaştırmak için kullanılabilir.

2.4.4. Atomik kuvvet mikroskobu

Atomik kuvvet mikroskobu çok ince uçlu bir "tip" ile numune yüzeyi arasında manyetik, elektrostatik ve atomlar arası etkileşimlere bağlı olarak numunenin yüzey görüntüsünün çıkarılması olarak tanımlanabilir. AFM sistemi Şekil 2.15' de gösterilmiştir.

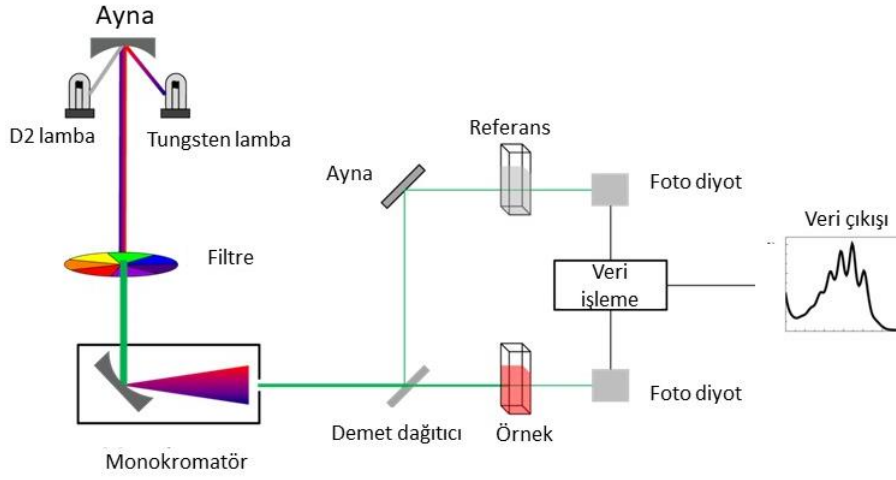
AFM sisteminde yüzey görüntüsünü oluşturmak için gerekli şartlar; tipin yüzey üzerinde hareket ederken denge durumundan ne kadar saptığını belirlemek, piezoelektrik aygıtlar kullanılarak taramak ve buradaki hareketleri bilgisayar ekranına yansıtacak bir görüntü oluşturmaktır. AFM tipleri genellikle silikon, silikon oksit ve silikon nitrat malzemelerinden yapılır (Jager M. ve van Noort, 2007).



Şekil 2.15. Atomik kuvvet mikroskobu sisteminin şeması (Kip.uni-heidelberg, 2018)

2.4.5. Ultraviyole-görünür ışık absorpsiyon spektrofotometrisi

Türkçeye ultraviyole veya görünür ışık absorpsiyon spektrofotometrisi olarak çevrilen bu yöntem en sık kullanılan spektrofotometre yöntemlerinden biridir. Ölçümü alınan numune tarafından emilen ultraviyole veya görünür ışın miktarının ölçülmesini sağlar. Ultraviyole ve görünür bölgede numuneye gönderilen ve numunden geçen iki ışın demetinin yoğunluğunun oranını ölçen enstrümanlar UV-Vis spektrofotometreler olarak adlandırılır (Li ve Chen, 2012). Işığın şiddetinin azalması absorpsiyonun arttığını gösterir. Gönderilen ışık demeti öncelikle prizmadan geçirilerek dalga boylarına ayrılır. Her bir monokromatik ışın bir ayna ile eşit iki parçaya ayrılır. Bu demetlerden biri sadece numuneyi içeren UV geçirgen bir kütetten geçirilir. Diğer ise eşdeğer kütette bulunan referans altlıktan geçirilir. Burada amaç sadece numuneden gelen soğurmaya belirlemektir. Kör diye adlandırılan ve sadece referans altlık içeren kütetten geçen ışık şiddetine I_0 numunenin olduğu kütetten geçen ışık şiddeti ise I olarak adlandırılır. Her ikisinde elektronik detektörlerce okunarak değerlendirilir. Bu işlem hem UV (200-400 nm) hem de görünür bölge (400-800 nm) monokromatografik ışınları için taranır. Örnek içeren kuvette, köre göre ekstra bir absorpsiyon gözlenmeyen dalga boylarında, $I = I_0$ olur ve fark sıfırdır. Bu durumda cihazdan herhangi bir tepki gözlenmez. Şekil 2.16' da ultraviyole görünür ışık absorpsiyon sistemi gösterilmiştir.



Şekil 2.16. UV-Vis spektrofotometrisi çalışma prensibi (Readingrat, 2018)

Eğer numune herhangi bir dalga boyunda ışın soğurmaya başlarsa I ve I_0 arasında farklılık ortaya çıkar. Bu farklılardan dalga boyuna karşı ışın şiddeti grafiği elde edilir.

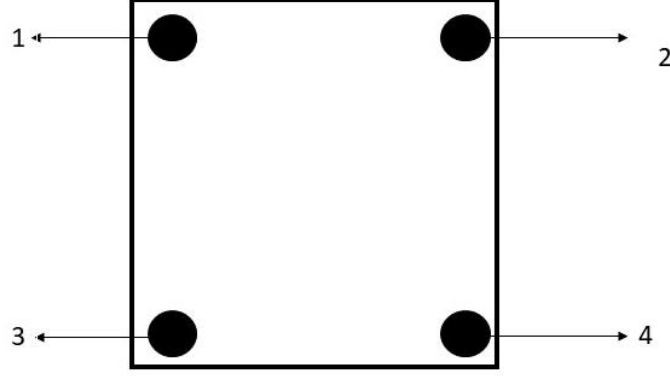
I ve I_0 arasındaki fark; kullanılan lamba, cihaz ya da cihaza bağlı başka etkilerden dolayı değişiklik gösterebileceğinden, yüzde geçirgenlik ya da yüzde absorpsiyon kullanmak mantıklı olur. Böylece diğer etkenlerin ölçüm üzerine olan etkisi önlenmiş olur.

2.4.6. Elektriksel karakterizasyon

Direnç, yarıiletken malzemeler için en önemli elektriksel özelliklerden biridir. Farklı yarıiletken aygıtlarda kullanılan yarıiletken, yalıtkan, iletken malzemelerin istenilen düzeyde dirence sahip olmaları, elektronik aygıt yapımında büyük önem arz etmektedir. Direnç ölçümünde van der Pauw metodu yaygın olarak kullanılmaktadır.

Van der Pauw metodunda numunenin 4 köşesine mümkün olduğunca simetrik şekilde kontaklar yerleştirilir (Şekil 2.17). 4 kontak üzerinden önce 3 ve 4 arasındaki gerilim farkı 1 ve 2 arasında ölçülen akıma bölünerek, daha sonra 4 ve 1 üzerindeki gerilim farkı 2 ile 3 arasında ölçülen akıma bölünerek direnç

hesaplaması yapılır. Böylece istatistiksel olarak film yüzeyi tamamen homojen olmasa dahi bütün yüzeydeki ortalama direnç hakkında bilgi edinilir (Deen ve Pascal 2006).

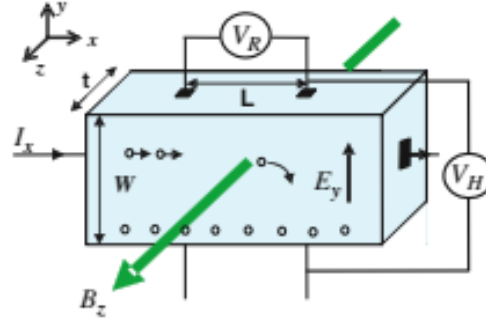


Şekil 2.17. Van der Pauw metodunda kontakların yerleşimi

Hall etkisi yöntemi; üretilen yarıiletken malzemenin p veya n tipi özellik gösterdiği, taşıyıcı yoğunluğu ve yarıiletken içerisindeki taşıyıcı hareketliliğinin (mobility) ne düzeyde olduğu hakkında bilgi edinmek için kullanılan bir elektriksel karakterizasyon yöntemidir.

Manyetik alan içerisine bırakılan bir yarıiletken malzemenin üzerinden akım geçirilirse manyetik alan ve akım yönüne dik bir Lorentz Kuvveti oluşur. Bu kuvvet doğrultusunun tersine taşıyıcıların toplanması sağlanır ve malzemenin hangi tip yarıiletken malzeme özelliği gösterdiği tespit edilir.

Bunun dışında bu yöntem hall saçılma faktörünün hesaplanması ile matematiksel olarak taşıyıcı konsantrasyonu ve taşıyıcı hareketliliği elde edilir. Şekil 2.18' de Hall etkisi sisteminin şeması gösterilmektedir.



Şekil 2.18. Hall etkisi sisteminin şeması (Deen ve Pascal, 2006)

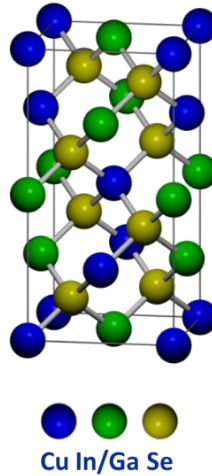
2.5. CIGS Soğurucu Malzemesi

Bakır (Cu), indiyum (In), selenyum (Se) elementlerinin üçlü bileşiği olan CuInSe_2 (CIS) ve bu yapıya galyum (Ga) elementi eklenerek oluşturulan $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ (CIGS) dördümlü bileşiği; uygun yasak band aralığına sahip olmaları, farklı tip alttaşlar üzerine kaplanabiliyor olmaları ve yüksek absorpsiyon özelliklerinden dolayı güneş hücresi çalışmalarında çokça araştırılan ve geliştirilmeye açık I-III-VI₂ yarıiletken malzemelerdendir (Kang vd., 2006). CIS yapısına Ga eklenerek CIGS malzemesi oluşturulabildiği gibi CIGS yapısında Ga ve In yerine çinko (Zn) ve tellür (Te) kullanılarak CuZnTeS_2 (CZTS) (Suryawanshi vd., 2013), bakır, çinko, kalay, selenyumun biraraya getirilmesiyle $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ gibi farklı yarıiletken malzemeler de üretilebilmektedir (Daranfed vd., 2012). CIGS yapısına sülfür (S) ve tellür (Te) eklenerek CIGSeS ve CIGSTe gibi beşli bileşikler de meydana getirilmektedir (Atasoy vd., 2015).

CIGS için Ga/Ga+In oranında yapılan oynamalar ile yasak band aralığı değiştirilebilir. Böylece güneş hücresinin kullanılacağı bölgeye göre elektro manyetik spektrumdan istenilen dalga boyuna sahip fotonları soğurma özelliği kazandırılmaktadır. CIGS yapısı oluşturulurken her bir malzeme için atomik oranlar; Cu:1, In+Ga:1 ve Se:2 olacak şekilde üretilir. CIS yapısına Ga elementi eklenerek oluşturulan $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ yapısının içeriğindeki Ga/(In+Ga) oranı $x = 0$ ila $x = 1$ arasında değiştirilerek yasak band aralığı 1,02 - 1,68 eV değerleri arasında değiştirilebilmektedir (Sheu vd., 2016). CIGS kompozisyonlarında farklı yasak band aralığı elde edilebildiği gibi, yapılan çalışmalarda yüksek sıcaklıklarda

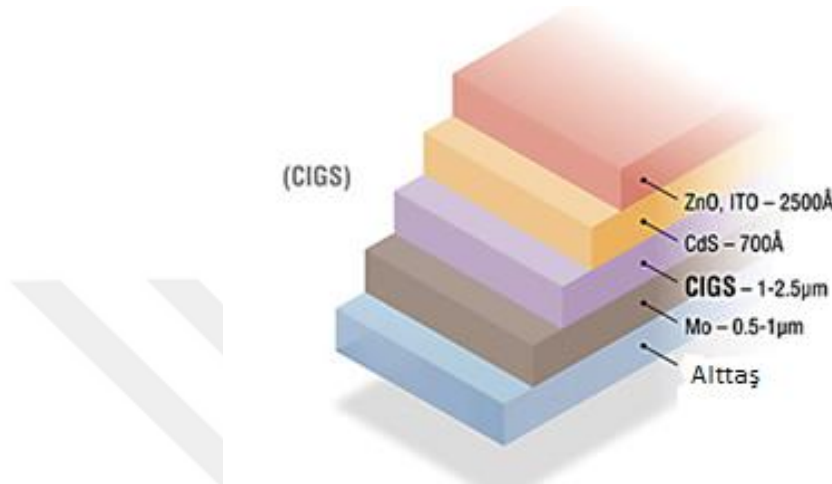
CIGS yapısının CIS yapısından daha kararlı olduğu da görülmüştür. CIS, CIGS, CZTS gibi soğurucu malzemeler doğrudan yasak band aralığına sahip yarıiletken malzemelerdir (Suryawanshi vd., 2013). Katkılamanlarına veya içeriklerinde bulunan malzemelerin atomik oranlarına göre p veya n tipi yarıiletken malzeme haline getirilebilirler. Elektron ilgileri güneş hücrelerinde farklı katmanlar olarak kullanılan CdS, CdZnS, ITO gibi malzemelerle uyumludur. Bu özellikleri heteroeklem yapılarında kullanılabilmelerini sağlamaktadır (Rau vd., 1999). CdS ve CdZnS malzemeleri ile kristal örgüleri oldukça uyumlu olduğu için pn eklem hale getirildiklerinde arayüz kusur yoğunluğu istatistiksel olarak minimum seviyede kalmaktadır. Ayrıca farklı üretim teknikleri ile farklı alttaş üzerine ve geniş alanlara kaplanabilirler (Ishizuka vd., 2005).

CIGS malzemesi, tetragonal kalkopirit kristal yapısındadır (Long vd., 2009). CIGS malzemesinin tetragonal kalkopirit kristal yapısı Şekil 2.19' da gösterilmiştir. CIGS malzemesi tek kristal yapıda üretildiğinde yüksek güneş enerjisi çevrimi verimine sahip olan bir malzeme olmasına rağmen tek kristal üretimin maliyeti yüksek olduğu için alternatif olarak ince film formunda üretme yöntemleri geliştirilmiştir.



Şekil 2.19. CIGS malzemesinin tetragonal kalkopirit kristal yapısı (Pveducation, 2018)

CIGS dörtlü bileŖiđi ile üretilen gneŖ hücrelerinde bugüne kadar en yüksek verim %22,6 seviyesinde kayıt edilmiŖtir (Jackson vd., 2016). Fakat ticari olarak üretilen CIGS gneŖ hücreleri genellikle %13-15 verim aralığında kalmaktadır (Mansfield vd., 2016). CIGS gneŖ hücrelerine ait örnek katman yapısı Ŗekil 2.20' de gsterilmiŖtir.



Ŗekil 2.20. CIGS gneŖ hücresinin katman yapısı (NREL, 2017)

CIS ve CIGS soğurucu malzemeleri; saçtırma, termal buharlaŖtırma, ultrasonik sprey proliz, kimyasal buhar biriktirme gibi farklı ince film kaplama yöntemleriyle retilenmektedir.

Katerski ve arkadaŖları 2008 yılında yaptıkları alıŖmalarında (Katerski vd., 2008) sprey proliz sistemiyle CuInSe₂ ince film üretimi yapmıŖlardır. 2010 yılında yapılan alıŖmada ise Lee ve arkadaŖları kimyasal sprey kaplama yöntemiyle CIS ince filmler retmiŖlerdir (Lee vd., 2011). BaŖka bir alıŖmada Long ve arkadaŖları elektro-kaplama yöntemiyle CIS yapısını oluŖturmuŖlardır (Long vd., 2009). Repins ve arkadaŖları ise aynı anda termal buharlaŖtırma yöntemiyle CIGS ince filmleri (Repins vd., 2008) ve Piekoszewski ve arkadaŖları da RF-saçtırma yöntemiyle CIS ince filmler elde etmiŖlerdir (Piekoszewski, 1980). Kimyasal buhar biriktirme yöntemiyle Jones ve arkadaŖları CIS yapısını oluŖturmaya baŖarmıŖlardır (Jones vd., 1994).

CIS veya CIGS yapısı farklı yöntemlerle elde edilebildiği gibi bu yöntemlerden her biri için farklı stratejiler geliştirilerek birbirine üstünlükleri incelenmektedir. Örneğin CIGS yapısı için termal buharlaştırma yönteminde tek evrede üretim, iki evrede üretim ve üç evrede üretim gibi farklı üretim stratejileri geliştirilmiştir.



3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Alttaş Temizleme İşlemi

Bu alışmada CIGS ince filmler cam alttaşlar üzerine biriktirilmiştir. Farklı karakterizasyon sistemlerinde rahat incelenebilmesi için 2 mm kalınlığındaki camlar $2 \times 2 \text{ cm}^2$ ve $1 \times 1 \text{ cm}^2$ boyutlarında kesilmiştir. Alttaşların üzerinde olabilecek organik ve inorganik yapıların, üretilecek filmin yapısına etki etmemesi ve üretim daha başarılı olabilmesi için kesilen camlar sırasıyla aşağıdaki işlemlerden geçirilerek temizlenmiştir. Temizleme prosedürü Şekil 3.1' de gösterilmiştir.

- Kesilen alttaşlar istenmeyen kirlilikleri gidermek için sabun zltisi ve saf su karışımı içinde yıkandı.
- Alttaşlar üzerinde deterjan zltisinden kaynaklanan kirlilikleri gidermek için saf su ile tekrar durulandı.
- Cam alttaşlar, saf su içinde ultrasonik temizleyici içerisinde $40 \text{ }^\circ\text{C}$ ' de 20 dakika bekletildi ve istenmeyen organik yapılar camın her iki yüzeyinden tamamen temizlendi.
- Bu işlem aynı sıcaklıkta ve sürede önce etanol daha sonra aseton zltisi ile tekrarlandı.
- Cam önce etanol ile durulanıp, azot gazı ile kurutuldu.



Şekil 3.1. Cam temizleme işlemi

3.2. CIGS İnce Filmlerin Üretilmesi

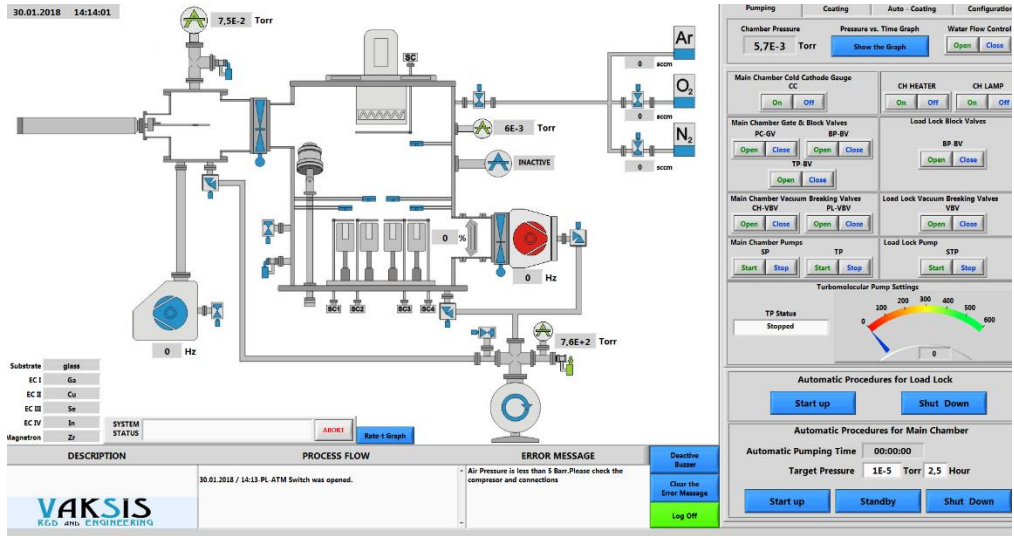
CIGS ince filminin üretim aşamasında farklı parametrelerde iki üretim yapılmış ve bu üretimler R-1 ve R-2 şeklinde isimlendirilmiştir. İki üretim için de Cu (%99,999 Kurt J. Lesker Company, ABD), In (%99,99 Kurt J. Lesker Company, ABD), Ga (%99,999 Alfa Aesar,) ve Se (%99,999 Kurt J. Lesker Company, ABD) malzemeleri kullanılmıştır.

R-1 ve R-2 üretimleri için Cu, In, Ga, Se malzemeleri VAKSİS Midas 4T1M sistemindeki (Şekil 3.2) efüzyon fırınlarının içerisine yerleştirilmiştir.



Şekil 3.2. Üretimlerin yapıldığı VAKSİS Midas 4T1M PVD sistemi

Her iki üretim esnasında efüzyon fırınlarının sıcaklıkları, malzemelerin buharlaşma miktarları, alttaş sıcaklıkları Şekil 3.3' de verilen sistem ara yüzü aracılığıyla takip edilmiştir.



Şekil 3.3. VAKSIS Midas 4T1M PVD sisteminin kullanıcı arayüzü

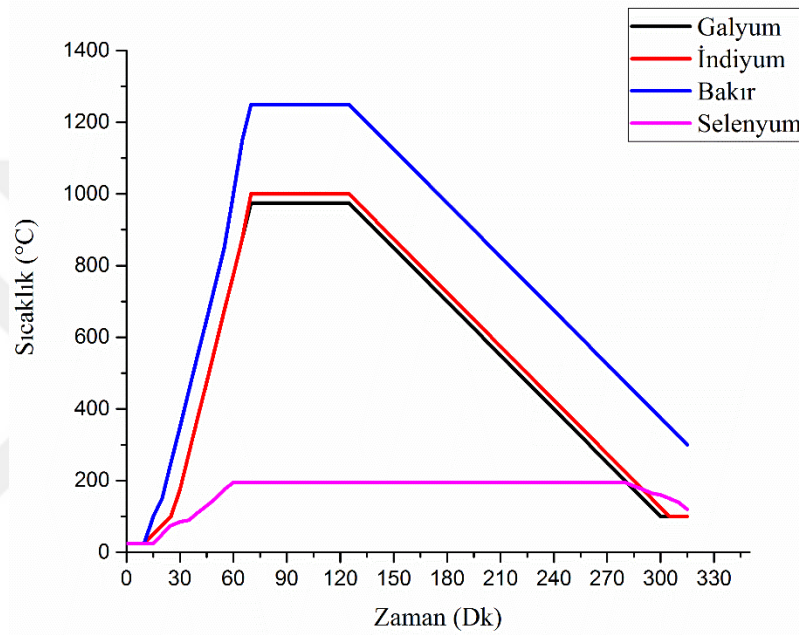
Efüzyon fırınları ısıtılmaya başlandığında hazne vakumunun bozulduğu görülmüş, bu bozulmanın vakum hazne çeperlerine temas eden havada bulunan nemin yüzeyde yoğunlaşarak birikmesi ve artan sıcaklık sonucu su buharına dönüşmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. Alttaş ısıtıcının sıcaklığı yükseltildiğinde de benzer bir durum görülmüştür.

3.2.1. R-1 üretiminde kullanılan parametreler

R-1 üretiminde Cu, In, Ga ve Se malzemeleri aynı anda buharlaştırılarak cam alttaşlar üzerine kaplanmış ve ardından selenizasyon işlemi ile devam edilmiştir. Bunun için bütün malzemeler buharlaşma sıcaklıklarına kadar kademeli olarak ısıtılmış, alttaş sıcaklığı da kademeli olarak 400 °C' ye yükseltilmiştir. Bu ısıtma işlemi sırasında $4,6 \times 10^{-7}$ torr' a kadar düşürülen basıncın, $1,9 \times 10^{-5}$ torr' a kadar yükseldiği görülmüştür. Alttaş sıcaklığı 400 °C' ye ve malzemeler vakum altındaki buharlaşma sıcaklıklarına ulaştığında, efüzyon fırınları üzerindeki kapaklar aynı anda açılmış, 60 dakika boyunca buharlaşma hızları da kontrol edilerek kaplama işlemine devam edilmiştir. Bu sürenin hemen sonunda bakır, indiyum ve galyumun bulunduğu fırınların kapakları kapatılmış ve sadece selenyum buharlaştırmaya 50 dakika boyunca devam edilmiştir. Bu işlem esnasında diğer malzemelerin sıcaklıkları kademeli olarak düşürülmüş ve bu işlemin de bitmesi ile selenyum kaynağı da kademeli olarak soğutulmuştur.

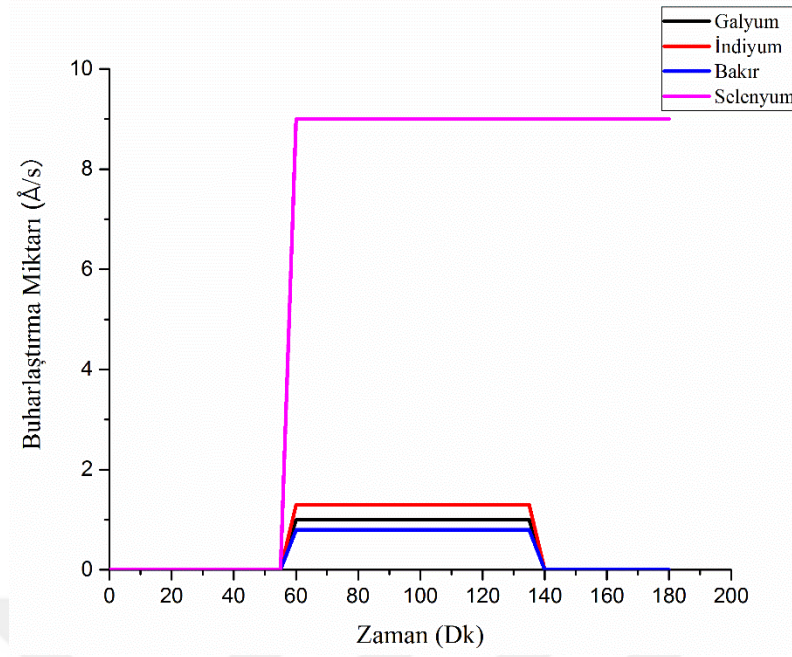
R-1 üretimi için kaplama işlemi boyunca malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının zamanla sıcaklık değişimini gösteren grafik Şekil 3.4' de verilmiştir.

Altaş sıcaklığı üretim süresi boyunca 400 °C'de sabit tutulmuştur. Selenyum gönderme işleminin de bitmesi ile beraber altaş sıcaklığı da kademeli olarak düşürülmüş ve üretim süresi boyunca vakum değerleri $1,5 \times 10^{-5}$ ile $9,8 \times 10^{-6}$ torr arasında değişmiştir.



Şekil 3.4. R-1 Üretiminde malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının zamanla değişen sıcaklık grafiği

Malzemeleri buharlaşmaya başlaması ile beraber üretim süresi boyunca buharlaşma miktarları her bir malzeme için kontrol edilmiş ve R-1 üretimi için malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimini gösteren grafik Şekil 3.5' de verilmiştir.



Şekil 3.5. R-1 üretimi için malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimini gösteren grafik

R-1 üretiminde cam alttaşlar üzerine üretilen filmlerden herhangi bir işleme tabi tutulmayan filmler X grubu, vakum altında 400 ile 500 °C arasındaki sıcaklıklarda tavlama işlemine tabi tutulmuş filmler Y grubu, azot ortamında 500 °C' de selenyum parçacıklarıyla tavllanmış filmler Z grubu olarak adlandırılmıştır. Üretim sonrasında X, Y, Z gruplarındaki filmlerin SEM analizinden elde edilen görüntülerine bakılarak kaplamanın yüzey topoğrafyası incelenmiştir. XRD analizinden kristal yapılarının/fazlarının sıcaklıkla değişimleri araştırılmış, AFM analizi ile filmlerin yüzey pürüzlülükleri ve EDS element analizi ile yapı içerisindeki elementlerin oranları ve dağılımları belirlenmiştir. UV-Vis spektrofotometrisi ile R-1 Z grubu ve R-2 W grubu filmlerin yasak band aralıkları incelenmiş, van der Pauw ve Hall etkisi analizleri ile elektriksel karakterizasyonları yapılmıştır.

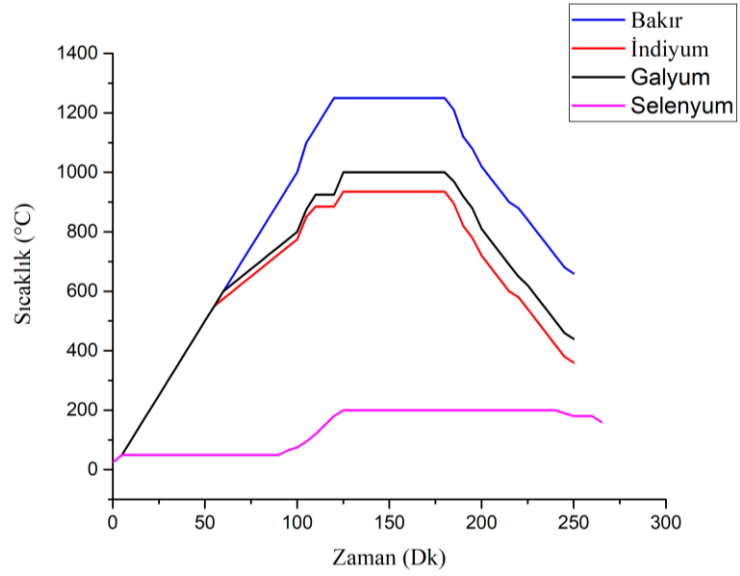
3.2.2. R-2 üretiminde kullanılan parametreler

İkinci üretimde kaplama işlemine başlamadan önce efüzyon fırınları kademeli olarak ısıtılmış ve ısıtma işlemi sırasında $4,6 \times 10^{-7}$ torr' a kadar düşürülen basıncın $1,5 \times 10^{-5}$ torr' a kadar yükseldiği görülmüştür. R-2 üretiminde de R-1

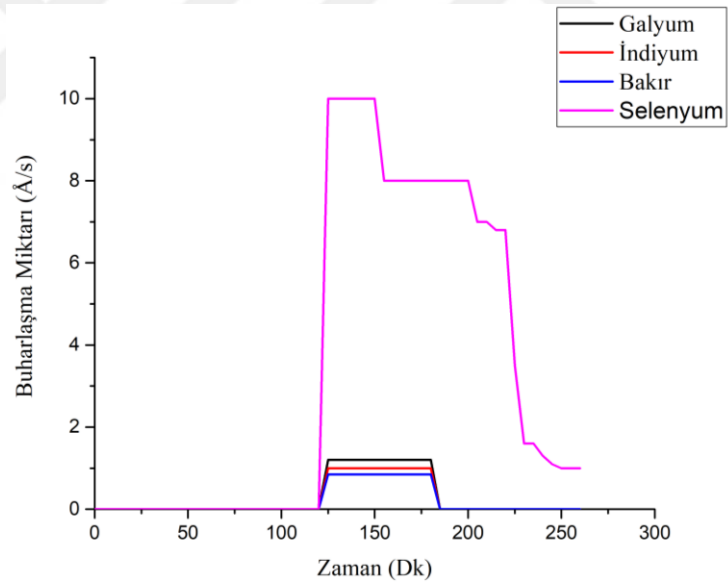
üretiminde olduğu gibi Cu, In, Ga ve Se malzemeleri 60 dakika boyunca aynı anda buharlaştırılarak cam alttaşlar üzerine kaplanmıştır. Kaplama işlemi bittikten sonra Cu, In, Ga malzemelerinin bulunduğu efüzyon fırınların kapakları kapatılmış ve selenyum gönderilmeye 50 dakika boyunca devam edilmiştir. Bunun için bütün malzemeler buharlaşma sıcaklıklarına kadar kademeli olarak ısıtılmıştır.

R-2 'de alttaş sıcaklığı da kademeli olarak 200 °C'ye yükseltilmiştir. Alttaş sıcaklığı 200 °C' ye ve malzemeler vakum altındaki buharlaşma sıcaklıklarına ulaştığında, efüzyon fırınları üzerindeki kapaklar aynı anda açılmış ve buharlaşma hızları kontrol edilerek kaplama işlemine başlanmıştır. Önceki üretimde yeteri kadar Ga elementinin yapıya girmediği göz önünde bulundurularak bu üretimde Ga buharlaşma miktarı yüksek tutulmuştur. 60' ıncı dakika sonunda bakır, indiyum ve galyumun bulunduğu efüzyon fırınlarının kapakları kapatılmış ve sadece selenyum buharlaştırmaya 50 dakika boyunca devam edilmiştir. R-2 için malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimini veren grafik Şekil 3.7' de verilmiştir. Selenyum gönderme işlemine geçildiğinde alttaş sıcaklığı 10 dakika içerisinde 500 °C' ye yükseltilmiştir. Selenyum göndermeye devam edilirken diğer efüzyon fırınları kademeli olarak soğutulmuş ve selenyum gönderme işleminin bitmesi ile selenyumun efüzyon fırını ve alttaş soğumaya bırakılmıştır.

R-2 üretimi için kaplama işlemi boyunca malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının zamanla sıcaklık değişimini gösteren grafik Şekil 3.6' da verilmiştir. Selenyum efüzyon fırınının 150 °C' de iken, alttaş sıcaklığının 180 °C olduğu görülmüştür. Filmin üzerinde bulunan fazla selenyumun yüzeyden uzaklaşması için alttaş sıcaklığı 220 °C 'ye yükseltip 5 dakika beklenmiştir. Daha sonra alttaş tekrar soğumaya bırakılmıştır.



Şekil 3.6. R-2 Üretiminde malzemelerin bulunduğu efüzyon fırınlarının zamanla değişen sıcaklık grafiği



Şekil 3.7. R-2 üretimi için malzemelerin buharlaşma miktarlarının zamanla değişimini gösteren grafik

R-2 ince filmlerin üretiminde cam alttaşlar üzerine üretilen filmlerden Q grubu filmler herhangi bir işleme tabi tutulmamış, W grubu filmler vakum ortamında 300, 400 ve 500 °C' lerde tavlánmıştır. Üretilen filmlerin XRD analizinden kristal yapılarının/fazlarının sıcaklıkla değişimleri, W grubu filmlerin SEM analizinden elde edilen görüntülerine bakılarak filmlerin yüzey topoğrafyası, AFM analizi ile

filmlerin yüzey pürüzlülükleri incelenmiştir. EDS element analizi ile yapı ierisindeki elementlerin oranları ve dağılımları belirlenmiştir. UV-Vis spektrofotometrisi ile filmlerin yasak band aralıkları hakkında bilgi edinilmeye alışılmıştır.



4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

R-1 üretiminde kaplanan X, Y, Z grubu filmler ve R-2 üretiminde kaplanan Q, W grubu filmler farklı karakterizasyon teknikleri kullanılarak araştırılmıştır. Her iki üretiminde elde edilen filmler X ışını kırınımı (BRUKER D8 Advance/XRD) sistemi, alan etkili taramalı elektron mikroskobu (FEI Quanta Feg 250/FE-SEM), atomik kuvvet mikroskobu (NanoMagnetics/ez-AFM) sistemleri ile yapısal/yüzeysel karakterizasyonu, enerji ayırım spektroskopisi (Bruker Edax/EDS) sistemi ile de elementel analizi yapılarak karakterize edilmiştir. Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR spektrofotometre sistemi ile optik karakterizasyonu, Kethley 2400 sourcemeter, Kethley 2700 multimeter/data acquisition, LakeShore 335 sıcaklık kontrolcüsü ve Kepco marka güç kaynağı sistemleri ile elektriksel karakterizasyonları yapılmış ve Hall etkisi araştırılmıştır. Karakterizasyon sonuçları birbirleri ile karşılaştırılmış ve R-1 ile R-2 ince filmler için üretim parametrelerinin ve üretim sonrası işlemlerin yapısı nasıl etkilediği tartışılmıştır.

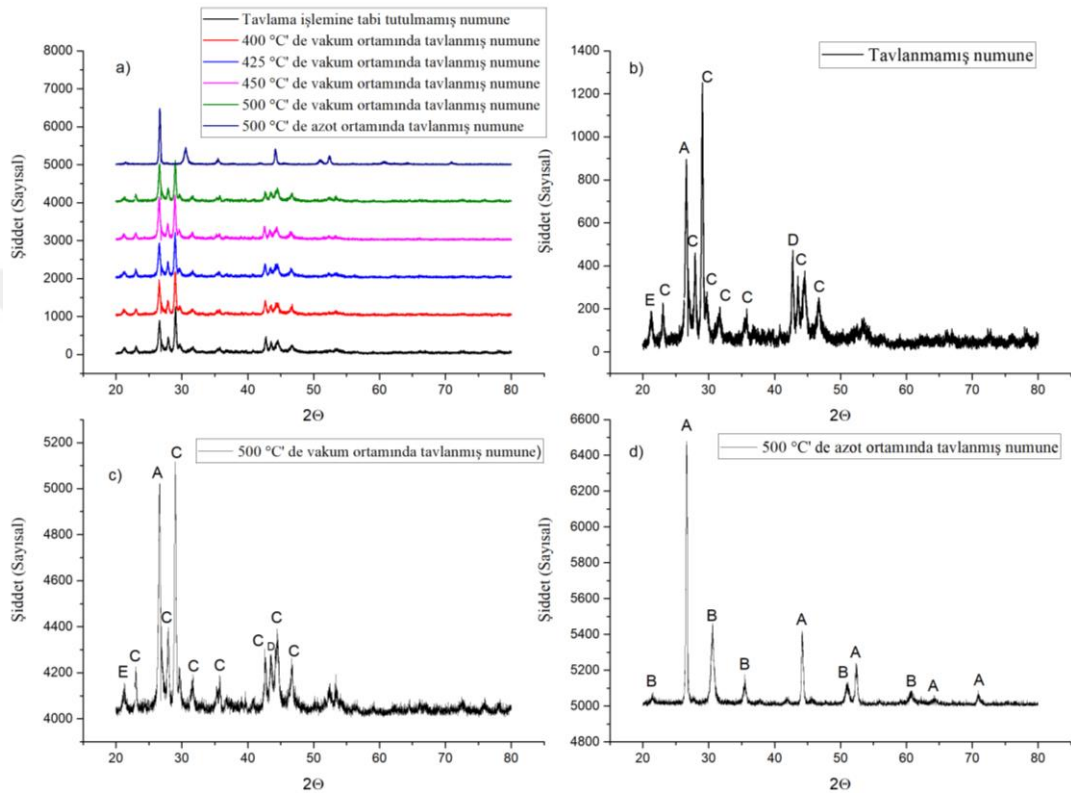
4.1. X-Işını Kırınımı (XRD) Sonuçları

Cam alttaşlar üzerine kaplanan filmler XRD sistemi ile incelenmiştir. R-1 ve R-2'ye ait bütün filmler için XRD ölçümü $20^\circ - 80^\circ$ (2θ) aralığında 3° geniş açısı ile GIXRD (Grazing Incidence X-Ray Diffraction) modunda yapılmıştır. Bu yöntem ile alttaştan gelen kırınım sinyali engellenerek sadece kaplanan ince filmin yüzeye yakın hacminden kırınım sinyali alınabilir. XRD sisteminde $CuK\alpha = 1,5406 \text{ \AA}$ dalga boylu X ışını kullanılmıştır. CIS malzemesi için sönüm katsayısı $\mu = 127,9 \text{ cm}^2/\text{gr}$ ve yoğunluğu $\rho = 5,66 \text{ gr/cm}^3$ tür (Çevik vd., 2006). Denklem 4.1' den I/I_0 oranı e için hesaplandığında; gelen X ışınının yol uzunluğu $L = 15783 \text{ nm}$ ve Denklem 4.2' den girişim derinliği $T = 416 \text{ nm}$ olarak hesaplanmıştır. Böylece CIS ince filmlerde yüzeyden 416 nm derinliğe kadar kırınım sinyali verisi alınmıştır.

$$I_L = I_0 \times e^{-\mu\rho L} \quad (4.1)$$

$$T = 0,5 \times L \sin\theta \quad (4.2)$$

Şekil 4.1' de R-1 üretiminin X, Y, Z grubu filmlerinin XRD grafikleri verilmiştir. Üretim sonrası tavlamanın yapıya etkisini göstermek için Y ve Z grubu filmlerin grafikleri ayrıca Şekil 4.1' e eklenmiştir. Verilen XRD grafiklerinde oluşan fazlar farklı harfler ile kodlanmış ve her harfin karşılık geldiği fazlar Çizelge 4.1' de verilmiştir.

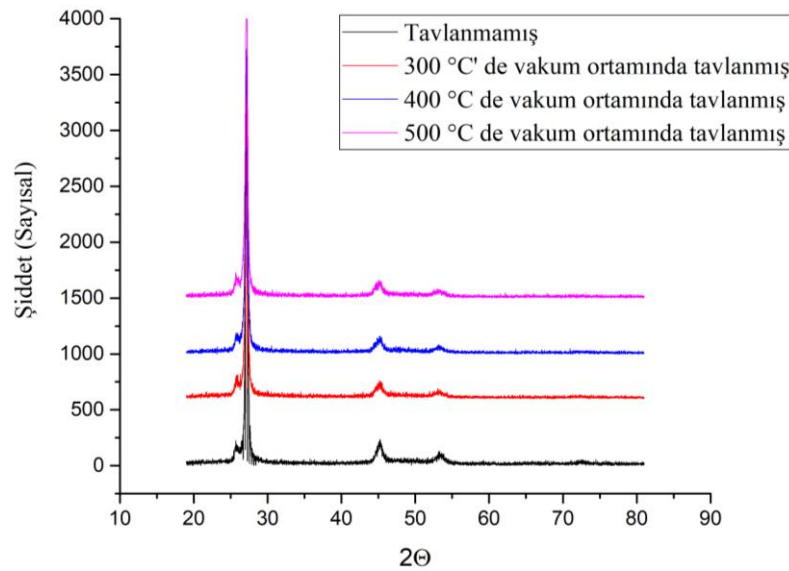


Şekil 4.1. a) Bütün filmlerin b) Tavlama işlemine tabi tutulmamış filmlerin c) 500 °C de vakum altında tavllanmış filmlerin d) 500 °C azot ortamında selenizasyon işlemi yapılmış filmlerin XRD grafiği

Çizelge 4.1. Şekil 4.1.'de verilen XRD grafiklerinde kullanılan harflere karşılık gelen fazlar

HARF	Faz
A	CuInSe ₂ (PDF-01-070-3356)
B	In ₂ O ₃ (PDF-00-06-0416)
C	In ₄ Se ₃ (PDF-01-071-0521)
D	Cu ₃ Ga (PDF-00-04411-19)
E	Se (PDF-03-065-1290)

R-1' de üretimden sonra X grubu filmlerde birden fazla kristal fazın oluştuğu görülmüştür. Kristal yapının tavlama ve tavlamanın yapıldığı ortam ile değişimini incelemek için X gurubu filmler vakum ortamında 400, 425, 450 ve 500 °C sıcaklıklarda 30' ar dakika süre ile tavlannmıştır. Elde edilen XRD sonucunda Y gurubu filmlerden sadece 500 °C sıcaklıkta vakum ortamında yapılan tavlamada D ve C pik şiddetlerinin azaldığı ve A pikinin şiddetinin bir miktar arttığı görülmüştür. Z grubu filmlerde kristal fazların değiştiği ve A fazının pik şiddetinin artarak en baskın pik halini aldığı görülmektedir. Bununla beraber kullanılan azot gazının (3N 99,9% Azot) tavlama yapılan ortamdaki oksijen miktarını yeteri kadar düşürememesi nedeniyle baskın faz olan A fazının yanında B fazının da oluştuğu tespit edilmiştir. Bütün R-1 gruplarında varolan CIS fazının maksimum kristal boyutları Debye Scherrer metodu ile; X grubu için 26,9 nm, Y grubu için 30,2 nm, Z grubu için 40,3 nm olarak hesaplanmıştır. R-2 üretimi ince filmlerden Q ve W grubu filmlere ait XRD grafikleri Şekil 4.2' de gösterilmektedir. R-2 üretimi sonucu elde edilen bütün ince filmlerde sadece $\text{Cu}(\text{In}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})\text{Se}_2$ (PDF 01-079-7082) fazı görülmektedir.



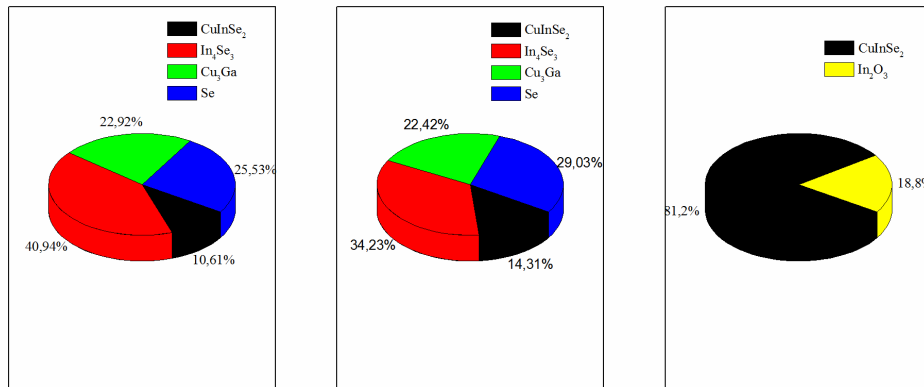
Şekil 4.2. R-2 üretimi ince filmlere ait XRD grafiği

R-2 W grubu filmlerde 300 °C ve 400 °C' de yapılan tavlama sonucunda kristal yapıda bariz bir farklılık görülmemiştir. 500 °C' de yapılan tavlamada ise kristalleşme artmış ve film üzerindeki kristal yapı CIGS' in farklı fazlarından tek

faza doğru geçmeye başlamıştır. R-1' in azot ortamında oksitlenmesinden dolayı R-2 ince filmler azot ortamında tavlama işlemine tabi tutulmamış sadece vakum ortamında tavlammıştır. R-1 grupları için hesaplanan maksimum kristal boyutları Q grubu için 26,2 nm iken W grubu için 27,9 nm' dir.

R-1 ve R-2 sonucu elde edilen ince filmlerin XRD analizleri sonucunda üretim parametrelerinin kristal yapıya etki ettiği açıkça görülmektedir. Üretim esnasında alttaş sıcaklığının 400 °C' de sabit olduğu R-1' de CIGS malzemesi yerine yine güneş hücrelerinde soğurucu katman olarak kullanılan CIS malzemesi oluşmuştur.

R-1 ince filmlerde X, Y, Z grubu filmlere yapılan yarı kuantativ analiz sonuçları Şekil 4.3' de gösterilmiştir.



Şekil 4.3. a) R-1 X, b) R-1 Y ve c) R-1 Z grubuna ait filmlerde bulunan kristal fazların yüzdellik oranlar

Bu analizden elde edilen Cu, In, Ga, Se malzemelerinin birbirlerine göre atomik oranları Çizelge 4.2' de verilmiştir.

Çizelge 4.2. R-1 için yarı kuantativ analiz sonuçları

Element	X Grubuna Ait Atomik Oranlar	Y Grubuna Ait Atomik Oranlar	XZGrubuna Ait Atomik Oranlar
Bakır	18,80	20,30	23,05
İndiyum	30,70	23,00	31,38
Galyum	6,10	5,60	0,00
Selenyum	44,40	50,60	45,55

R-2 ince film üretimdeki numuneler için yapılan yarı kuantatif analiz sonuçları Çizelge 4.3' de verilmiştir.

Çizelge 4.3. R-2 için yarı kuantatif analiz sonuçları

Element	Atomik Oranlar (%)
Bakır	20,30
İndiyum	18,30
Galyum	11,10
Selenyum	50,30

GIXRD yöntemi ile yüzeyden 416 nm derinliğe kadar alınan verilerde, R-1 ince film Z gurubu numunelerde Ga elementine ait pike rastlanmamıştır. Bunun sebebinin tavlama sıcaklığının ve selenizasyonun etkisi ile Ga malzemesinin yüzeyden 416 nm' den daha derinde topaklanması olduğu düşünülmektedir. Üretim esnasında uygulanan sıcaklığa bağlı olarak Ga elementinin yapıdan koparak topaklanma özelliği gösterdiği daha önce yapılan çalışmalar ile rapor edilmiştir (Jusserand ve Mollot, 1992; Kaleli vd., 2017).

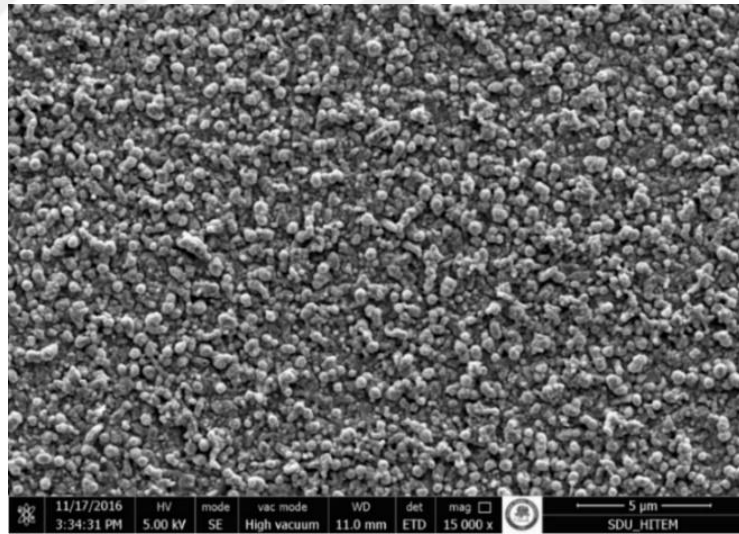
R-2 ince film numunelerinde ise In oranının yüzeye doğru arttığı ve bu sebeple malzemelerin birbirlerine göre atomik oranlarının değiştiği görülmektedir. İndiyumun da galyum gibi topaklanma özelliği gösterdiği yapılan çalışmalar sonucu ortaya koyulmuştur (Ludwig vd., 2010). R-1 ve R-2 ince film üretim numunelerinin EDS ve yarı kuantatif analiz sonuçlarının farklılıkları ve bu farklılıkların sebepleri sonuç kısmında ayrıca verilmiştir.

Alttaş sıcaklığının 200 °C olduğu R-2' de ise bütün malzemeler CIGS fazını oluşturacak şekilde bir araya gelmiştir. Selenizasyonun kristal yapı üzerinde olumlu etkilerinin olduğu farklı çalışmaların sonuçlarından bilinmektedir. Bu çalışmada üretim esnasında düşük olan alttaş sıcaklığının selenizasyon sırasında yükseltilmesi kristal yapıyı iyileştirmiştir. Üretim sonrası R-2 filmlere uygulanan tavlama ile kristal boyutlarının arttığı da tespit edilmiştir.

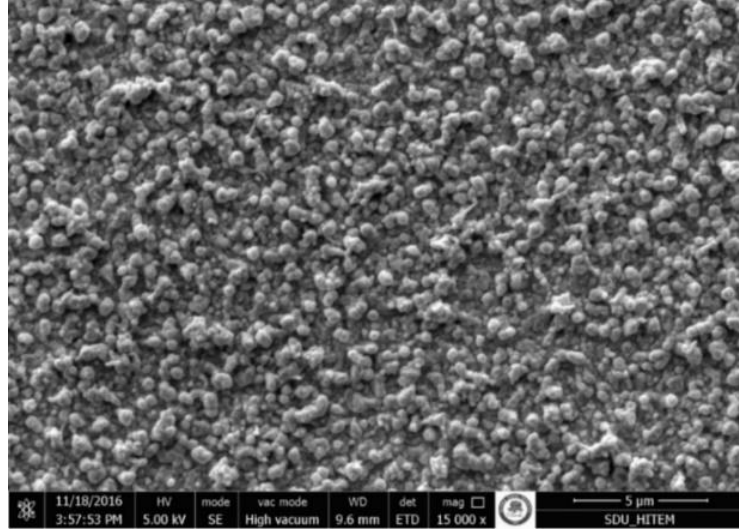
R-1 ince filmlerde CIS yapısının baskın hale gelmesi ancak azot ortamında selenyum parçacıklarıyla yapılan tavlama sonucu mümkün olmuştur. Bu tavlama işlemi sırasında ortamdaki oksijen yapıya karışmış ve istenilmeyen In_2O_3 fazı da meydana gelmiştir. R-2 ince filmlerde üretim sonrası CIGS yapısının elde edilmesi ve vakum ortamında tavlama ile kristal boyutunun artması ile azot ortamında selenizasyona gerek kalmamıştır. Böylece film yapısında oluşabilecek oksitlenmenin önüne geçilmiştir.

4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) ve Enerji Dağılım Spektroskopisi (EDS) Sonuçları

R-1 ince filmlerden 15000 kere büyütülerek alınan X, Y, Z gruplarına ait SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.4, 4.5, 4.6' da verilmiştir. Üretim sonrası herhangi işleme tabi tutulmamış filmlerin yüzeyindeki kümelenmeler açıkça görülmektedir. X grubu ile Y grubu filmlerin SEM görüntüleri oldukça benzerdir.

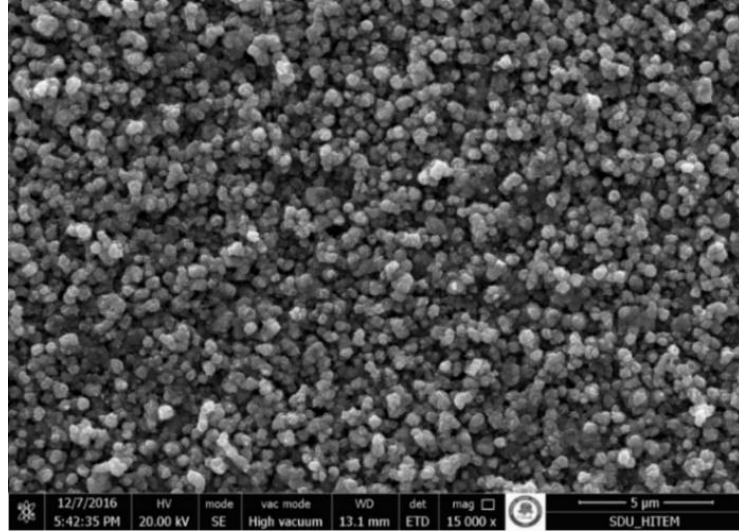


Şekil 4.4. R-1 X grubu filmlerin SEM görüntüsü



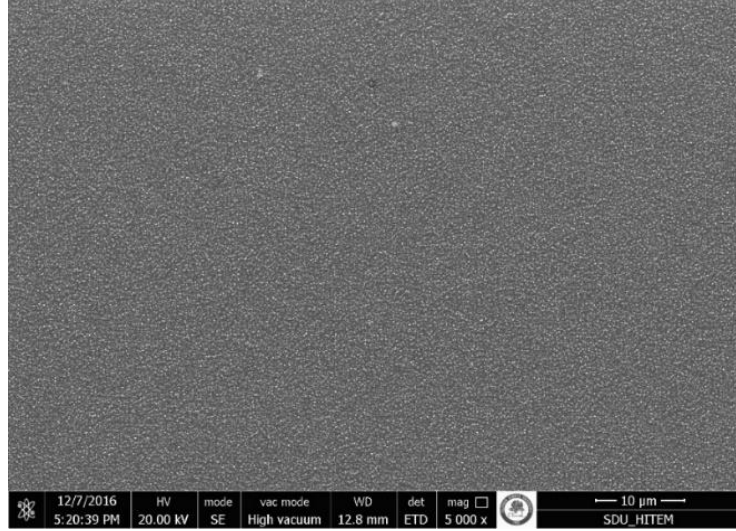
Şekil 4.5. R-1 Y grubu filmlerin SEM görüntüsü

Z grubu filmlerde, X ve Y grubu filmlerin SEM görüntülerine ek olarak kümelenmelerin daha belirgin hale geldiği ve derinlemesine de geliştiği görülmektedir. XRD verilerinde ortaya çıkan selenizasyon ile kristalleşmenin artması SEM görüntülerinde kendini kümelenmelerin değişimi ile göstermiştir.



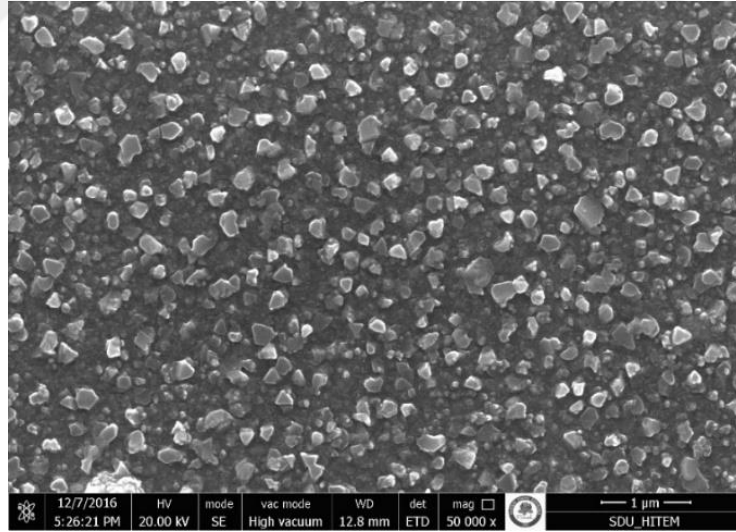
Şekil 4.6. R-1 Z grubu filmlerin SEM görüntüsü

R-2 W grubu ince filmlerde ise SEM görüntüleri farklı büyütmelerde alınmıştır. R-2 W grubu ince filmlerden 5000, 50000, 100000 kere büyütülerek alınan SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.7, 4.8, 4.9' da verilmiştir. Şekil 4.7' den R-2 W grubu film yüzeyinin oldukça homojen olduğu görülmektedir.



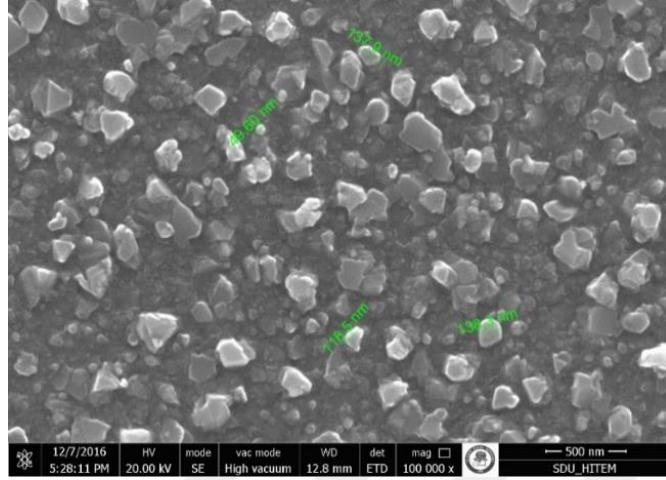
Şekil 4.7. R-2 W grubu ince filmlerin 5000 büyütmede SEM görüntüsü

50000 kere büyütülerek alınan görüntüde ise düzenli kümelenmelerin şekilleri daha net görülebilmektedir. Bu görüntülerde topaklanmaları oluşturan daha küçük yapılanmaların şekillerinin birbirine benzediği görülmektedir.



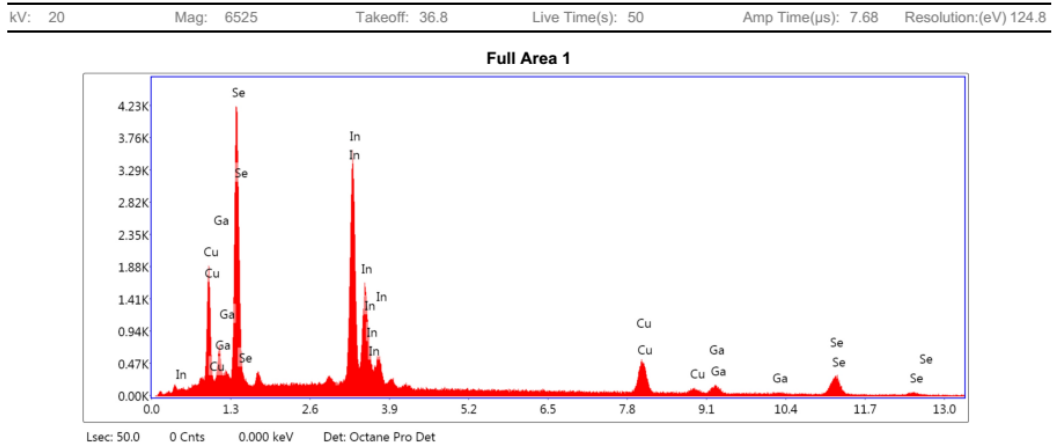
Şekil 4.8. R-2 W grubu ince filmlerden 50000 büyütmede alınan SEM görüntüsü

Şekil 4.9' da 100000 büyütmede alınan SEM görüntülerinde kümelenmelerin boyutları 50 nm ile 140 nm aralığında değiştiği gösterilmiştir.

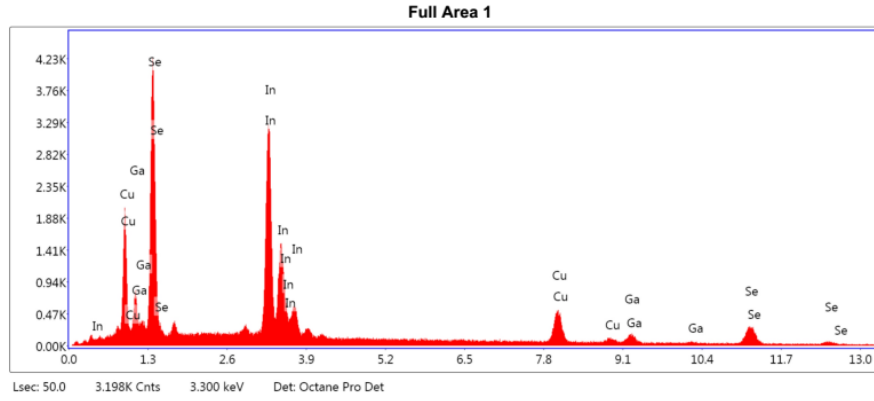


Şekil 4.9. R-2 W grubu ince filmlerden 100000 büyütmede alınan SEM görüntüsü

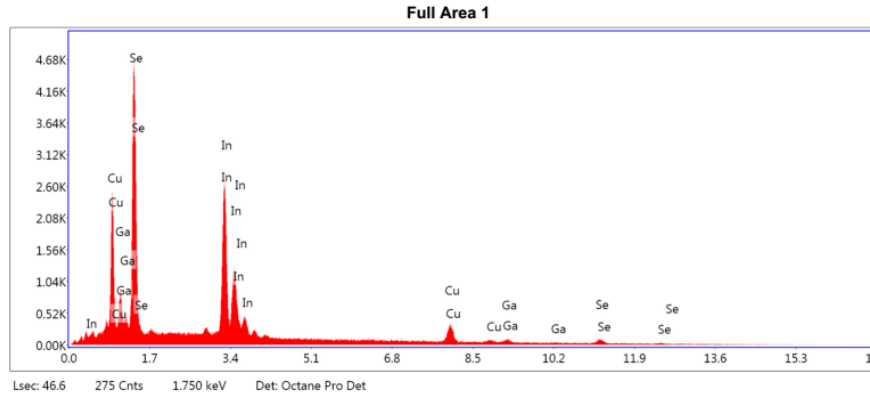
R-1 ince filmlerden X, Y, Z grubu numunelerin EDS ile elementel analizleri yapılmış ve sırasıyla Şekil 4.10, 4.11, 4.12' de verilmiştir. Her bir gruptaki Cu, In, G, Se malzemelerinin elementel analiz sonucu birbirlerine göre atomik oranları Çizelge 4.4' de gösterilmiştir.



Şekil 4.10. R-1 X grubu ince filmlerin elementel analizi



Şekil 4.11. R-1 Y grubu ince filmlerin elementel analizi



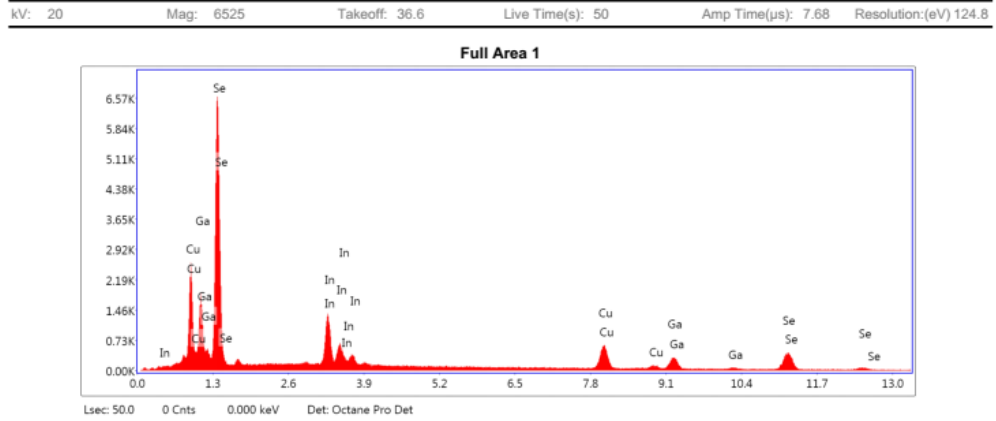
Şekil 4.12. R-1 Z grubu ince filmlerin elementel analizi

Çizelge 4.4. R-1 ince filmlerin elementel analiz sonucu elementlerin birbirlerine göre atomik oranları

Element	X Grubuna Ait Atomik Oran (%)	Y Grubuna Ait Atomik Oran (%)	Z Grubuna Ait Atomik Oran (%)
Bakır	19,24	19,05	14,30
İndiyum	31,75	31,48	32,31
Galyum	6,06	7,01	4,02
Selenyum	42,95	42,46	49,38

X ve Y grubu filmlerde atomik oranlar birbirlerine oldukça yakındır. Z grubu filmlerde üretim sonrası selenizasyonun bir sonucu olarak kristal fazlarda değişiklikler meydana gelmiş ve film içerisindeki toplam selenyum miktarı artmıştır. Selenyum oranının artması ile beraber elementlerin birbirlerine göre

oranları da değişiklik göstermiştir. R-2 ince filmlere ait elementel analiz sonucu Şekil 4.13’ de verilmiş ve çıkan sonuçlara göre elementlerin birbirine göre atomik oranları Çizelge 4.5’ de gösterilmiştir.



Şekil 4.13. R-2 W grubu ince filmlerin elementel analizi

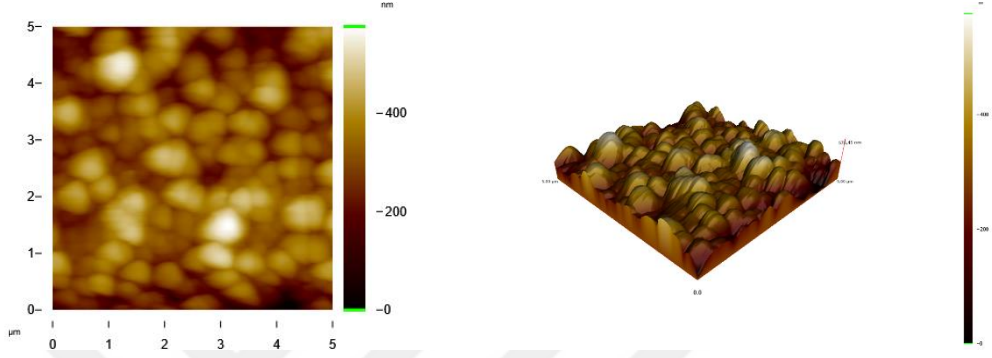
Çizelge 4.5. R-2 W grubu ince filmlerin elementel analiz sonucu elementlerin birbirlerine göre atomik oranları

Element	Atomik oran (%)
Bakır	18,68
İndiyum	10,44
Galyum	12,78
Selenyum	58,10

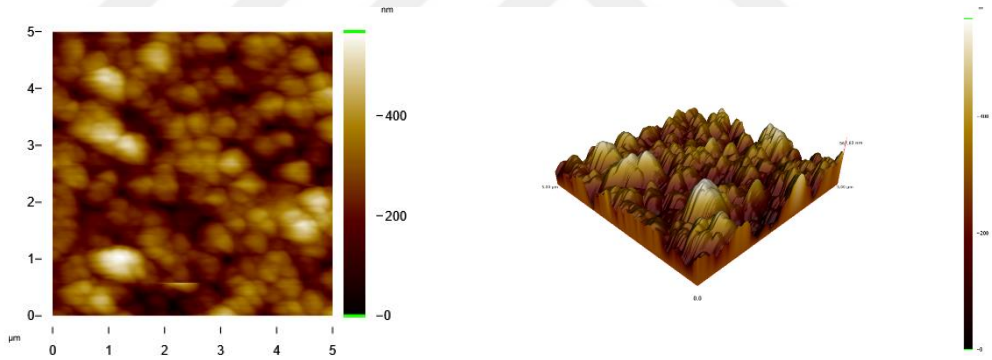
Atomik oranların R-2 W grubu ince filmlerde CIGS ince filmlerdeki atomik oranın 1:1:2 oranına çok yakın olduğu görülmüştür. Selenyum miktarının R-1’ deki bütün gruplardan daha fazla olması ve kristalleşmenin R-2’ de daha iyi olması selenyumun kristalleşmeye olumlu etkisi olduğunu literatüre uygun şekilde göstermektedir.

4.3. Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) Sonuçları

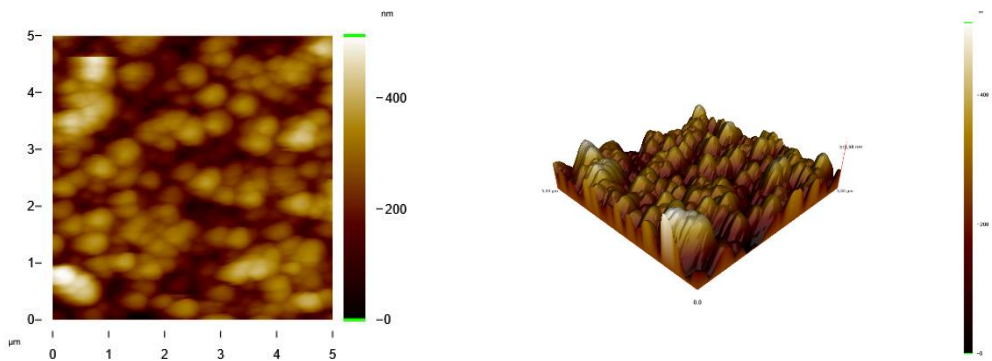
R-1 X, Y, Z grubu ve R-2 W grubu ince filmler AFM sisteminde için $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ alan içerisinde incelenmiştir. Şekil 4.14' de X grubu filmlerin, Şekil 4.15' de Y grubu filmlerin ve Şekil 4.16' da Z grubu filmlerin AFM görüntüleri verilmiştir. R-2 ince filmlere ait AFM görüntüsü Şekil 4.17' de gösterilmektedir.



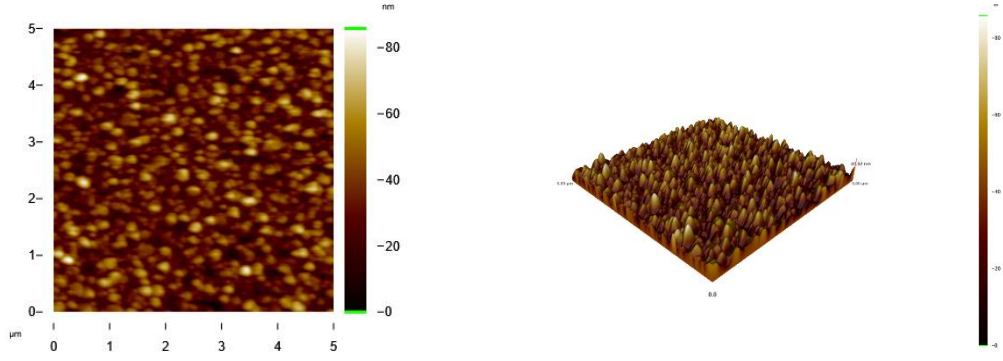
Şekil 4.14. R-1 X grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.15. R-1 Y grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü



Şekil 4.16. R-1 Z grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü



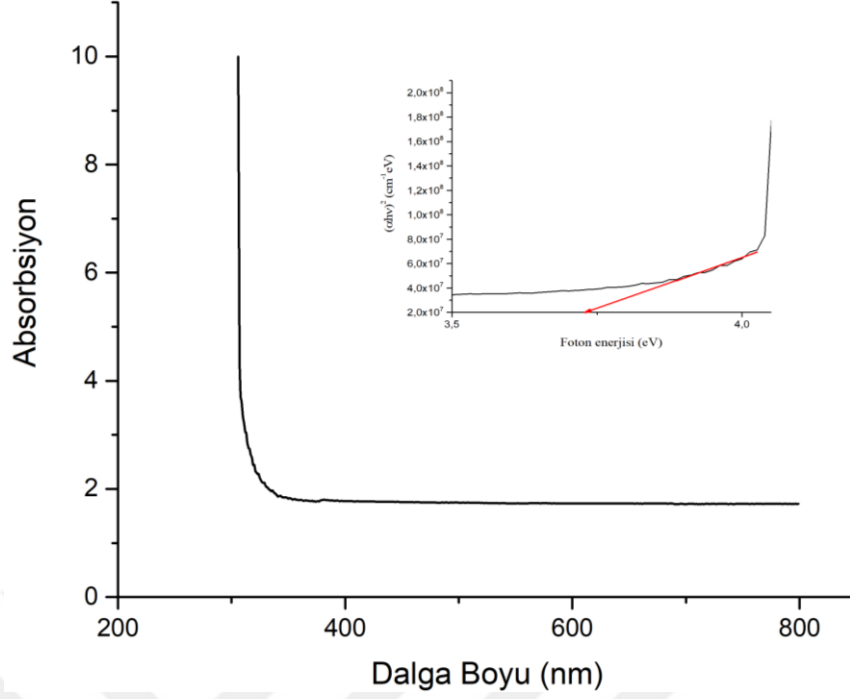
Şekil 4.17. R-2 W grubu ince filmlerin 2 ve 3 boyutlu AFM görüntüsü

Bütün ince filmlerin AFM görüntülerinde pürüzlü yüzeylere sahip oldukları tespit edilmiştir. Ortalama yüzey pürüzlülükleri X grubu için 62,47 nm, Y grubu için 63,57 nm, Z grubu için 65,98 nm olarak ölçülmüştür. R-1 ince filmlerde SEM görüntülerinde derinlemesine yapılanma gösteren kümelenmeler ortalama yüzey pürüzlülüğünü arttırmıştır. Bu durumun, artan kristalleşmenin dikey bir şekilde olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

R-2 W ince filmler için ise ortalama yüzey pürüzlülüğü 24,38 nm olarak belirlenmiştir. Kristalleşmenin R-1'e göre daha iyi olduğu R-2 üretiminde yüzey pürüzlülüğünün azalması, kristalleşmenin R-1'e göre yatay yönde olmasından kaynaklandığı şeklinde düşünülmüş ve kristalleşmenin derinlemesine veya yatay düzlemde artış göstermesinin ortalama yüzey pürüzlülüğünü değiştiren bir etken olduğu şeklinde yorumlanmıştır.

4.4. UV-Vis Spektrofotometrisi

R-1 Z grubu ince filmlere ait dalga boyu-absorpsiyon grafiği Şekil 4.18' de verilmiştir. Ölçüm alınan ince filmlerin yapısında CIS ve In_2O_3 fazların olmasından dolayı dalga boyu-soğurma grafiğinde iki farklı dalga boyu aralığında soğurma eğrisi artış göstermiştir. Yapıdaki In_2O_3 fazının gönderilen fotonları daha düşük dalga boylarında soğurmaya başladığı görülmüştür.



Şekil 4.18. R-1 Z grubuna ait ince filmlerin dalga boyu-absorpsiyon grafiği

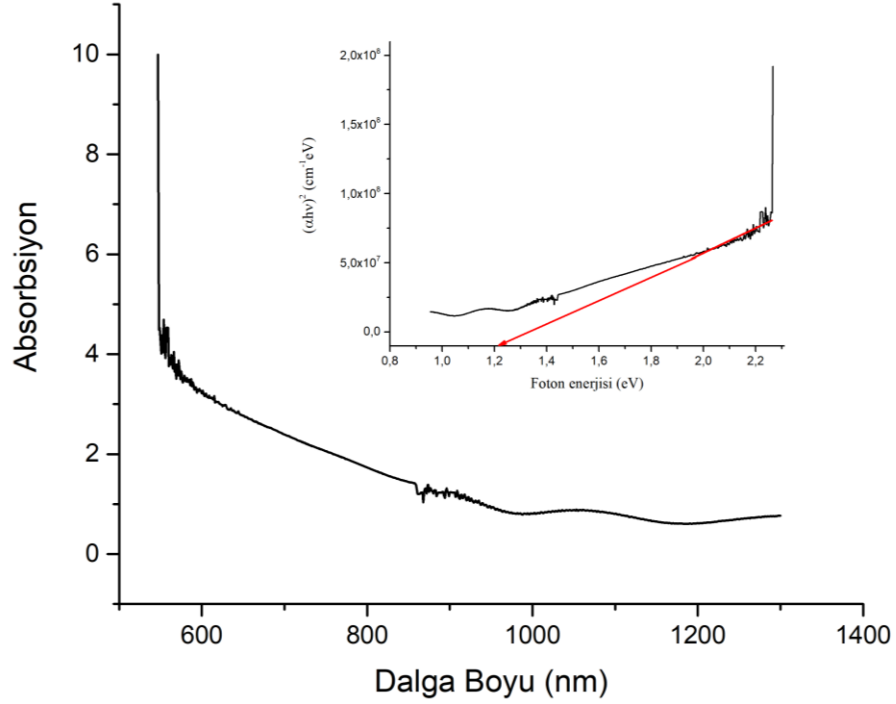
Denklem 4.3 dalga boyu ve karşılık geldiği enerji arasında bağlantı göstermektedir. Bu denklemde ışık hızı; $c = 299792458 \text{ km} \times \text{s}^{-1}$, Planck sabiti $(h) = 6.62606957 \times 10^{-34} \text{ J} \times \text{s}$ olarak alınmıştır.

$$E = hc/\lambda \quad (4.3)$$

Denklem 4.3 için gerekli işlemler yapıldığında CIS fazına ait yasak band aralığı ölçüm sonuçlarından elde edilememiştir. In_2O_3 fazına ait eğriden soğurulan dalga boyu yaklaşık 350 nm olarak bulunur. Bu dalga boyu 3.54 eV' luk yasak band aralığına karşılık gelir.

Şekil 4.19' da R-2 W ince filmlere ait dalga boyu- absorpsiyon grafiği verilmiştir. Benzer işlemler bu grafik için tekrarlandığında 1,22 eV olarak hesaplanmıştır. Denklem 4.4 CIGS ince filmlerin yasak band aralığını teorik olarak hesaplamada kullanılmaktadır. Denklem 4.4' de $x = \text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ oranı olarak verilmektedir. R-2 W grubu ince filmlerde $\text{Ga}/(\text{Ga}+\text{In})$ oranı %55' dir. Bu oranla gerekli işlemler yapılırsa teorik olarak da CIGS ince filmlerin yasak band aralığı 1,22 olarak bulunur.

$$E_g = 1,02 + 0,67x + 0,11(x)(x - 1) \quad (4.4)$$



Şekil 4.19. R-2 W grubuna ait ince filmlerin dalga boyu- absorpsiyon grafiği

4.5. Elektriksel Karakterizasyon

R-1 Z gurubu filmlerin ve R-2 W grubu filmlerin van der Pauw metoduyla oda sıcaklığında direnç ve hall etkisi ölçümleri yapılmıştır. R-1 Z grubu filmlere ait öz direnç ve Hall etkisi ölçüm sonuçları Çizelge 4.6' da, R-2 W grubu filmlere ait öz direnç ve Hall etkisi ölçümleri Çizelge 4.7' de verilmiştir. Alınan ölçümlerde film kalınlığı 1200 nm' dir. Hall etkisi ölçümleri için numuneler üzerine uygulanan manetik alan 1,0 T' dır.

Alınan ölçümler oda sıcaklığında R-1 Z grubu filmlerin p tipi özellik gösterdiği görülmüştür. Ortalama öz direnç 47 Ω .cm olarak bulunmuştur. Oda sıcaklığında alınan ölçümlerde taşıyıcı hareketliliğinin film üzerine uygulanan akım ile beraber attığı görülmektedir.

Çizelge 4.6. R-1 Z grubu ince filmlerin oda sıcaklığında direnç ve Hall etkisi ölçüm sonuçları

Sıcaklık (K)	Akım(μ A)	Hacim Direnci (Ω .cm)	Hall Gerilimi (V)	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-2})	Tip
300	1	$4,70 \times 10$	$6,03 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{14}$	P
300	3	$4,70 \times 10$	$2,11 \times 10^{-5}$	$8,51 \times 10^{13}$	P
300	5	$4,70 \times 10$	$1,05 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{14}$	P

Çizelge 4.7. R-2 W grubu ince filmlerin oda sıcaklığında direnç ve Hall etkisi ölçüm sonuçları

Sıcaklık (K)	Akım(μ A)	Hacim Direnci (Ω .cm)	Hall Gerilimi (V)	Taşıyıcı Yoğunluğu (cm^{-2})	Tip
300	1	$1,00 \times 10^3$	$5,98 \times 10^{-2}$	$1,14 \times 10^{10}$	P
300	3	$3,33 \times 10^2$	$1,51 \times 10^{-2}$	$1,36 \times 10^{11}$	P
300	5	$2,03 \times 10^2$	$4,36 \times 10^{-3}$	$7,87 \times 10^{11}$	P

R-2 W grubu ince filmlerden alınan sonuçlarda oda sıcaklığında p tipi özellik gösterdiği görülmektedir. Ortalama öz direnç 512Ω .cm olarak belirlenmiştir. R-2 W grubu ince filmlerde öz direnç uygulanan akım ile beraber azalmaktadır. Taşıyıcı yoğunluğunun R-2 ince filmlerinde R-1 ince filmlerden çok daha düşük olması farklı elektriksel davranış göstermesine neden olmuştur.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu çalışma ile cam alttaşlar üzerine farklı parametrelerde iki üretim yapılmış ve ilk üretim olan R-1 ile ikinci üretim olan R-2' nin karakterizasyon sonuçları yorumlanarak tekrarlanabilir şekilde CIGS ince filmlerin üretim parametreleri belirlenmiştir.

R-1 grubu filmlerden tavlama işlemine tabi tutulmayan X grubu, vakum ortamında tavlanan Y grubu ve azot ortamında selenizasyona tabi tutulan Z grubu filmler karşılaştırılmıştır. Bütün R-1 grubu filmlerde CIS fazı görülmektedir. X ve Y grubu filmlerin yapısal ve yüzey analizlerinde farklılık görülmemiş ve In_4Se_3 fazının XRD grafiğinde temel pik oluşturduğu bulunmuştur.

Bununla beraber azot ortamında selenizasyona tabi tutulan filmlerde CIS fazına ait pikin artarak temel pik haline geldiği fakat ortamın oksijen miktarının istenilen seviyeye düşürülememesinden dolayı In_2O_3 fazının da olduğu tespit edilmiştir. EDS analizi ve yarı kuantitatif analiz sonucu galyum elementinin tavlama işlemi ile beraber film yüzeyinden ayrılarak derinlerde toplanma özelliği göstermiştir.

Z grubu filmlerde Ga elementine ve herhangi bileşiğine rastlanmamış, bununla beraber EDS analizinde görülen Ga elementinin, yüzeyden belli bir derinliğe kadar yapılan yarı kuantitatif analiz sonucunda görülmemesi, galyumun yarı kuantitatif analizin yapıldığı hacimden daha derinlerde toplanma özelliği gösterdiğini desteklemiştir.

R-1 X ve Y grubu ince filmlerin SEM ve AFM görüntüleri oldukça benzerdir ve ortalama pürüzlülükleri de birbirine yakındır. Z grubu filmlerin ise SEM görüntülerinde filmin derinlerine doğru bir yapılanma görülmekte ve bu yapılanmanın ortalama pürüzlülükte artışa sebep olduğu düşünülmektedir. R-1 Z grubu filmlerden alınan UV-Vis ölçüm sonuçlarından CIS fazına ait yasak band aralığı tespit edilememiştir. Bunun sebebinin numunenin çok fazlı yapıya sahip olmasından kaynaklanabileceği düşünülmektedir.

R-1 Z grubu ince filmlerde In_2O_3 fazına ait yasak banda aralığı hesaplanmış ve sonucun literatür ile uyumlu olduğu görülmüştür.

R-1 Z grubu filmlerin elektriksel karakterizasyonu ile ortalama yüzey ve hacim dirençleri belirlenmiştir. Oda sıcaklığında farklı akım ve gerilim değerlerinde alınan ölçümlerde filmlerin aynı dirence sahip olduğu görülmektedir. Bu sonuç Ohm kanunu ile uyumludur. Hall etkisi ölçümlerinde ise R-1 Z grubu filmlerde sıcaklığa bağlı olarak taşıyıcı hareketliliğinin değiştiği sonucu elde edilmiştir.

R-2 grubu ince filmlerde tavlama işlemine tabi tutulmayan numune Q grubu, 500 °C' de tavlanan numuneler W grubu olarak isimlendirilmiştir. Bütün R-2 grubu ince filmlerde sadece CIGS fazı görülmektedir. W grubu ince filmlerde kristal boyutunun W grubuna göre daha yüksek olduğu tespit edilmiştir. R-2 grubu filmler için yapılan yarı kuantativ analiz sonuçlarından atomik oranlar tespit edilmiş ve Cu için 1, In+Ga için 1, Se için 2 oranlarına çok yakın olduğu görülmüştür.

R-2 ince filmlerde farklı geliş açılarında yapılan GIXRD ve EDS ölçümleri sonucu In element oranının GIXRD ölçümünde daha yüksek olduğu ve In element oranının film yüzeyine doğru arttığı görülmüştür. Üretim ve tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak metalik malzemelerin yapıdan kopması ve film içerisinde bir bölgede topaklanma özelliği göstermesi metalik malzemelerin daha kararlı yapıda olmalarından kaynaklanmaktadır. R-2 filmlerde In metal oranı film yüzeyinde artmış fakat CIGS yapısından tamamen ayrılmamıştır.

R-2 W grubundan alınan SEM görüntülerinde film yüzeyinin homojen olduğu ve film üzerinde kümelenmelerin olduğu görülmektedir. R-2 W grubu filmlere yapılan EDS analizi de yarı kuantativ ile yakın sonuçlar göstermektedir. Böylece malzeme oranlarının film yapısı içerisinde R-1' e göre daha homojen dağıldığı tespit edilmiştir.

R-2 ince filmlerden alınan AFM görüntülerinden film yüzeyinin pürüzlü yapıya sahip olduğu açıkça görülmektedir. Bununla beraber R-1' e göre ortalama

pürüzlülük daha düşüktür. Bu sonuçtan yola çıkarak kristalleşmenin dikey veya yatay yönde olmasının yüzey pürüzlülüğüne etki ettiği düşünülmektedir. Alınan UV ölçümlerinde CIGS fazına ait olan yasak band aralığı 1,22 eV olarak hesaplanmıştır. Ga/(Ga+In) oranına bağlı olarak yapılan teorik hesaplama ile deneysel çalışma sonucu bulunan yasak band aralıklarının birbirleri ile uyumlu oldukları belirlenmiştir.

R-1 Z grubu ince filmlerin Hall etkisi ve elektriksel karakterizasyon sonuçlarından p tipi yarıiletken özellik gösterdikleri belirlenmiş, özdirencin uygulanan akımdan bağımsız olarak sabit kaldığı görülmüştür.

R-2 W grubu ince filmlerin Hall etkisi ölçümü sonrası p tipi yarıiletken özellik gösterdiği fakat özdirencin uygulanan akım ile beraber azaldığı tespit edilmiştir. Her iki grup numunenin farklı fazlarda olması nedeniyle, taşıyıcı yoğunlukları ve taşıyıcı hareketliliği mertebeleri birbirlerine göre farklılık göstermektedir.

Üretim esnasında uygulanan alttaş sıcaklığı, üretim sonrasında yapılan tavlama sıcaklıkları ve tavlama ortamı filmin kristal yapısı üzerinde bariz değişikliklere sebep olmaktadır. Bu değişiklikler filmin bütün optoelektronik özellikleri üzerine etki etmekte ve üretilecek aygıtın verimini değiştirmektedir. Elde edilen karakterizasyon sonuçlarının yorumlanmasıyla tekrarlanabilir şekilde CIGS ince filmler üretilmiştir. Çalışmanın bir sonraki basamağı olarak aygıt çalışmalarına başlanacak ve yüksek verime sahip CIGS güneş hücreleri üretilmeye çalışılacaktır.

KAYNAKLAR

- Alharbi, F.H., Sabre, K., 2015. Theoretical Limits of Photovoltaics Efficiency and Possible Improvements by Intuitive Approaches Learned from Photosynthesis and Quantum Coherence. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 43, 1073–89.
- Atasoy, Y., Başol, B., Polat I., Tomakin, M., Parlak, M., Bacaksız, E., 2015. Cu(In,Ga)(Se,Te)₂ Pentenary Thin Films Formed by Reaction of Precursor Layers. *Thin Solid Films* 592, 189–94.
- Boylestad, R., Nashelsky, L., 2012. *Electronic Devices and Circuit Theory*, Pearson, p906, New Jersey.
- Coşkun, İ., 2011. Dc Manyetik Sıçratma Tekniği ile Üretilen Co₉₀Fe₁₀ Nanofilmlerin Yapısal ve Manyetik Özelliklerinin İncelenmesi. Kilis 7 Aralık Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 56s, Kilis.
- Çalışkan, H., 2009. SiO₂ ve ZrO₂ İnce Filmlerin Hazırlanması ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Hacettepe Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 89, Ankara
- Çam, E., 2012. D.C. Magnetron Spttering Yöntemiyle Bakır Oksit Filmlerin Büyütülmesi. Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 35s, Ankara.
- Çevik, U., Baltaş, H., Çelik, A., Bacaksız, E., 2006. Determination of Attenuation Coefficients, Thicknesses and Effective Atomic Numbers for CuInSe₂ Semiconductor. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 247, 173–79.
- Daranfed, W., Aida, M., Attaf, N., Bougdira, J., Rinnert, H., 2012. Cu₂ZnSnS₄ Thin Films Deposition by Ultrasonic Spray Pyrolysis. *Journal of Alloys and Compounds* 542, 22–27.
- Deen, M. J., Pascal, F., 2006. Electrical Characterization of Semiconductor Materials and Devices. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 17, 549–75.
- Echlin, P., 2011. *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, p330 New York
- Fiat, S., 2012. CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Se_(1-x)Te_x)₂ İnce Filmlerin Üretimi, Yapısal, Morfolojik Ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi. Gaziosmanpaşa Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Doktora Tezi, 146, Tokat.

- Green, M., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E., Levi, D., Hohl-Ebinger, J., Ho-Baillie, A., 2017. Solar Cell Efficiency Tables (Version 50). Progress in Photovoltaics: Research and Applications 25(7), 668–76.
- Hcgurlek, 2018. Erişim Tarihi: 06.01.2018. http://hcgurlek.tripod.com/p_n_tip.htm.
- Hindawi, 2012. Erişim Tarihi:06.01.2018. <https://www.hindawi.com/journals/isrn/2012/734325/fig1/>.
- Ishizuka, S., Sakurai, Z., Yamada, A., Matsubara, K., Fons, P., Iwata, K., Nakamura, Kimura, Y., Baba, T., S., Nakanishi, H., Kojima, T., Niki, S., 2005. Fabrication of Wide-Gap Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Thin Film Solar Cells: A Study on the Correlation of Cell Performance with Highly Resistive I-ZnO Layer Thickness. Solar Energy Materials and Solar Cells 87(1–4), 541–48.
- Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., Powalla, M., 2016. Effects of Heavy Alkali Elements in Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with Efficiencies up to 22.6%. Physica Status Solidi 4, 1–4.
- Jager, M., van Noort, J., 2007. “Atomic Force Microscopy.” eLS, 23-30.
- Jones, P., Jackson, A., Lickiss, P., Pilkington, R., Tomlinson, R., 1994. Letter The Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition of CuInSe₂. The Solid Films 238, 4–7.
- Jusserand, B., Mollot, F., 1992. Long Range Gallium Segregation in the AlAs Layers of GaAs/AlAs Superlattices. Applied Physics Letters 61(4), 423–25.
- Kal, D., 2011. Alüminyum Nitrür İnceFilmlerin Büyütülmesi ve Mikroyapıların İncelenmesi. Fırat Üniversitesi Fenbilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 71s, Elazığ.
- Kaleli, M., Yavru, A., Koç, M., Akyürekli, S., Bayram, A., 2017. Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Ga Katkılı CuInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi 12(2), 19–32.
- Kang, S., Kim, Y., Choi, D., Sung, Y., 2006. Characterization of Electrodeposited CuInSe₂ (CIS) Film. Electrochimica Acta 51, 4433–38.
- Katerski, A., Mere, A., Kazlauskienė, V., Miskinis, J., Saar, A., Matisen, L., Kikas, A., Krunkas, M., 2008. Surface Analysis of Spray Deposited Copper Indium Disulfide Films. Thin Solid Films 516(20), 7110–7115.
- Kip.uni-heidelberg, 2018. Erişim Tarihi:06.01.2018. http://www.kip.uni-heidelberg.de/ag_pucci/instrumentation/afm

- Kodigala, S., 2000. Thin Film and Nanostructures Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Based Thin Film Solar Cells. Elsevier p685, Oxford.
- Lee, D., Park, S., Kim, J., 2011. Structural Analysis of CIGS Film Prepared by Chemical Spray Deposition. Current Applied Physics 11(1), 88–92.
- Li, Y., Chen, S., 2012. The Electrochemical Properties of Acetaminophen on Bare Glassy Carbon Electrode. International Journal of Electrochemical Science 7(3), 2175–87.
- Long, F., Wang, W., Du, J., Zou, Z., 2009. CIS(CIGS) Thin Films Prepared for Solar Cells by One-Step Electrodeposition in Alcohol Solution. Journal of Physics: Conference Series 152, 12074.
- Ludwig, C., Gruhn, T., Felser, C., Schilling, T., Windeln, J., Kratzer, P., 2010. Indium-Gallium Segregation in CuIn_xGa_{1-x}Se₂: An Ab Initio-Based Monte Carlo Study. Physical Review Letters 105(2), 1–4.
- Mansfield, L., Garris, R., Counts, K., Sites, James R., Thompson, C.P., Shafarman, W.N., Ramanathan, K., 2016. Comparison of CIGS Solar Cells Made With Different Structures and Fabrication Techniques. IEEE Journal of Photovoltaics 7(1), 286–293.
- Nrel, 2017. Erişim Tarihi: 06.01.2018 <https://www.nrel.gov/pv/>.
- Oxford-vacuum, 2018. Erişim Tarihi: 06.01.2018 http://www.oxford-vacuum.com/background/thin_film/sputtering.htm.
- Özdoğan, E., Demir, A., Esentekin, N., 2006. Nanoteknoloji ve Tekstil Uygulamaları. Tekstil ve Konfeksiyon 3, 159–68.
- Park, J., Sudarshan, T., 2001. Chemical Vapor Deposition. Microelectronic Processing: Chemical Engineering Aspects 1-8.
- Prabhakar, T., Nagaraju, J., 2010. Ultrasonic Spray Pyrolysis of CZTS Solar Cell Absorber Layers and Characterization Studies. Conference Record of the IEEE Photovoltaic Specialists Conference 1964–1969.
- Purdeu, 2018. Erişim Tarihi: 06.01.2018. <https://www.purdue.edu/ehps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>
- Pveducation, 2018. Erişim Tarihi: 06.01.2018 <http://www.pveducation.org/pvcdrom/materials/cztsse>.
- Pvpmc., 2018. Erişim Tarihi: 06.01.2018 <https://pvpmc.sandia.gov/modeling-steps/2-dc-module-iv/diode-equivalent-circuit-models/>.

- Rau, U., Braunger, D., Herberholz, R., Schock, H. W., Guillemoles, J.F., Kronik, L., Cahen, D., 1999. Oxygenation and Air-Annealing Effects on the Electronic Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Films and Devices. *Journal of Applied Physics* 86(1): 497–505.
- Readingrat, 2018. Erişim Tarihi: 06.01.2018 <http://readingrat.net/schematic-of-spectrophotometer/plant-physiology-and-development-sixth-edition/>
- Repins, I., Contreras, M.A., Egaas, B., Dehart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To, B., Noufi, R., 2008. 19.9% Efficient ZnO/Cds/CuInGaSe₂ Solar Cell with 81.2% Fill Factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 15, 659-676.
- Piekoszewski, J.J., Loferski, J., Beaulieu, R., Beall, J., Roessler, B., Shewchun, J., 1980. RF-Suttered CulnSe₂ Thin Films. *Solar Energy Materials* 2, 363–72.
- Seeck, O., Murhy, B., 2015. X-Ray Diffraction: Modern Experimental Techniques. *Journal of Chemical Information and Modeling* 53, 9, 0-414.
- Sheu, H., Hsu, Y., Jian, S., Liang, S., 2016. The Effect of Cu Concentration in the Photovoltaic Efficiency of CIGS Solar Cells Prepared by Co-Evaporation Technique. *Vacuum* 131, 278–84.
- Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akin, S., 2012. İnce Film Üretim Teknikleri. *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi* 28(5), 389–401.
- Suryawanshi, M.P., Agawane, G.L., Bhosale, S.M., Shin, S.W., Patil, P.S., Kim, J.H., Moholkar, A.V., 2013. CZTS Based Thin Film Solar Cells: A Status Review. *Materials Technology* 28(1–2): 98–109.
- Wiki.anton-paar. 2017. Erişim Tarihi:06.01.2018 <https://wiki.anton-paar.com/x-ray-diffraction-xrd/>.
- Wuerz, R., Eicke, A., Frankenfeld, M., Kessler, F., Powalla, M., Rogin, P., Yazdani-Assl, O., 2009. CIGS Thin-Film Solar Cells on Steel Substrates. *Thin Solid Films* 517(7), 2415–18.

ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Celal Alp YAVRU

Doğum Yeri ve Yılı : Isparta, 1989

Medeni Hali : Bekar

Yabancı Dili : İngilizce

E-posta : c.alpyavru@gmail.com



Eğitim Durumu

Lise : Isparta Anadolu Lisesi 2007

Lisans : Erciyes Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü

Mesleki Deneyim

Antalya Memorial Hastanesi 2014-2015 Fizikçi (Nükleer Tıp)

Yayınları

Kaleli, M., Yavru, A., Koç, M., Akyürekli, S., Bayram, A., 2017. Termal Buharlaştırma Yöntemiyle Hazırlanan Ga Katkılı CuInSe₂ İnce Filmlerin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi Fen Fakültesi Dergisi 12(2), 19-32.