

RF Magnetron Saçtırma Tekniği ile Tek Adımlı CIGSe Filmlerin Optimizasyonu
ve Katkılanması

Emir ENÖNLÜ

DOKTORA TEZİ

Fizik Anabilim Dalı

Aralık 2024

Optimization and Doping of One-Step CIGSe Films By RF Magnetron Sputtering
Technique

Emir ENÖNLÜ

DOCTORAL DISSERTATION

Department of Physics

December 2024

RF Magnetron Saçtırma Tekniğı ile Tek Adımlı CIGSe Filmlerin Optimizasyonu
ve Katkılanması

Emir ENÖNLÜ

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Lisansüstü Eğitim ve Öğretim Yönetmeliğı Uyarınca
Fizik Anabilim Dalı
Atom ve Molekül Fiziğı Bilim Dalında
DOKTORA TEZİ
olarak hazırlanmıştır.

Danışman: Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU

“ESOGÜ-BAP tarafından 2020-3079 numaralı proje kapsamında desteklenmiştir.”

YÖK 100/2000 Doktora Bursiyeri
Yenilenebilir Enerji Kaynakları / Teknolojileri (Güneş Enerjisi, Rüzgar Enerjisi, Jeotermal,
Hidroğüç) Alt Alanı
Aralık 2024

ONAY

Fizik Anabilim Dalı Doktora öğrencisi Emir ENÖNLÜ’nün DOKTORA tezi olarak hazırladığı “RF Magnetron Saçtırma Tekniği ile Tek Adımlı CIGSe Filmlerin Optimizasyonu ve Katkılanması” başlıklı bu çalışma, jürimizce lisansüstü yönetmeliğin ilgili maddeleri uyarınca değerlendirilerek oybirliği ile kabul edilmiştir.

Danışman : Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU

İkinci Danışman : -

Doktora Tez Savunma Jürisi:

Üye: Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU

Üye: Prof. Dr. Emre GÜR

Üye: Prof. Dr. Ferhunde ATAY

Üye: Prof. Dr. Özgür ALVER

Üye: Dr. Öğr. Üyesi Özge BAĞLAYAN

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu’nun tarih ve sayılı kararıyla onaylanmıştır.

Prof. Dr. Fatma TÜMSEK

Enstitü Müdürü

ETİK BEYAN

Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü tez yazım kılavuzuna göre, Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU danışmanlığında hazırlamış olduğum “RF Magnetron Saçtırma Tekniği ile Tek Adımlı CIGSe Filmlerin Optimizasyonu ve Katkılanması” başlıklı Doktora tezimin özgün bir çalışma olduğunu; tez çalışmamın tüm aşamalarında bilimsel etik ilke ve kurallarına uygun davrandığımı; tezimde verdiğim bilgileri, verileri akademik ve bilimsel ilke ve kurallara uygun olarak elde ettiğimi; tez çalışmamda yararlandığım eserlerin tümüne atıf yaptığımı ve kaynak gösterdiğimi ve bilgi, belge ve sonuçları bilimsel etik ilke ve kurallara göre sunduğumu beyan ederim. 26/12/2024

Emir ENÖNLÜ

İmza

ÖZET

Günümüzde, güneş pillerinin geliştirilmesi kapsamında artık daha düşük maliyetli ve karmaşık olmayan üretim tekniklerinin geliştirilmesine odaklanılmıştır. CIGSe filmleri için kullanılan vakumlu veya vakumsuz birçok üretim tekniği mevcuttur. Fakat bu üretim teknikleri, karmaşık ve uzun bir üretim sürecine sahiptir ve çoğu üretim tekniğinde toksik bir gaz olan H_2Se gazı kullanılmaktadır. Buradan yola çıkılarak bu tez çalışmasında farklı üretim teknikleri ile CIGSe, Gümüş (Ag) katkılı CIGSe, Tungsten (W) katkılı CIGSe ve Molibden (Mo) katkılı CIGSe filmleri üretilmiştir. CIGSe filmlerinde toksik bir gaz olan H_2Se gazı kullanılmamış ve üretimler tek adımlı olarak gerçekleştirilmiştir. Ag katkılı CIGSe filmlerinde eş saçırma ve katmanlı üretim teknikleri çalışılmıştır. W ve Mo katkılı CIGSe filmlerinde ise katmanlı üretim teknikleri ile katkılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Üretilen tüm filmlerin optik, özdirenç, yapısal ve yüzey özellikleri sırasıyla UV/Vis Spektrofotometri, dört nokta uç, AKM, XRD, SEM-EDS ve optik profilometre teknikleri ile incelenmiştir. İncelemeler sonucunda CIGSe filmlerinden C2-3 no'lu film, tek adımlı üretim tekniği kullanılarak düşük özdirenç değerine ($1,6 \Omega.cm$) ve iyi kristal yapı özelliklerine sahip olması ile öne çıkmıştır. Tez kapsamında iyi bir kristal yapı ile birlikte en düşük özdirenç ($0,5 \Omega.cm$) ve en yüksek soğurma katsayısı ($6,1 \times 10^4 cm^{-1}$) değeri, Ag katkılı CIGSe filmlerinden eş saçırma tekniğinin kullanıldığı A1-1 no'lu filmde elde edilmiştir. W ve Mo katkılı filmlerde ise düşük özdirenç değerleri ile W ve Mo'nun ara katman olarak kullanıldığı ve ısıtıl işlemin bulunmadığı W3 ($0,6 \Omega.cm$) ve Mo3 ($0,9 \Omega.cm$) no'lu filmler öne çıkmıştır. Bu kapsamda bu filmlerin soğurucu tabaka olarak güneş pillerinde kullanılmasının uygun olduğu değerlendirilmiştir.

Anahtar Kelimeler: CIGSe, Gümüş Katkılı CIGSe, Tungsten Katkılı CIGSe, Molibden Katkılı CIGSe, Soğurucu, RF Magnetron Saçırma

SUMMARY

Nowadays, the development of solar cells has focused on achieving lower-cost and less complex manufacturing techniques. There are many techniques, with or without vacuum, used for CIGSe films. However, these techniques have a complex and long production process, and H_2Se gas, a toxic gas, is used in most techniques. In this thesis, CIGSe, Silver (Ag) doped CIGSe, Tungsten (W) doped CIGSe, and Molybdenum (Mo) doped CIGSe films were produced using different techniques. In CIGSe films, toxic gas H_2Se was not used and the production was carried out in a single step. Co-sputtering and layered production techniques were studied in Ag doped CIGSe films. In W and Mo doped CIGSe films, doping studies were carried out with layered production techniques. Optical, resistivity, structural and surface properties of all films were examined by UV/Vis Spectrophotometry, four-point probe, AFM, XRD, SEM-EDS and optical profilometer, respectively. C2-3 film from CIGSe films stood out with its low resistivity value ($1.6 \Omega.cm$) and good crystal structure properties using single-step. In the thesis, the lowest resistivity ($0.5 \Omega.cm$) and the highest absorption coefficient ($6.1 \times 10^4 cm^{-1}$) value together with a good crystal structure was obtained in A1-1 film from Ag doped CIGSe films using co-sputtering. In W and Mo doped films, W3 ($0.6 \Omega.cm$) and Mo3 ($0.9 \Omega.cm$) films, where W and Mo are used as interlayers, stood out with their low resistivity values. In this context, it was evaluated that these films are suitable for use as absorber layers in solar cells.

Keywords: CIGSe, Silver Doped CIGSe, Tungsten Doped CIGSe, Molybdenum Doped CIGSe, Absorber, RF Magnetron Sputtering

TEŞEKKÜR

Tez çalışmam süresince her türlü bilgi birikimini benimle paylaşan, akademik olarak gelişmeme yardımcı olan, insani ve ahlaki değerleri ile örnek edindiğim çok değerli danışman hocam Sayın Prof. Dr. Güneş Süheyla KÜRKÇÜOĞLU'na teşekkürlerimi sunarım.

En az danışman hocam kadar çalışmalarında beni destekleyen, doktora eğitimi süresince bilgilerinden yararlandığım değerli hocam Sayın Prof. Dr. Emre GÜR'e teşekkürlerimi sunarım.

Tez izleme komitesinde yer alarak tez çalışmalarında paylaştığı ve önerdiği teorik ve pratik bilgilerden dolayı Sayın Dr. Öğr. Üyesi Özge BAĞLAYAN'a teşekkür ederim.

Tez çalışmam süresince bana altyapı kullanımı sağlayan, desteğini esirgemeyen, her türlü kolaylığı sağlayan Sayın Sercan Sadık ERDEM'e, hem hayata dair hem de mesleki bilgilerini benimle paylaşmaktan çekinmeyen, her koşulda desteğini esirgemeyen ve motivasyon kaynağım olan Sayın Mehmet Kazım KÜÇÜKTURHAN'a teşekkürlerimi sunmayı borç bilirim.

Her zaman bana destek olan, her türlü yardımı yapan çalışma arkadaşlarım, Eren ONUKLU'ya, İbrahim ERGÜN'e ve desteklerinden ötürü SAVRONİK firmasına teşekkürlerimi sunarım.

Bu günlere gelmemde büyük pay sahibi olan çok sevgili aileme ve dostlarıma teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışmalarına 2020-3079 no'lu proje ile destek veren Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri (ESOGÜ BAP) birimine teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖZET	vi
SUMMARY	vii
TEŞEKKÜR.....	viii
İÇİNDEKİLER.....	ix
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	xiii
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xix
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	xxiii
1. GİRİŞ VE AMAÇ	1
2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI	14
2.1. Yarıiletken malzemeler.....	14
2.1.1. Elemental yarıiletkenler	14
2.1.2. İkili bileşikler	14
2.1.3. Oksitler.....	15
2.1.4. Katmanlı yarıiletkenler.....	16
2.1.5. Organik yarıiletkenler	16
2.1.6. Manyetik yarıiletkenler	16
2.1.7. Diğer çeşitli yarıiletkenler.....	17
2.1.8. Yarıiletken malzemelerin kristal yapısı ve bant özellikleri	17
2.2. CuInSe ₂	19
2.2.1. CuInSe ₂ yapısı ve kusurları.....	19
2.2.2. CuInSe ₂ optik özellikleri.....	21
2.2.3. CuInSe ₂ filmlerine farklı malzemelerin katkılanması.....	22
2.2.3.1. <u>Katkılama ile kristal yapıdaki değişim</u>	22
2.2.3.2. <u>Katkılama ile bant yapısındaki değişim</u>	23
2.2.4. CuInGaSe ₂	25
2.2.4.1. <u>CuInGaSe₂ faz diyagramı</u>	26
3. MATERYAL VE YÖNTEM	28

İÇİNDEKİLER

Sayfa

3.1. Soğurucu Tabakaların Üretim Çalışmaları	28
3.2. CIGSe Soğurucu Tabakalarının Üretimi.....	30
3.2.1. Birinci grup CIGSe filmlerin üretimi	31
3.2.2. İkinci grup CIGSe filmlerin üretimi.....	31
3.3. Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Üretimi	32
3.3.1. Gümüş katkılı CIGSe (A-CIGSe) soğurucu tabakalarının üretimi	32
3.3.1.1. <u>A1-CIGSe filmlerin üretimi</u>	33
3.3.1.2. <u>A2-CIGSe filmlerin üretimi</u>	34
3.3.1.3. <u>A3-CIGSe filmlerin üretimi</u>	34
3.3.2. Tungsten katkılı CIGSe soğurucu tabakalarının üretimi.....	35
3.3.3. Molibden katkılı CIGSe soğurucu tabakalarının üretimi	37
3.4. Soğurucu Tabakaların Analiz Yöntemleri	38
3.4.1. Soğurma ve geçirgenlik.....	38
3.4.2. X-ışını kırınımı (XRD).....	43
3.4.3. Özdirenç ölçüm tekniği	45
3.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)	49
3.4.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM).....	50
3.4.6. Optik profilometre.....	52
4. BULGULAR VE TARTIŞMA	53
4.1. CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri	53
4.1.1. Birinci grup CIGSe filmlerin analizleri.....	53
4.1.1.1. <u>XRD sonuçları</u>	53
4.1.1.2. <u>SEM görüntüleri</u>	59
4.1.1.3. <u>Element analizleri</u>	63
4.1.1.4. <u>AKM görüntüleri</u>	64
4.1.1.5. <u>Soğurma spektrumları</u>	68
4.1.1.6. <u>Özdirenç ölçümleri</u>	71

İÇİNDEKİLER

Sayfa

4.1.1.7. <u>Kalınlık ölçümleri</u>	73
4.1.2. İkinci grup CIGSe filmlerin analizleri	73
4.1.2.1. <u>XRD sonuçları</u>	73
4.1.2.2. <u>SEM görüntüleri</u>	77
4.1.2.3. <u>Element analizleri</u>	79
4.1.2.4. <u>AKM görüntüleri</u>	80
4.1.2.5. <u>Soğurma spektrumları</u>	83
4.1.2.6. <u>Özdirenc ölçümleri</u>	85
4.1.2.7. <u>Kalınlık ölçümleri</u>	86
4.2. Gümüş Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri	86
4.2.1. A1-CIGSe filmlerin analizleri.....	86
4.2.1.1. <u>XRD sonuçları</u>	86
4.2.1.2. <u>SEM görüntüleri</u>	90
4.2.1.3. <u>Element analizleri</u>	92
4.2.1.4. <u>AKM görüntüleri</u>	93
4.2.1.5. <u>Soğurma spektrumları</u>	94
4.2.1.6. <u>Özdirenc ölçümleri</u>	96
4.2.1.7. <u>Kalınlık ölçümleri</u>	97
4.2.2. A2-CIGSe filmlerin analizleri.....	97
4.2.2.1. <u>XRD sonuçları</u>	97
4.2.2.2. <u>SEM görüntüleri</u>	100
4.2.2.3. <u>Element analizleri</u>	102
4.2.2.4. <u>AKM görüntüleri</u>	103
4.2.2.5. <u>Soğurma spektrumları</u>	104
4.2.2.6. <u>Özdirenc ölçümleri</u>	106
4.2.2.7. <u>Kalınlık ölçümleri</u>	107
4.2.3. A3-CIGSe filmlerin analizleri.....	107

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
4.2.3.1. <u>XRD sonuçları</u>	107
4.2.3.2. <u>SEM görüntüleri</u>	109
4.2.3.3. <u>Element analizleri</u>	111
4.2.3.4. <u>AKM görüntüleri</u>	112
4.2.3.5. <u>Soğurma spektrumları</u>	114
4.2.3.6. <u>Özdirenç ölçümleri</u>	116
4.2.3.7. <u>Kalınlık ölçümleri</u>	116
4.3. Tungsten Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri	116
4.3.1. XRD sonuçları.....	116
4.3.2. SEM görüntüleri.....	120
4.3.3. Element analizleri.....	122
4.3.4. AKM görüntüleri.....	123
4.3.5. Soğurma spektrumları	126
4.3.6. Özdirenç ölçümleri.....	128
4.3.7. Kalınlık ölçümleri	128
4.4. Molibden Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri	128
4.4.1. XRD sonuçları.....	128
4.4.2. SEM görüntüleri.....	132
4.4.3. Element analizleri.....	134
4.4.4. AKM görüntüleri.....	135
4.4.5. Soğurma spektrumları	138
4.4.6. Özdirenç ölçümleri.....	140
4.4.7. Kalınlık ölçümleri	140
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	141
KAYNAKLAR DİZİNİ.....	151

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

1.1. Dünyada kaynağına göre yenilenebilir enerji üretimi (Ritchie vd., 2024)	1
1.2. Bir güneş pilinin n tipi ve p tipi katmanları gösteren şematik gösterimi.....	2
1.3. 1980'den 2023'e kadar teknolojiye göre güneş pili üretimi (Fraunhofer, 2024).....	4
1.4. Cu ve Ag bazlı üçlü kalkopiritlerin erime sıcaklığına karşı E_g grafiği (Shay ve Wernick, 1975).....	12
2.1. Çinko Sülfür birim hücresinin $CuInSe_2$ kalkopirit birim hücresi ile karşılaştırılması (Boyle, 2014).....	19
2.2. Çinko sülfür'den $CuInSe_2$ kalkopirite bant yapısı geçişini gösteren şematik	22
2.3. Çinko sülfür'den kalkopirite ($c_0/a_0 < 2$) bant yapısının geçişini gösteren şematik.....	24
2.4. $CuInSe_2$, $CuGaSe_2$ ve $AgGaSe_2$ için hesaplanan bant kaymaları (Chen vd., 2007).....	25
2.5. $CuInSe_2$ 'nin I-III-VI ₂ bileşiklerinin kristal yapısı (Richter vd., 2013)	26
2.6. Cu_2Se ve In_2Se_3 ekseninde üçlü Cu/In/Se sisteminin pseudo ikili faz diyagramı	27
3.1. Kurt J. Lesker PVD 75 magnetron saçtırma sistemi	28
3.2. Vakumlu tüp fırın	29
3.3. Alttaşların tutucuya yerleşimi.....	29
3.4. Hedef malzemesi ve sisteme yerleşimi.....	30
3.5. Birinci grup CIGSe filmlerinin üretimi	31
3.6. İkinci grup CIGSe filmlerinin üretimi	32
3.7. A1-CIGSe filmlerin üretimi (Eş saçtırma tekniği)	33
3.8. A2-CIGSe filmlerin üretimi	34
3.9. A3-CIGSe filmlerin üretimi	35
3.10. W1 ve W2 no'lu CIGSe filmlerin üretimi.....	36
3.11. W3 ve W4 no'lu CIGSe filmlerin üretimi.....	36
3.12. Mo1 ve Mo2 no'lu CIGSe filmlerin üretimi	37
3.13. Mo3 ve Mo4 no'lu CIGSe filmlerin üretimi	38
3.14. Doğrudan parabolik bantlar arasında soğurma geçişlerinin şematik gösterimi.....	40
3.15. Dolaylı bant aralıklı malzemelerde soğurma geçişlerinin şematik gösterimi.....	41

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
3.16. Bragg yasasının şematik gösterimi	44
3.17. Panalytical EMPYREAN X-ışını difraktometresi (XRD).....	45
3.18. Lucas Labs marka ölçüm sistemi.....	46
3.19. İki nokta uç tekniği (Kikken, 2018).....	46
3.20. Dört nokta uç tekniği (Kikken, 2018).....	47
3.21. Hitachi Regulus 8230 marka/model taramalı elektron mikroskobu.....	50
3.22. AKM Ucu (Cullity ve Graham, 2009).....	50
3.23. AKM çalışma prensibi.....	51
3.24. Park Systems XE7 model AKM.....	52
3.25. Profilm3D marka optik profilometre.....	52
4.1. C1-1 no'lu film XRD deseni	54
4.2. C1-2 no'lu film XRD deseni	54
4.3. C1-3 no'lu film XRD deseni	55
4.4. C1-4 no'lu film XRD deseni	56
4.5. C1-5 no'lu film XRD deseni	56
4.6. C1-6 no'lu film XRD deseni	57
4.7. C1-7 no'lu film XRD deseni	58
4.8. C1-1 no'lu film SEM görüntüsü	60
4.9. C1-2 no'lu film SEM görüntüsü	60
4.10. C1-3 no'lu film SEM görüntüsü	61
4.11. C1-4 no'lu film SEM görüntüsü	61
4.12. C1-5 no'lu film SEM görüntüsü	62
4.13. C1-6 no'lu film SEM görüntüsü	62
4.14. C1-7 no'lu film SEM görüntüsü	63
4.15. C1-1 no'lu film AKM görüntüsü	65
4.16. C1-2 no'lu film AKM görüntüsü	65
4.17. C1-3 no'lu film AKM görüntüsü	66

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.18. C1-4 no'lu film AKM görüntüsü	66
4.19. C1-5 no'lu film AKM görüntüsü	67
4.20. C1-6 no'lu film AKM görüntüsü	67
4.21. C1-7 no'lu film AKM görüntüsü	68
4.22. Birinci grup CIGSe filmlerin soğurma spektrumları.....	69
4.23. Birinci grup CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri.....	70
4.24. Isıl işlem sıcaklığının öz direnç üzerine etkisi.....	72
4.25. Isıl işlem süresinin öz direnç üzerine etkisi.....	72
4.26. C2-1 no'lu film XRD deseni	73
4.27. C2-2 no'lu film XRD deseni	74
4.28. C2-3 no'lu film XRD deseni	75
4.29. C2-4 no'lu film XRD deseni	75
4.30. C2-1 no'lu film SEM görüntüsü	77
4.31. C2-2 no'lu film SEM görüntüsü	78
4.32. C2-3 no'lu film SEM görüntüsü	78
4.33. C2-4 no'lu film SEM görüntüsü	79
4.34. C2-1 no'lu film AKM görüntüsü	81
4.35. C2-2 no'lu film AKM görüntüsü	81
4.36. C2-3 no'lu film AKM görüntüsü	82
4.37. C2-4 no'lu film AKM görüntüsü	82
4.38. İkinci grup CIGSe filmlerin soğurma spektrumları.....	83
4.39. İkinci grup CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri.....	84
4.40. Güç değerinin öz direnç üzerine etkisi	85
4.41. A1-1 no'lu film XRD deseni	87
4.42. A1-2 no'lu film XRD deseni	88
4.43. A1-3 no'lu film XRD deseni	89
4.44. A1-1 no'lu film SEM görüntüsü	90

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.45. A1-2 no'lu film SEM görüntüsü	91
4.46. A1-3 no'lu film SEM görüntüsü	91
4.47. A1-1 no'lu film AKM görüntüsü	93
4.48. A1-2 no'lu film AKM görüntüsü	93
4.49. A1-3 no'lu film AKM görüntüsü	94
4.50. A1-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları	95
4.51. A1-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri	95
4.52. A2-1 no'lu film XRD deseni	97
4.53. A2-2 no'lu film XRD deseni	98
4.54. A2-3 no'lu film XRD deseni	99
4.55. A2-1 no'lu film SEM görüntüsü	100
4.56. A2-2 no'lu film SEM görüntüsü	101
4.57. A2-3 no'lu film SEM görüntüsü	101
4.58. A2-1 no'lu film AKM görüntüsü	103
4.59. A2-2 no'lu film AKM görüntüsü	103
4.60. A2-3 no'lu film AKM görüntüsü	104
4.61. A2-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları	105
4.62. A2-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri	105
4.63. A3-1 no'lu film XRD deseni	107
4.64. A3-2 no'lu film XRD deseni	108
4.65. A3-3 no'lu film XRD deseni	108
4.66. A3-1 no'lu film SEM görüntüsü	110
4.67. A3-2 no'lu film SEM görüntüsü	110
4.68. A3-3 no'lu film SEM görüntüsü	111
4.69. A3-1 no'lu film AKM görüntüsü	112
4.70. A3-2 no'lu film AKM görüntüsü	113
4.71. A3-3 no'lu film AKM görüntüsü	113

ŞEKİLLER DİZİNİ

<u>Sekil</u>	<u>Sayfa</u>
4.72. A3-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları	114
4.73. A3-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri	115
4.74. W1 no'lu film XRD deseni	117
4.75. W2 no'lu film XRD deseni	117
4.76. W3 no'lu film XRD deseni	118
4.77. W4 no'lu film XRD deseni	119
4.78. W1 no'lu film SEM görüntüsü.....	120
4.79. W2 no'lu film SEM görüntüsü.....	121
4.80. W3 no'lu film SEM görüntüsü.....	121
4.81. W4 no'lu film SEM görüntüsü.....	122
4.82. W1 no'lu film AKM görüntüsü.....	124
4.83. W2 no'lu film AKM görüntüsü.....	124
4.84. W3 no'lu film AKM görüntüsü.....	125
4.85. W4 no'lu film AKM görüntüsü.....	125
4.86. Tungsten katkılı CIGSe filmlerin soğurma spektrumları	126
4.87. Tungsten katkılı CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri	127
4.88. Mo1 no'lu film XRD deseni	129
4.89. Mo2 no'lu film XRD deseni	129
4.90. Mo3 no'lu film XRD deseni	130
4.91. Mo4 no'lu film XRD deseni	131
4.92. Mo1 no'lu film SEM görüntüsü	132
4.93. Mo2 no'lu film SEM görüntüsü	133
4.94. Mo3 no'lu film SEM görüntüsü	133
4.95. Mo4 no'lu film SEM görüntüsü	134
4.96. Mo1 no'lu film AKM görüntüsü.....	136
4.97. Mo2 no'lu film AKM görüntüsü.....	136
4.98. Mo3 no'lu film AKM görüntüsü.....	137

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sekil

Sayfa

4.99. Mo4 no'lu film AKM görüntüsü.....	137
4.100. Molibden katkılı A-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları	138
4.101. Molibden katkılı A-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri	139
5.1. Basınç değerinin özellikler üzerine etkisi.....	144
5.2. Basınç değerinin kristal yapı üzerine etkisi.....	144
5.3. Basınç değerinin yüzey özellikleri üzerine etkisi	145

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

1.1. Vakumlu üretim teknikleri ile farklı enstitü veya şirketler tarafından üretilen CIGSe güneş hücreleri	8
1.2. Vakumsuz üretim teknikleri ile farklı enstitü veya şirketler tarafından üretilen CIGSe güneş hücreleri	9
2.1. Yarıiletkenlerin kristal yapısı ve bant özellikleri (Grundmann, 2016).....	17
3.1. Filmlerin üretiminde kullanılan hedef malzemeleri	30
3.2. Birinci grup CIGSe filmlerin üretim parametreleri	31
3.3. İkinci grup CIGSe filmlerin üretim parametreleri	32
3.4. A1-CIGSe filmlerin üretim parametreleri	33
3.5. A2-CIGSe filmlerin üretim parametreleri	34
3.6. A3-CIGSe filmlerin üretim parametreleri	35
3.7. Tungsten katkılı CIGSe filmlerin üretim parametreleri	35
3.8. Molibden katkılı CIGSe filmlerin üretim parametreleri.....	37
4.1. Birinci grup CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri.....	58
4.2. Birinci grup CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü	59
4.3. Birinci grup CIGSe filmlerin element analizleri	63
4.4. Birinci grup CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları.....	64
4.5. Birinci grup CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri	68
4.6. Birinci grup CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları	71
4.7. Birinci grup CIGSe filmlerin öz direnç ölçüm sonuçları	71
4.8. İkinci grup CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri.....	76
4.9. İkinci grup CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü	76
4.10. İkinci grup CIGSe filmlerin element analizleri	80

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.11. İkinci grup CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları	80
4.12. İkinci grup CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri	82
4.13. İkinci grup CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları	84
4.14. İkinci grup CIGSe filmlerin öz direnç ölçüm sonuçları	85
4.15. İkinci grup CIGSe filmlerin kalınlık değerleri	86
4.16. A1-CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri.	89
4.17. A1-CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü	90
4.18. A1-CIGSe filmlerin element analizleri	92
4.19. A1-CIGSe filmlerin Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları	92
4.20. A1-CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri	94
4.21. A1-CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları	96
4.22. A1-CIGSe filmlerin öz direnç ölçüm sonuçları	96
4.23. A1-CIGSe filmlerin kalınlık değerleri	97
4.24. A2-CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri.	99
4.25. A2-CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü	100
4.26. A2-CIGSe filmlerin element analizleri	102
4.27. A2-CIGSe filmlerin Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları	102
4.28. A2-CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri	104
4.29. A2-CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları	106
4.30. A2-CIGSe filmlerin öz direnç ölçüm sonuçları	106
4.31. A3-CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri	109
4.32. A3-CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü	109

ÇİZELGELER DİZİNİ

<u>Cizelge</u>	<u>Sayfa</u>
4.33. A3-CIGSe filmlerin element analizleri	111
4.34. A3-CIGSe filmlerin Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları	112
4.35. A3-CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri	113
4.36. A3-CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları	115
4.37. A3-CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları.....	116
4.38. Tungsten katkılı CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri.....	119
4.39. Tungsten katkılı CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü	120
4.40. Tungsten Katkılı CIGSe filmlerin element analizleri.....	123
4.41. Tungsten Katkılı CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları	123
4.42. Tungsten katkılı CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri	125
4.43. Tungsten katkılı CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları.....	127
4.44. Tungsten katkılı CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları.....	128
4.45. Molibden katkılı CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri.....	131
4.46. Molibden katkılı CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü	132
4.47. Molibden katkılı CIGSe filmlerin element analizleri	135
4.48. Molibden katkılı CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları	135
4.49. Molibden katkılı CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri.....	137
4.50. Molibden katkılı CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları	139
4.51. Molibden katkılı CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları	140
5.1. Birinci grup CIGSe filmlerinin özellikleri	141
5.2. İkinci grup CIGSe filmlerinin özellikleri	142
5.3. Gümüş katkılı CIGSe filmlerinin özellikleri	145
5.4. Tungsten katkılı CIGSe filmlerinin özellikleri.....	148

ÇİZELGELER DİZİNİ

Cizelge

Sayfa

5.5. Molibden katkılı CIGSe filmlerinin özellikleri	149
5.6. Filmlerin analiz sonuçları özet tablosu	150



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler

u	Anyon Yer Değiştirmesi
η	Tetragonal Oran
x	Anyon Koordinatı
n	Kırılma İndeksi
α	Soğurma Katsayısı
d	Film Kalınlığı
T	Geçirgenlik
R	Yansıma
A	Soğurma
ρ	Özdirenç
J	Akım Yoğunluğu

Kısaltmalar

Açıklama

PVD	Fiziksel Buhar Biriktirme
AKM	Atomik Kuvvet Mikroskobu
R_a	Ortalama Yüzey Pürüzlülüğü
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
EDS	Enerji Dağılım X-ışını Spektrometresi
XRD	X-Işını Kırınımı
UV	Ultraviyole

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

<u>Kısaltmalar</u>	<u>Açıklama</u>
E _g	Optik Bant Aralığı
IPA	İzopropil Alkol
SN	Sıra No
a-Si	Amorf Silikon
mc-Si	Mikrokristal Silikon
CdTe	Kadmiyum Tellür
CdS	Kadmiyum Sülfür
CIGSe	Bakır İndiyum Galyum Selenyum
A-CIGSe	Gümüş Katkılı Bakır İndiyum Galyum Selenyum
DSSC	Boyaya Duyarlı Güneş Pili
NREL	ABD Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı
ODC	Sıralı Kusurlu Bileşikler
OVC	Sözde Sıralı Boşluk Bileşiği
İBM	İletim Bandı Minimumu
DBM	Değerlik Bandı Minimumu
ΔCF	Kristal Alan Bölünmesi
ΔSO	Spin-Yörünge Bölünmesi
AH	Ağır Hol
HH	Hafif Hol
SY	Spin-Yörünge

SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**Kısaltmalar****Açıklama**

JWZ

Jaffe Wei Zunger

KCN

Potasyum Siyanür

SCR

Uzay Yük Bölgesi

 R_{sh}

Levha Direnci

BSD

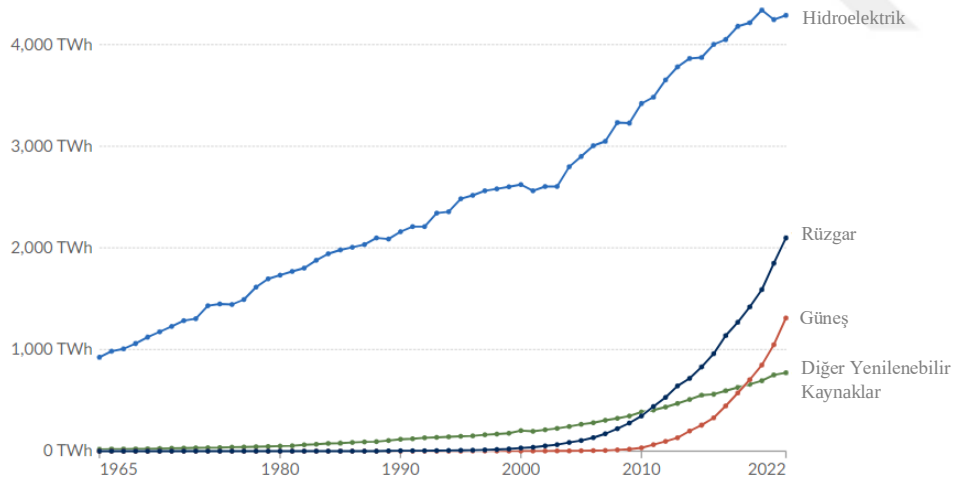
Geri Saçılmış Elektron Detektörü

FWHM

Yarı Maksimumun Tam Genişliği

1. GİRİŞ VE AMAÇ

Sanayi Devrimi'nden bu yana enerji kullanımı giderek artmaktadır. Küresel nüfus artışı ile birlikte gelişmekte olan ülkelerde sanayileşme artarken, enerji talebi de bu doğrultuda çok yüksek seviyelere ulaşmıştır. Günümüzde kullanılan enerjinin yarısından fazlası fosil yakıtlardan gelmekte olup, fosil yakıtların küresel iklim ve insan sağlığı üzerinde önemli etkileri vardır (Gray, 2017). Küresel sera gazı emisyonlarının dörtte üçü, enerji kullanımında fosil yakıtların yakılmasından kaynaklanmaktadır (Ritchie vd, 2024). Fosil yakıt kullanımındaki bu sorunlar nedeniyle güneş enerjisi gibi yenilenebilir enerji kaynaklarına yönelinmiştir. Yakın zamana kadar, ana yenilenebilir enerji kaynağı olarak hidroelektrik ve rüzgâr kullanılırken güneş paneli teknolojisindeki yeni gelişmelerle birlikte, güneş enerjisi kullanımında büyük bir artış meydana gelmiştir. Şekil 1.1'de, dünya genelinde 1965'ten 2022'ye kadar yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik üretim miktarı gösterilmektedir (Ritchie vd, 2024).



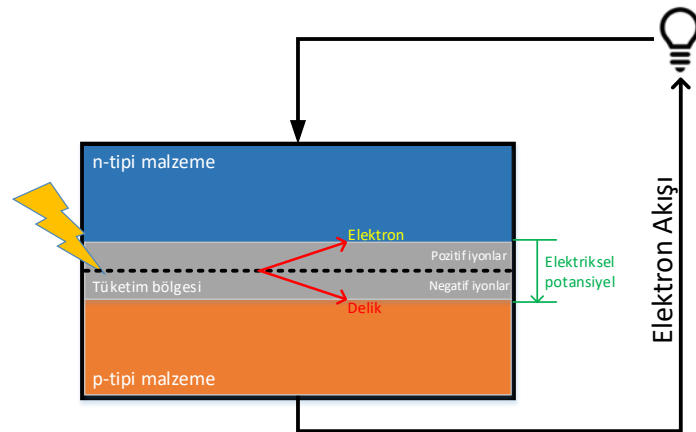
Şekil 1.1 Dünyada kaynağına göre yenilenebilir enerji üretimi (Ritchie vd., 2024)

Şekil 1.1'den, küresel olarak hidroelektrik enerjinin açık ara en büyük yenilenebilir enerji kaynağı olduğu görülmektedir. Ancak rüzgâr enerjisi kullanımı 2000 yılından ve güneş enerjisi kullanımı da 2010 yılından sonra hızla artmıştır. 2060 yılında güneş ve rüzgâr kapasitelerindeki artış ile birlikte yenilenebilir enerji kaynaklarının elektrik üretimine hakim olması beklenmektedir. Dünya Enerji Konseyi'ne göre güneş ve rüzgâr enerjisi, 2014 yılında

elektrik üretiminin yalnızca %4'ünü oluştururken, bu değerin 2060 yılında %20 - %39'a ulaşması beklenmektedir (Ritchie vd, 2024).

Fotovoltaik hücreler, 1839 yılında Fransız bilim adamı Edmond Becquerel tarafından keşfedilen fotovoltaik etki yoluyla güneş ışınımını elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken malzemelerin kullanıldığı cihazlardır. İlk kez 1887'de yılında Heinrich Hertz tarafından ışığın, katı bir yüzeyden elektronları serbest bırakarak güç oluşturduğu keşfedilmiştir. Ayrıca bu yöntemde, UV ışığın görünür ışığa kıyasla daha fazla güç ürettiğini de gözlemlemiştir. Fotovoltaik etki, güneş ışığından gelen fotonların bir malzemeye çarpması ile başlamaktadır. Bu fotonlar, malzemedeki elektronlar tarafından soğurulur. Böylece elektronlar daha yüksek enerji seviyelerine geçerek iletim bandına ulaşmaktadır. Her yarıiletken, bir elektronu uyararak iletim bandına atlayabilmesi için gereken minimum enerjiyi temsil eden E_g optik bant aralığına sahiptir. Elektronlar, yarıiletken üzerine uygulanan elektrik alanın ters yönünde hareket edecek ve bu da bir elektrik akımı oluşturacaktır (Sánchez vd, 2019).

Güneş pilleri olarak da bilinen fotovoltaik hücreler, n ve p tipi olmak üzere farklı elektron konsantrasyonlarına sahip iki farklı tipte yarıiletkenden oluşmaktadır. Bir güneş pilinin şematik gösterimi Şekil 1.2'de görülmektedir.



Şekil 1.2 Bir güneş pilinin n tipi ve p tipi katmanları gösteren şematik gösterimi

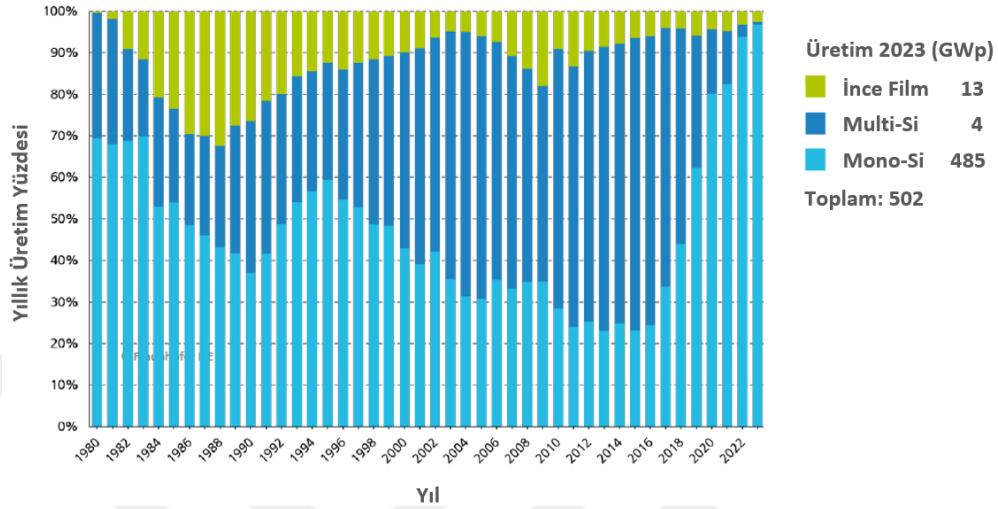
Yarıiletkenler, elektronların n bölgesinden taşınarak p bölgesindeki mevcut holleri doldurmasıyla elektrik alan oluşturan bir p-n bağlantısı oluşturmak üzere bir araya getirilir. Işık, güneş piline çarptığında elektronlar fotonlardan gelen enerjiyi soğurmaktadır. Bu da

fotonların bağlarını kırmasına ve malzeme üzerinde dolaşmasına neden olur. Elektronun bu hareketi iki yük taşıyıcısı ve bir hol-elektron çifti oluşturur. Bunlar elektrik alanı tarafından itilir ve p-n eklemi boyunca iletilir (Zaidi, 2018).

Güneş pili teknolojilerinin sınıflandırılması ışık soğurucu malzemelerine göre yapılmaktadır. Yeni teknolojilerin gelişmesiyle birlikte güneş pilleri 4 ana kategoride sınıflandırılmıştır.

- Birinci Nesil: Kalın kristal filmlere dayanan güneş pili teknolojisidir. Farklı yarıiletken malzemelerden yapılmış çoklu p-n bağlantıları içeren, çoklu bağlantı hücreleri için kullanılan kristal silikon (Si), polikristal ve monokristal bazlı hücreleri ve wafer bazlı c-Si ve GaAs hücrelerini kapsamaktadır (Sánchez vd, 2019).
- İkinci Nesil: İnce film teknolojisinin kullanımına dayanan güneş pili teknolojisidir. İkinci nesil ile birinci nesil teknolojiye bağlı maliyetleri azaltmak amaçlanmıştır. Üretimleri ilk nesle göre daha az enerji tüketmektedir. Kullanılan yarıiletken malzemenin azalması ve üretim sırasında enerji tüketiminin daha az olması, maliyetin düşmesine neden olmuştur. İnce film güneş pillerinde Amorf Silikon (a-Si), Mikrokristal Silikon (mc-Si), Kadmiyum Tellür (CdTe), Kadmiyum Sülfür (CdS) ve Bakır-İndiyum-Galyum-Selenyum (CIGSe) filmleri kullanılmaktadır (Sánchez vd, 2019). Bu tezde Bakır-İndiyum-Galyum-Selenyum (CIGSe) filmleri ve türevleri incelenmektedir
- Üçüncü Nesil: İkinci nesil ince film biriktirme teknikleri ile birlikte nano yapıları veya organik malzemeler kullanabilen yeni yarıiletken mimarileri kullanan yüksek verimli güneş pili teknolojisidir. Boyaya duyarlı (DSSC'ler), organik ve polimerik, perovskit, kuantum nokta ve çoklu bağlantı gibi güneş pillerini kapsamaktadır (Sánchez vd, 2019).
- Dördüncü Nesil: Düşük maliyetli güneş panellerinin optoelektronik özelliklerini geliştirmeyi amaçlamaktadır. Dördüncü nesil güneş pilleri, organik malzeme ile inorganik malzemenin bir karışımıdır. Çünkü bu teknoloji, polimer ince filmlerin (organik malzeme) düşük maliyetini ve esnekliğini yeni inorganik nanoyapıların (inorganik malzeme) stabilitesi ile birleştirmektedir (Verma, 2016).

Güneş pilleri 4 nesil olarak sınıflandırılmasına rağmen güneş panellerinin üretimi çoğunlukla birinci ve ikinci nesillere ait olan mono-Si, multi-Si (poly-Si) ve ince film teknolojilerine dayanmaktadır (Şekil 1.3).



Şekil 1.3 1980'den 2023'e kadar teknolojiye göre güneş pili üretimi (Fraunhofer, 2024)

Güneş panelleri, Şekil 1.3'den de görüldüğü üzere çoğunlukla Si bazlı hücrelerden yapılmaktadır. Bunun en büyük nedeni, silikonun en çok bulunan ikinci malzeme olması ve satın alma maliyetinin düşük olmasıdır. İnce film teknolojisine dayanan güneş hücreleri, yaklaşık olarak Si bazlı hücrelere eşit verimlilik sunmaktadır. Ancak buna rağmen yıllık üretimin küçük bir yüzdesini oluşturmaktadır. Ayrıca kristal Si teknolojisiyle karşılaştırıldığında direkt geçişli enerji bant aralığına sahip olmaları gibi daha iyi malzeme özelliklerine sahiptirler. Genellikle ince film güneş hücreleri ışığı Si bazlı hücrelere göre 10 ile 100 kat daha verimli bir şekilde soğurabilmektedir. İnce film güneş hücrelerinde yalnızca bir mikron kalınlığında katmana ihtiyaç duyulmaktadır. Bu özellik, ihtiyaç duyulan malzeme miktarında büyük bir azalma anlamına gelmekte ve ince film hücrelerini Si hücrelerine göre daha ucuz bir alternatif haline getirmektedir (Verma, 2016).

CIGSe bazlı güneş hücreleri, aşağıda verilen özellikleri sayesinde ince film güneş hücreleri için en çekici malzemelerden biri haline gelmiştir.

- Laboratuvar hücre verimliliğinin %20'nin üzerinde olması
- Üretim için çok yüksek esneklik sağlaması
- Serbest alttaş seçimi (cam veya esnek folyolar)

CIGSe malzemesinin tarihi, 1950'lerin başında Hahn ve diğerleri tarafından üçlü bileşik CuInSe_2 'nin ilk kez sentezlenmesi ve yarıiletken özelliklerin analiz edilmesiyle başlamıştır. 1950'lerin ortalarında güneş pili teknolojisi, ilk Si ve CdS bazlı güneş pilleri yüksek dönüşüm verimliliklerine ulaşana kadar Se bazlı fotodedektör uygulamalarıyla sınırlıdır. 1970'lerin sonlarında ilk kalkojenit bazlı ince film güneş pilleri (özellikle Cu_2S -CdS), kristal Si güneş pillerinin gelişimine paralel olarak %10'luk verimliliğe yaklaşılarak umut verici bir teknoloji olmuştur. Bu teknolojinin geliştirilme süreci, fotovoltaiik işlem altında iyonik iletken Cu_2S 'nin stabilite sorunları nedeniyle sekteye uğramıştır. İkili bakır kalkojenit bileşiğine indiyumun eklenmesi, doğası gereği stabil bir bileşik oluşturmuştur. CIGSe bazlı bir güneş pilinin ilk başarılı üretimi, 1974 yılında Wagner ve arkadaşları tarafından Bell Laboratuvarlarında gerçekleştirilmiştir. İlk olarak yaklaşık %5'lik bir güç dönüşüm verimliliği elde edilmiştir. 1975 yılında verimliliği %12'ye çıkaran tek kristalli CIGSe-CdS p-n bağlantısı üretilmiştir. Böylece bu malzemenin güneş pillerinde kullanılma potansiyeli gösterilmiş olup, bunun sonucunda farklı şirketler de CIGSe hücrelerini geliştirmeye başlamıştır (Richter vd., 2013). 1980'lerde eş buharlaştırma ve perkürsör reaksiyonu olmak üzere iki düşük maliyetli biriktirme yöntemi geliştirilmiştir. Bu sayede Boeing Şirketi'nin eş buharlaştırma yöntemini kullanarak İndiyum'un Galyum'la değiştirilmesine olanak tanınmış ve CIGSe hücreleri uygulanabilir bir ince film güneş pili haline getirilmiştir. Ayrıca 1980'li yıllarda ARCO Solar firması tarafından eş püskürtme yöntemi geliştirilerek verimlilik %14,1'e kadar çıkarılmıştır. Amerika Birleşik Devletleri'ndeki Ulusal Yenilenebilir Enerji Laboratuvarı (NREL), 1994'ten 2002'ye kadar CIGSe hücrelerinin %15,9'lık verimlilik rekorunu elinde tutmuş ve 2003 yılında İsveç Angström Güneş Merkezi'ndeki Uppsala Üniversitesi tarafından %16,6'lık verimlilik oranıyla geçilmiştir (Liu vd., 2012). İlerleyen yıllarda NREL, üç aşamalı eş buharlaştırma prosesi geliştirmiştir. 2011'de bu proses ZSW'de (Almanya Stuttgart'taki güneş enerjisi merkezi) uygulanarak verimlilik %20,3'e kadar ulaşmıştır. 2013 yılında Empa (İsviçre

Federal Laboratuvarları) yaklaşık 500 °C sıcaklıkta esnek bir poliimid alttaş üzerine %20,4'lik verim ile en yüksek performanslı ince film güneş pili olan CIGSe güneş pilini başarıyla üretmiştir. ZSW'de uygulanan biriktirme sonrası işlemleri, verimlilik rekorunu 2014 yılında %21,7'ye çıkarmıştır. 2017 yılında Solar Frontier, CIGSe güneş pilinde kadmiyum yerine çinko oksit sülfür (Zn(O,S)) kullanarak %22,9 verimlilik elde etmiştir. Daha sonra 2019 yılında yine Solar Frontier, 1 cm²'lik kadmiyum içermeyen CIGSe güneş pilinde %23,35'lik yeni bir rekora ulaşmıştır (Hutchins, 2019).

CIGSe'nin neden en umut verici bir güneş pili teknolojilerinden biri olduğunu gösteren çok sayıda özelliği vardır. CIGSe'nin diğer malzemelere göre avantajlı olan bu özellikleri aşağıda verilmiştir (Petrova-Koch vd., 2020).

- CIGSe, doğrudan bant aralığına ve $10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ mertebesinde yüksek optik soğurma katsayısına sahip bir yarıiletken olup, 3 µm veya daha az kalınlık ile güneş ışığının verimli soğurmasında kullanılabilir.
- Alkali metaller ile özellikle Na ve K yoluyla katkılanabilmektedir.
- Tek bir kristalden bile daha iyi olabilen, doymuş kusurlara ve elektriksel özelliklere sahip mikrokristal olarak elde edilebilmektedirler.
- Hem vakumlu hem de vakumsuz çok çeşitli biriktirme yöntemleri mevcuttur.
- Alttaş yapısı, cam, polimer veya metal folyo gibi çok farklı alttaşların serbestçe seçilmesine olanak tanımaktadır.
- Yüksek esneklikte, hafif ve malzemeden tasarruf sağlayan cihazların üretimi, otomotiv, havacılık ve eğlence uygulamalarına optimum entegrasyon sağlamaktadır.

CIGSe filmleri için kullanılan birçok üretim tekniği mevcuttur. CIGSe filmleri için üretim süreçlerini anlamak, soğurucu özellikleri ve buna bağlı olarak da güneş pili verimliliğinin geliştirilmesi için önemlidir. Üretim teknikleri genel olarak vakumlu ve vakumsuz olarak iki ana başlıkta sınıflandırılabilir. Vakumlu ve vakumsuz üretim teknikleri arasındaki en belirgin fark üretim maliyetidir. Vakumsuz üretim teknikleri ile üretilen soğurucular düşük maliyetli olmasına rağmen vakumlu üretim teknikleri ile üretilenlere kıyasla daha düşük verimliliğe sahiptir. Vakumsuz üretim teknikleri düşük maliyeti sayesinde çekici olmasına rağmen çoğu endüstriyel şirket yüksek verimlilikleri,

tekrarlanabilirlikleri ve stabiliteleri nedeniyle daha uygulanabilir olan vakumlu üretim tekniklerini tercih etmektedir. Yüksek kalitede bir CIGSe film elde etmek için Cu ve Ga kompozisyon aralığını ayarlamak, alttaş sıcaklığını kontrol etmek ve Se fazlalığına engel olmak önem arz etmektedir (Scheer ve Schock, 2011) .

Vakumlu üretim teknikleri için, NREL tarafından “üç aşamalı” eş buharlaştırma işlemi olarak adlandırılan karmaşık bir üretim yöntemi geliştirilmiş ve bu yöntem uzun bir süre rekor verimliliğe sahip olmuştur (Jackson vd, 2014). Bu üç aşamalı yöntemde ilk aşamada, bir $(\text{In,Ga})_2\text{Se}_3$ tabakası $300\text{-}400^\circ\text{C}$ 'lik bir alttaş sıcaklığında büyütülür. İkinci aşamada, Cu ve Se, alttaş tipine ve ek alkali katmanın eklenmesine (örn. NaF, KF) bağlı olarak $450\text{-}600^\circ\text{C}$ 'lik alttaş sıcaklığında eş buharlaştırılır (Chirilă vd., 2011). Bu aşamada, malzemenin yeniden kristalleşmesine yardımcı olan, yüksek Cu hareketliliğine sahip, yarı sıvı bir Cu_{2-x}Se fazı oluşur. Sonuç olarak film Cu açısından zengin hale gelmekte ve büyük tanelere ve yüksek yüzey pürüzlülüğüne sahip olmaktadır. Üçüncü aşamada ise In, Ga ve Se ikinci aşama ile aynı alttaş sıcaklığında eş buharlaştırılır ve üretim süreci tamamlanır. Se yüksek alttaş sıcaklığında düşük yapışma katsayısına sahiptir. Bu nedenle yetersiz Se oluşmasını önlemek için her üç aşamada da fazla miktarda Se kullanılmaktadır (Scheer ve Schock, 2011). Üç aşamalı eş buharlaştırma yönteminin avantajları, verimlilik için önemli olan Ga kompozisyonunun kontrol kolaylığı ve yüksek oranda tekrarlanabilir Na katkılamaının yapılabilirliğidir. Dezavantajı ise üretim sürecinin çok karmaşık olmasıdır. Bu karmaşıklık nedeniyle tüm sürecin izlenmesi ve üretim parametrelerinin kontrolü çok zor hale gelmektedir.

CIGSe filmlerin üretiminde kullanılan diğer bir önemli vakumlu üretim tekniği de Cu, In, Ga ve Se birikimini ve CIGSe oluşumunu iki aşamaya ayıran iki aşamalı üretim tekniğidir. İlk olarak, metaller, metal oksitler veya metal selenitler kullanılarak katmanlar halinde veya bir yığın halinde oda sıcaklığında veya düşük alttaş sıcaklığında buharlaştırma veya saçtırma yapılır. İkinci aşamada ilk aşamada oluşturulan filme, 500°C 'nin üzerindeki bir alttaş sıcaklığında H_2Se gazı ortamında tavlama işlemi gerçekleştirilir (Wilson vd., 2009). Solar Frontier şirketi bu iki aşamalı yöntemi kullanarak %20,9'luk bir verim elde etmiştir (Hutchins, 2019). Fakat H_2Se gazının çok toksik olması büyük bir sorun teşkil etmektedir.

Vakumsuz üretim teknikleri, genel olarak vakumlu üretim tekniğinde de kullanılan iki aşamalı üretim tekniğine dayanmaktadır. Vakumsuz üretim tekniğinin farkı, ilk katmandaki biriktirme yöntemidir. İlk katman için genellikle elektro-biriktirme (Reinhard vd., 2013) ve doğrudan sıvı kaplama yöntemleri (Todorov vd., 2013) kullanılmaktadır. Bu yöntemlerde meydana gelen kompleksleştirici maddelerin veya ilave bileşiklerin ayrıştırılması için ikinci aşamada tavlama işlemi gerçekleştirilmektedir. İlk aşamada Cu açısından zengin bir CuInSe_2 filminin elektro-biriktirme tekniği ile oluşturulduğu ve ardından In ve Se'nin 550°C 'lik bir alttaş sıcaklığında buharlaştırıldığı bir hibrit bir üretim tekniği de literatür de mevcuttur (Bhattacharya vd., 1997). Vakumsuz üretim tekniklerinin tümü, CIGSe oluşumu için yüksek sıcaklıkta tavlama gerektirmekte ve verimlilikte vakumlu tekniklere göre düşük kalmaktadır.

Çizelge 1.1 Vakumlu üretim teknikleri ile farklı enstitü veya şirketler tarafından üretilen CIGSe güneş hücreleri

SN	Enstitü/ Şirket	Hücre Verimliliği (%)	Biriktirme Tekniği	Alttaş Sıcaklığı ($^\circ\text{C}$)	Kaynaklar
1	ZSW	20,7 / 19,1 / 16,8	Eş buharlaştırma	610-620	Jackson vd., 2014 Hariskos vd., 2012 Powalla vd., 2013 Jackson vd., 2007
2	EMPA	20,4 / 14,8	Eş buharlaştırma	450	Chirilă vd., 2013 Reinhard vd., 2013
3	NREL	19,9 / 15,8	Eş buharlaştırma	600	Repins vd., 2008 Contreras vd., 2012
4	HZB	19,4	Eş buharlaştırma	610	Haarstrich vd., 2011
5	AIST	19,4 / 15,9 / 18,3 / 18,6	Eş buharlaştırma	-	Ishizuka vd., 2013 Moriwaki vd., 2013 Kamikawa-Shimizu vd., 2013
6	Uppsala	18,6 / 17,4	Eş buharlaştırma	520	Lindahl vd., 2013 Wallin vd., 2012
7	AGU	18,4	Eş buharlaştırma	540	Nakamura vd., 2013 Kobayashi vd., 2014
8	Delaware	17,9	Eş buharlaştırma	-	Hanket vd., 2012
9	Solibro	20,5 / 18,7	Eş buharlaştırma	-	Chaisitsak vd., 2002 Green vd., 2014
10	XsunX	16,4	Çok alanlı eş buharlaştırma	-	Xsunx, 2011
11	Solarion	15,7	İyon ışın destekli eş buharlaşma	-	Reinhard vd., 2013

SN	Enstitü/ Şirket	Hücre Verimliliği (%)	Biriktirme Tekniği	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Kaynaklar
12	Global Solar Energy	15,5 / 13,2	Eş buharlaştırma	-	Wiedeman vd., 2010
13	Fujifilm	15,9	Eş buharlaştırma	-	Moriwaki vd., 2013
14	Solar Frontier	23,4 / 20,9 / 17,8	Saçtırma, Selenizasyon, Sülfürüzasyon	-	Hutchins, 2019 Nakamura vd., 2013
15	Avancis	16,6	Saçtırma, Hızlı Termal İşlem	-	TSMC Solar, 2013
16	Miasolé	17,3 / 15,7	Saçtırma, Selenizasyon	-	Green vd., 2014 Reinhard vd., 2013
17	TSMC	15,7	Saçtırma, Selenizasyon, Sülfürüzasyon	-	TSMC Solar, 2013
18	Stion	23,2	Saçtırma, Selenizasyon, Sülfürüzasyon	-	Business Wire, 2024

Çizelge 1.2 Vakumsuz üretim teknikleri ile farklı enstitü veya şirketler tarafından üretilen CIGSe güneş hücreleri

SN	Enstitü/ Şirket	Hücre Verimliliği (%)	Biriktirme Tekniği	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Kaynaklar
1	NREL	11,7 / 14,1	Elektro- biriktirme, selenizasyon, hidrit	550	Hariskos vd., 2012 Powalla vd., 2013 Jackson vd., 2007
2	IRDEP	9,4 / 11,6	Elektro- biriktirme, selenizasyon	550	Chirilă vd., 2013 Reinhard vd., 2013
3	Purdue	12	Knife kaplama, selenizasyon	500	Repins vd., 2008 Contreras vd., 2012
4	CIAC	10,1	Spin kaplama, tavlama	360	Haarstrich vd, 2011
5	Oregon	8,01	Spin kaplama, selenizasyon	530	Ishizuka vd.,2013 Moriwaki vd., 2013 Kamikawa-Shimizu vd.,2013
6	KIST	8,28	Spin kaplama, selenizasyon	500	Lindahl vd., 2013 Wallin vd., 2012
7	Nanosolar	17,12	Baskı, selenizasyon	-	Nakamura vd., 2013 Kobayashi vd., 2014
8	ISSET	13,6 / 12	Baskı, selenizasyon	-	Hanket vd., 2012

SN	Enstitü/ Şirket	Hücre Verimliliği (%)	Biriktirme Tekniği	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Kaynaklar
9	Nexcis	15,9 / 12,2	Elektro- biriktirme, Hızlı Termal İşlem	-	Green vd., 2014 Hanergy America, 2014 Green vd., 2014

Önemli enstitüler tarafından üretilen CIGSe güneş hücreleri üretim teknikleri ile birlikte Çizelge 1.1 ve Çizelge 1.2’de verilmiştir. Bunların dışında günümüze kadar CIGSe soğurucu katmanı ile ilgili yapılan birçok çalışma da mevcuttur. Fakat halen hücre performansını sınırlayan ve dikkate alınması gereken temel sorunlar bulunmakta olup, aşağıda sıralanmıştır.

- Mevcut CIGSe soğurucu tabakaları karmaşık ve uzun bir üretim sürecine sahiptir ve vakumlu veya vakumsuz da olsa çok adımlı üretim sürecinden geçmeleri gerekmektedir. Ayrıca, CIGSe ile endüstriyel olarak üretilen güneş hücrelerinin verim oranı istenilen seviyede değildir (Zhou ve Li, 2021).
- Hem vakumlu hem de vakumsuz üretim tekniklerinde genel olarak yüksek sıcaklıklar kullanılmakta olup, daha düşük sıcaklıklar altında gerçekleştirilebilen ve esnek tabakalar üzerine uygulanabilen bir üretim süreci geliştirmek ve tasarlamak acil bir ihtiyaçtır (Zhou ve Li, 2021).
- En yüksek verim elde edilen üretim tekniklerinde selenizasyon işlemi uygulanmaktadır. Selenizasyon işleminde H_2Se gazı kullanılmaktadır. Se yüksek toksisite göstermese de, selenyum bileşikler (örneğin H_2Se) oldukça toksiktir. Bu nedenle, CIGSe filmlerinin üretimi için farklı teknikler geliştirmek veya daha çevre dostu malzemeler bulmak hala çalışılması gereken bir konulardır (Zhou ve Li, 2021).

Bu sorunlar, CIGSe güneş hücrelerinin pratik uygulamasını olumsuz etkilemiş, gerçek hayatta ve iş dünyasında yaygın kullanımını sınırlamıştır. Bu nedenle, CIGSe ince film güneş hücrelerinin verimliliğini daha da artırmak için gelecekteki araştırmalarda malzeme optimizasyonu ve arayüz performansı araştırmalarının yapılması gerekmektedir.

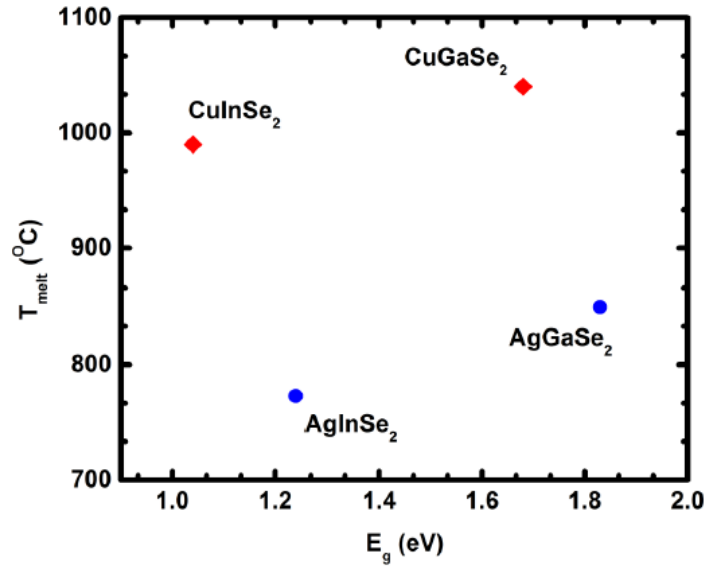
Yukarıda da belirtildiği üzere endüstriyel olarak kullanılabilen soğurucular genel olarak üç aşamalı veya iki aşamalı üretim teknikleri ile üretilmişlerdir. Fakat bu üretim tekniklerinde yukarıda belirtilen sorunlar bulunmaktadır. Bu sorunlar dikkate alınmış ve bu sorunları ortadan kaldırmak için bu tez çalışmasında tek adımlı ve düşük altta sıcaklığının uygulandığı üretim tekniği tercih edilmiştir. Tek adımlı teknik ile CIGSe filmlerinin optik bant aralığı, yüzey özellikleri ve öz direnç gibi önemli özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Ayrıca bu özelliklerin geliştirilmesi adına Gümüş (Ag), Tungsten (W) ve Molibden (Mo) katkılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir.

Aynı gruba ait elementlerin aynı sayıda değerlik elektronuna sahip olduğu ve bu nedenle genellikle benzer kimyasal özelliklere sahip olduğu iyi bilinmektedir. Hem Cu hem de Ag IB grubuna aittir. Bu sayede Ag, Cu'nun yerine katkılanabilmekte olup CuInSe gibi AgInSe filmleri de fotovoltaik soğurucu filmler olarak kullanılabilen yarıiletken malzemelerdir. Literatürdeki verilere göre, Cu'nun Ag ile kısmen yer değiştirmesi soğurucuların performanslarını iyileştirebilmektedir. Literatürde yer alan farklı çalışmalarda farklı miktarlarda Ag katkısının kullanılması, film özelliklerinde büyük farklılıklara yol açmıştır (Wang vd., 2022).

Literatürdeki çoğu çalışma Ag katkılanmış ve Ag katkılanmamış numuneleri karşılaştırarak Ag'nin faydalı etkilerini tartışmaktadır (Valdes vd., 2019; Zhao vd., 2020). Ancak Ag ve Cu'nun etkileri arasındaki fark göz ardı edilmektedir. Cu kompozisyonunu uygun bir aralıkta arttırmak filmin kalitesini de arttırabilir. Bu nedenle, Ag katkılamanın etkilerini daha fazla araştırmak ve daha doğru sonuçlara varmak için iki unsurun etkilerinin karşılaştırmalı bir çalışması gereklidir. Literatürde bildirilen çalışmaların çoğu aynı zamanda aşırı Ag katkılamanın olumsuz etkilerinden de bahsetmekte olup uygun Ag katkılama aralığı belirtilmemektedir.

Eş buharlaştırma (Valdes vd., 2019; Zhang vd., 2017), çözelti yöntemleri (Zhao vd., 2020) veya CIGSe hedeften sıçratma tekniği ile biriktirilen CIGSe filmlerinin Se ortamında tavlanmasıyla üretilen (Zhai vd., 2021) Ag katkılı CIGSe üzerine çalışmalar mevcuttur. Fakat, bugüne kadar magnetron saçırma tekniği ile CIGSe tek alaşım hedeften ve Ag hedeften saçırma ile biriktirilen üretilen Ag katkılı CIGSe soğurucuları hakkında çok az rapor bulunmaktadır (Wang vd., 2022).

İnce film güneş hücrelerinde, hücre verimliliğine farklı parametreler etki etmektedir. Bu parametrelerden biri, soğurucu katmanın optik bant aralığının (E_g) güneş spektrumu için optimize edilip edilmediğidir (Shockley ve Queisser, 1961). En yüksek verimliliğe sahip CIGSe laboratuvar güneş pilleri ~ 1.15 eV E_g ile $\sim 23\%$ verimliliğe sahiptir (Jackson vd., 2011). Bu E_g kabaca $Ga/(In+Ga) = 0,3$ 'e karşılık gelmektedir (Paulson vd, 2003). AM1.5 spektrumunu ve E_g 'yi verimlilikle ilişkilendiren Shockley-Queisser hesaplamalarına göre, güneş pilleri için maksimum teorik verimlilik ~ 1.35 eV E_g ile $\sim 31\%$ 'dir. Teorik olarak bakıldığında E_g 'yi genişleterek verimliliği arttırmak için Ga katkılanması gerekmektedir. Ancak literatürdeki çalışmalar Ga katkılanması ile E_g 1,2 eV üzerinde çıktığında farklı kusurların ortaya çıkması nedeniyle hücre verimliliğinin azaldığını göstermektedir (Boyle, 2014). Ga katkılanmasının verimliliği arttırmak için yeterli olmaması çalışmaları farklı katkılama yöntemlerini araştırmaya yöneltmiştir. Diğer yandan Ga katkılanması ile E_g genişlemesine rağmen verimliliğin artmaması bize yüksek verimlilik için soğurucu katmanın sadece bant aralığı özelliklerinin incelenmesinin yeterli olmadığı, aynı zamanda elektriksel ve yapısal özelliklerin de birlikte analiz edilmesi gerektiğini göstermektedir. Burada bahsi geçen farklı katkılama yöntemleri için Gümüş katkılanmanın da aşağıda verilen nedenlerden dolayı uygun olacağı değerlendirilmiştir.



Şekil 1.4 Cu ve Ag bazlı üçlü kalkopiritlerin erime sıcaklığına karşı E_g grafiği (Shay ve Wernick, 1975)

Cu ve Ag bazlı kalkopiritlerin karşılaştırması, Şekil 1.4'te verilmiştir. AgInSe_2 'nin bant aralığı CuInSe_2 'den daha geniştir ve AgInSe_2 'nin erime noktası CuInSe_2 'den daha düşüktür. Gümüş, $(\text{Ag,Cu})\text{InSe}_2$ 'yi oluşturmak için CuInSe_2 'ye katkılanırsa, oluşan alaşım CuInSe_2 'den daha geniş bir E_g 'ye sahip olacaktır ve aynı zamanda muhtemelen daha büyük bir $T_{\text{biriktirme}}/T_{\text{ergime}}$ oranına sahip olarak yapısal kusurları da azalacaktır. Buradan yola çıkılarak Ag, bu tez çalışmasında CIGSe soğurucu katmanının bant aralığını genişletmek ve aynı zamanda soğurucu katmanın yapısal kusurlarını azaltmak amacıyla kullanılmıştır.



2. LİTERATÜR ARAŞTIRMASI

Bu bölümde tez kapsamında yer alan CIGSe ve katkılı CIGSe filmleri ile ilgili teorik bilgiler ve literatür araştırması verilmektedir.

2.1. Yarıiletken malzemeler

2.1.1. Elemental yarıiletkenler

En iyi bilinen yarıiletkenler Si ve Ge elementleridir. Si ve Ge'nin kristal yapısı, elmas ve α -kalay (sıfır boşluklu yarıiletken) kristal yapısı ile aynıdır. Bu yapıda her atom, dört en yakın komşu atomla çevrilidir ve bir tetrahedron oluşturmaktadır. Bu tetrahedral olarak bağlanmış yarıiletkenler, elektronik endüstrisinin ve modern teknolojinin temelini oluşturmaktadır. Periyodik tablonun V ve VI gruplarından fosfor (P), kükürt (S), selenyum (Se) ve tellür (Te) gibi bazı elementler de yarıiletkendir. Bu kristallerdeki atomlar üç katlı (P), iki katlı (S, Se, Te) veya dört katlı koordine olabilmektedir. Sonuç olarak, bu elementler birkaç farklı kristal yapıda bulunabilmektedir. Ayrıca bu elementler iyi cam oluşturunuculardır. Örneğin, Se monoklinik ve trigonal kristal yapılarla veya bir cam olarak büyütülebilmektedir (Yu ve Cardona, 2010).

2.1.2. İkili bileşikler

GaAs bileşiği gibi periyodik tablonun III ve V gruplarında bulunan elementlerden oluşan bileşikler, IV. grup yarıiletkenleri ile çok benzer özelliklere sahiptir. IV. grup elementlerinden III-V bileşiklerine geçilirken, III. grup atomundan V. grup atomuna elektronik yük transferi nedeniyle bağlanma, kısmen iyonik hale gelmektedir. İyoniklik, yarıiletken özelliklerinde önemli değişikliklere neden olmaktadır. İyonlar arasındaki Coulomb etkileşimini ve elektronik bant yapısındaki temel aralığın enerjisini artırmaktadır. İyoniklik, ZnS gibi II-VI bileşiklerinde daha büyük olmakta ve bu nedenle daha önemli hale gelmektedir. Sonuç olarak, II-VI bileşik yarıiletkenlerinin çoğunun bant aralıkları 1 eV'den büyüktür. Ağır element cıva (Hg) içeren bileşikler bir istisna olup bant aralıkları 1 eV'dan küçüktür. Cıva tellür (HgTe), α -kalay benzeri sıfır bant aralıklı bir yarıiletkendir. Büyük bant

aralığına sahip II–VI bileşik yarıiletkenler, ekranlar ve lazerler için potansiyel uygulamalara sahipken, daha küçük bant aralığına sahip II–VI yarıiletkenler ise kızılötesi dedektörlerin üretimi için önemli malzemeler olmuşlardır. CuCl bileşiği gibi I–VII bileşikler daha yüksek iyoniklikleri nedeniyle daha büyük bant aralıklarına (>3 eV) sahip olma eğilimindedir. Birçoğu, bu özellikleri nedeniyle yalıtkan olarak kabul edilmektedir. Ayrıca, iyonlar arasındaki Coulomb etkileşimi nedeniyle kristalin kohezif enerjisindeki artış, tetrahedral bağlar yerine altı katlı koordine atomlar içeren kaya tuzu yapısını desteklemektedir. PbS, PbTe ve SnS gibi IV ve VI. grup elementlerinden oluşan ikili bileşikler de yarıiletken malzemelerdir. Bu bileşiklerin büyük iyonikliği de altı katlı koordine iyonları desteklemektedir. Büyük iyonikliklerine rağmen çok küçük bant aralıklarına sahip olmaları bakımından cıva kalkogenitlerine benzemektedir. Bu küçük bant aralığına sahip IV–VI yarıiletkenleri, kızılötesi dedektör olarak kullanılabilirler açısından önemlidir. Büyük bant aralığına sahip III–V bileşiği olan GaN ve $Ga_{1-x}In_xN$, mavi ışık yayan diyotlar ve lazerler için kullanılabilir (Pankove ve Moustakas, 1998).

2.1.3. Oksitler

Çoğu oksit iyi yalıtkan olsa da, CuO ve Cu₂O gibi bazı oksitler yarıiletken özellik taşıyan malzemelerdir. Bakır oksit (Cu₂O) bir mineral olarak bulunduğu için, özellikleri kapsamlı bir şekilde incelenmiş klasik bir yarıiletkendir. Genel olarak, oksit yarıiletkenler büyüme süreçleri açısından iyi anlaşılabilmiştir. Bu nedenle uygulama potansiyelleri sınırlıdır. II–VI bileşiği olan çinko oksit (ZnO) ise bir istisna olarak güç çevirici ve yapışkan bantların içeriğinde sıkça kullanılmaktadır (Yu ve Cardona, 2010).

Birçok Bakır oksitte süper iletkenliğin keşfedilmesiyle birlikte kullanım alanları da oldukça artmıştır. Müller ve Bednorz tarafından keşfedilen yüksek T_c süper iletkenlerinin ilk üyesi, yaklaşık 2 eV'luk bir bant aralığına sahip olan yarıiletken lantan bakır oksit (La₂CuO₄) temeline dayanmaktadır. Üç değerlikli lantan (La) iki değerlikli baryum (Ba) veya stronsiyum (Sr) ile değiştirildiğinde veya oksijen fazlalığı mevcut olduğunda, La₂CuO₄'e hol formunda taşıyıcılar sokulmaktadır. Yeterli taşıyıcı mevcut olduğunda, yarıiletken süper iletken bir metale dönüşmektedir. Şimdiye kadar bu malzeme ailesinde bulunan, ortam basıncında (T_c 135 K) en yüksek süper iletken geçiş sıcaklığı HgBaCa₂Cu₃O_{8+δ}'e aittir. HgBaCa₂Cu₃O_{8+δ} yüksek basınç altında $T_c \approx 164$ K'ya ulaşmaktadır (Gao vd., 1994).

2.1.4. Katmanlı yarıiletkenler

Kurşun iyodür (PbI_2), molibden disülfür (MoS_2) ve galyum selenid (GaSe) gibi yarıiletken bileşikler, katmanlı kristal yapıları ile bilinmektedir. Katmanlar içindeki bağ genellikle kovalenttir ve katmanlar arasındaki Van Der Waals kuvvetlerinden çok daha güçlüdür. Bu katmanlı yarıiletkenler, katmanlardaki elektronların davranışının yarı iki boyutlu olması nedeniyle ilgi çekici olmuştur. Ayrıca, katmanlar arasındaki etkileşim, katmanlar arasına interkalasyon olarak bilinen bir işlem ile yabancı atomlar dahil edilerek değiştirilebilmektedir (Yu ve Cardona, 2010).

2.1.5. Organik yarıiletkenler

Poliasetilen $[(\text{CH}_2)_n]$ ve polidiasetilen gibi birçok organik bileşik yarıiletkenlerdir. Organik yarıiletkenler henüz hiçbir elektronik cihazda kullanılmasa da, gelecekteki uygulamalar için umut verici malzemelerdir. Organik yarıiletkenlerin inorganik yarıiletkenlere göre avantajı, uygulamalara kolayca uyarlanabilmeleridir. Bu bileşiklerin bant aralıkları, kimyasal formüllerini değiştirerek uygulamaya uyacak şekilde inorganik yarıiletkenlerin bant aralıklarından daha kolay değiştirilebilmektedir. C_{60} (fullerene) gibi karbon formları da yarıiletkenlerdir. Bir karbon formu, nanotüpler olarak bilinen birkaç nanometre çapındaki bir tüpe sarılmış grafit tabakalarından oluşmaktadır (Saito vd., 1998). Bu karbon nanotüpler ve "kuzenleri" BN nanotüpler, nano ölçekte elektronik devre elemanları olarak büyük bir umut taşımaktadır. Bunlar, bant aralıklarına bağlı olarak metal veya yarıiletken olabilmektedir (Yu ve Cardona, 2010).

2.1.6. Manyetik yarıiletkenler

Europiyum (Eu) ve manganez (Mn) gibi manyetik iyonlar içeren birçok bileşik, ilginç yarıiletken ve manyetik özelliklere sahiptir. Bu manyetik yarıiletkenlere örnek olarak EuS ve $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ gibi alaşımlar verilebilir. Bu alaşımlardaki manyetik iyon miktarına bağlı olarak, bu son bileşikler ferromanyetizma ve antiferromanyetizma gibi farklı manyetik özellikler göstermektedir. Daha düşük yoğunluklarda manyetik iyon içeren manyetik alaşım yarıiletkenler, seyreltik manyetik yarıiletkenler olarak bilinmektedir. Bu alaşımlar, potansiyel uygulamaları nedeniyle son zamanlarda çok ilgi çekmiştir. Faraday dönüşleri,

manyetik olmayan yarıiletkenlerinkinden altı kat daha büyük olabilmektedir. Sonuç olarak, bu malzemeler büyük manyeto-optik etkilerine dayanarak optik modülatörler olarak kullanılabilir. $Mn_{0,7}Ca_{0,3}O_3$ tipindeki perovskit'ler, manyetik alana güçlü bir şekilde bağlı olan metal-yarıiletken geçişlerine uğramakta ve bu da devasa manyeto-direnç (CMR) olgusuna yol açmaktadır (Yu ve Cardona, 2010).

2.1.7. Diğer çeşitli yarıiletkenler

Yukarıdaki kategorilere girmeyen birçok yarıiletken vardır. Örneğin, SbSI düşük sıcaklıklarda ferroelektriklik gösteren bir yarıiletkendir. Genel formülü, I–III–VI₂ ve II–IV–V₂ olan bileşikler (örneğin, güneş pilleri için kullanışlı olan CuInSe₂ ve ZnSiP₂) kalkopirit yapısında kristalleşmektedir. Bu bileşiklere, doğrusal olmayan optik özellikleriyle ilgi çekici olan AgGaS₂, güneş hücrelerinde kullanılan CuInSe₂ ve ZnSiP₂ bileşikler örnek olarak verilebilir. Bu bileşiklerdeki bağlanma tetrahedraldır ve çinko-sülfür yapısıyla grup III–V ve II–VI yarıiletkenleri ile benzer yapıdadır. Grup V ve VI elementlerinden oluşan As₂Se₃ gibi formüllere sahip bileşikler hem kristal hem de camsı hallerde yarıiletkenlerdir. Bu yarıiletkenlerin birçoğu ilginç özelliklere sahiptir (Yu ve Cardona, 2010).

2.1.8. Yarıiletken malzemelerin kristal yapısı ve bant özellikleri

Önceki bölümlerde bahsi geçen yarıiletkenlerin oda sıcaklığındaki kristal yapısı ve bant özellikleri Çizelge 2.1'de verilmiştir. Tezin konusunu oluşturan CIGSe yarıiletken malzemesi de çizelgede yer almaktadır. CIGSe malzemesi ile ilgili detaylar, aşağıda verilmiştir.

Çizelge 2.1 Yarıiletkenlerin kristal yapısı ve bant özellikleri (Grundmann, 2016)

Malzeme	Kristal Yapısı	a_0 (nm)	E_g (eV)	Bant Geçişi
C	Elmas	0,3567	5,45	Direkt
Si	Elmas	0,5431	1,124	İndirekt
Ge	Elmas	0,5646	0,67	İndirekt
α -Sn	Elmas	0,64892	0,08	Direkt
3C-SiC	Çinko Sülfür	0,436	2,4	İndirekt
4H-SiC	Vürtzit	0.3073 (a) 1.005 (c)	3,26	İndirekt

Malzeme	Kristal Yapısı	a_0 (nm)	E_g (eV)	Bant Geçişi
6H-SiC	Vürtzit	0,30806 (a) 1,5117 (c)	3,101	İndirekt
AlN	Vürtzit	0,3111 (a) 0,4978 (c)	6,2	Direkt
AlP	Çinko Sülfür	0,54625	2,43	İndirekt
AlAs	Çinko Sülfür	0,56605	2,16	İndirekt
AlSb	Çinko Sülfür	0,61355	1,52	İndirekt
GaN	Vürtzit	0,3189 (a) 0,5185 (c)	3,4	Direkt
GaAs	Çinko Sülfür	0,56533	1,42	Direkt
GaSb	Çinko Sülfür	0,60954	0,72	Direkt
InN	Vürtzit	0,3533 (a) 0,5693 (c)	0,69	Direkt
InP	Çinko Sülfür	0,58686	1,35	Direkt
InAs	Çinko Sülfür	0,60584	0,36	Direkt
InSb	Çinko Sülfür	0,64788	0,18	Direkt
ZnO	Vürtzit	0,325 (a) 0,5206 (c)	3,4	Direkt
ZnS	Çinko Sülfür	0,54109	3,6	Direkt
ZnSe	Çinko Sülfür	0,56686	2,58	Direkt
ZnTe	Çinko Sülfür	0,61037	2,25	Direkt
CdO	Kaya Tuzu	0,47	2,16	İndirekt
CdS	Vürtzit	0,416 (a) 0,6756 (c)	2,42	Direkt
CdSe	Çinko Sülfür	0,650	1,73	Direkt
CdTe	Çinko Sülfür	0,64816	1,50	Direkt
MgO	Kaya Tuzu	0,421	7,30	Direkt
HgS	Çinko Sülfür	0,5852	2,0	Direkt
HgSe	Çinko Sülfür	0,6084	- 0,15	Direkt
HgTe	Çinko Sülfür	0,64616	- 0,15	Direkt
PbS	Kaya Tuzu	0,5936	0,37	Direkt
PbSe	Kaya Tuzu	0,6147	0,26	Direkt
PbTe	Kaya Tuzu	0,645	0,29	Direkt
ZnSiP ₂	Kalkopirit	0,54 (a) 1,0441 (c)	2,96	Direkt
ZnGeP ₂	Kalkopirit	0,5465 (a) 1,0771 (c)	2,34	Direkt
ZnSnP ₂	Kalkopirit	0,5651 (a) 1,1302 (c)	1,66	Direkt
CuInS ₂	Kalkopirit	0,523 (a) 1,113 (c)	1,53	Direk
CuGaS ₂	Kalkopirit	0,5347 (a) 1,0474 (c)	2,5	Direkt
CuInSe ₂	Kalkopirit	0,5784 (a) 1,162 (c)	1,0	Direkt

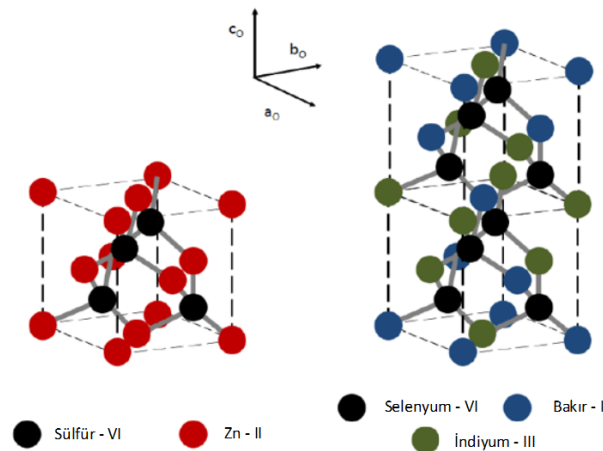
Malzeme	Kristal Yapısı	a_0 (nm)	E_g (eV)	Bant Geçişi
CuGaSe ₂	Kalkopirit	0,5614 (a) 1,103 (c)	1,7	Direkt
CuInGaSe ₂	Kalkopirit	0,56-0,58 (a) 1,10-1,16 (c)	1,0 – 1,7	Direkt

2.2. CuInSe₂

CuInSe₂, ilk kez Hahn vd. (1953) tarafından yayınlanan, 1970'lerde fotovoltaik uygulamaları için raporlanan ve sonraki yıllarda ince film formu için araştırmaların gerçekleştirildiği yarıiletken bir bileşiktir (Wagner vd., 1974; Kazmerski vd., 1976). Bu bileşik üzerinde fotovoltaik araştırmalar günümüze kadar devam etmiş ve daha çok bu üçlü bileşiğin alaşımlı versiyonlarına odaklanılmıştır.

2.2.1. CuInSe₂ yapısı ve kusurları

CuInSe₂, I-III-VI₂ kalkopirit bileşik ailesinin bir üyesidir (Stanbery, 2002). CuFeS₂ onun bir prototipi olup, tetragonal I-42d (Uzay grubu 122) kristal yapısına sahiptir (Garbato vd., 1987). Bu kristal yapı, çinko sülfür kübik F-43m (Uzay grubu 216) kristal yapısının bir modifikasyonudur. Bu, Zn atomlarının yarısının grup I Cu atomlarıyla ve Zn atomlarının diğer yarısının grup III In atomlarıyla düzenli bir şekilde yer değiştirmesi ile gerçekleşmektedir (Pamplin, 1981). Birim hücre daha sonra ABA istifleme dizisinin tam tekrarını elde etmek için iki katına çıkarılır. Bu, Şekil 2.1'de gösterilmektedir.



Şekil 2.1 Çinko Sülfür birim hücresinin CuInSe₂ kalkopirit birim hücresi ile karşılaştırılması (Boyle, 2014)

Birim hücre iki katına çıkarıldığında, c_0/a_0 kafes sabiti oranı 1'den 2'ye değişmektedir. Bu parametre $\eta \equiv c_0/2a_0$ olarak yazılabilir. Birim hücre oranındaki $c_0/a_0 = 2$ 'den uzaklaşan değişiklikler tetragonal bozulma olarak adlandırılır ve η 'dan 1 çıkarılarak belirlenir (Jaffe ve Zunger, 1984). Bu bileşik için tipik kafes sabiti değerleri $a_0 \sim 5.783 \text{ \AA}$, $c_0 \sim 11.618 \text{ \AA}$, $c_0/a_0 \sim 2.009$ 'dur (Gržeta-Plenković vd.,1980; Suri vd., 1989).

Anyon pozisyonu (x) da çinko sülfür yapıdan kalkopirit yapıya geçişte bozulur. Şekil 2.1'de gösterilen çinko sülfür yapısında, sülfür anyonu dört çinko atomu ile çevrelenmiştir. Bu da anyonun çevresindeki dört komşusuyla eşit bağ uzunluğuna sahip olmasına neden olur. Çinko atomlarının bakır ve indiyum atomlarıyla değiştirilmesiyle anyon artık iki farklı atom türüyle çevrelenir ve bu durum anyonun, indiyum ile bakırla olduğundan farklı bir bağ uzunluğuna sahip olmasına neden olmaktadır. Bağ uzunluklarındaki bu değişiklik, anyonu $x = 0,25$ olan çinko sülfür kristal kafes bölgesinden çeker/ittirir. Anyon pozisyonundaki değişiklik, anyon yer değiştirmesi (u) olarak adlandırılır (Jaffe ve Zunger, 1984). Bu parametreyi belirlemek için birbiriyle ilişkili iki denklem kullanılabilmektedir. Eşitlik 2.1 doğrudan η tetragonal oranını kullanır (Abrahams ve Bernstein, 1974). Eşitlik 2.2 ise mevcut farklı atomların bağ uzunluklarını kullanır (Zunger, 1987).

$$u + \frac{1}{4} = x = \frac{1}{2} - \frac{1}{4}(2\eta^2 - 1)^{1/2} \quad (2.1)$$

$$u + \frac{1}{4} \simeq x \simeq \frac{1}{4} + \frac{3}{4} \frac{(d_{AC}^2 - d_{BC}^2)}{(d_{AC} + d_{BC})^2} \quad (2.2)$$

Burada u anyon yer değiştirmesidir, x anyon koordinatıdır, η tetragonal orandır ve d_{AC} ve d_{BC} Eşitlik 2.3 ve Eşitlik 2.4'de gösterildiği gibi ilgili atomların atomik tetrahedral yarıçaplarının toplamıdır.

$$d_{AC} = R_A^0 + R_C^0 \quad (2.3)$$

$$d_{BC} = R_B^0 + R_C^0 \quad (2.4)$$

Burada R_A^0 , R_B^0 ve R_C^0 , ilgili her atomun atomik tetrahedral yarıçaplarıdır. Bu denklemler ve CuInSe_2 için literatür değerleri kullanılarak, sırasıyla Eşitlik 2.1 ve Eşitlik

2.2'den $u = -0.002$ ve $u = -0.027$ değerleri belirlenir (Gržeta-Plenković vd., 1980). Bu değerler farklı olup, $u = -0.002$ durumu CuInSe_2 'deki Se anyonunun çinko sülfür konumundan yer değiştirmediyi gösterirken, $u = -0.027$ durumu ise yer değiştirdiyi göstermektedir.

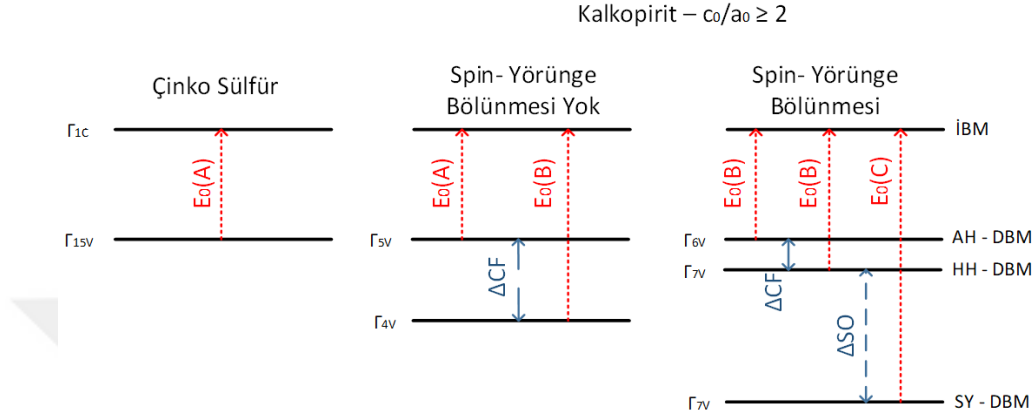
CuInSe_2 üçlü alaşımı, $(\text{Cu}_2\text{Se})_x-(\text{In}_2\text{Se}_3)_{1-x}$ bağ çizgisinden türetilen pseudo ikili tipte bir bileşiktir. Bu bağ çizgisi ve Cu-In-Se faz diyagramı, hem kristaller hem de ince filmler için Stanbery (2002), Gödecke vd. (2000) ve Hergert (2007) tarafından detaylı bir şekilde incelenmiştir. Düzensizlik kristalden polikristale ve polikristal ince filme doğru arttıkça aynı faz diyagramı ve bağ çizgisi hâlâ uygulanabilmektedir. Bağ çizgisinin $x = 0,5$ bileşim noktasında CuInSe_2 elde edilirken diğer bileşim noktalarında sırasıyla $x = 0,25$ ve $0,166$ 'da CuIn_3Se_5 ve CuIn_5Se_8 gibi diğer bileşikler oluşmaktadır. Bu bileşikler CuInSe_2 'nin Sıralı Kusurlu Bileşikleridir (ODC) ve Gödecke vd. (2000) ve Zhang vd. (1997) tarafından araştırılmıştır.

Tek kristal verilerinden belirlenen Cu-In-Se pseudo ikili faz diyagramına göre, CuInSe_2 , tipik biriktirme sıcaklıklarında (~ 550 °C), Cu atomik yüzdesi %22 - 25 aralığında olduğunda tek fazlı olmaktadır (Gödecke vd., 2000). Bu da stokiometrik olmayan tek fazlı bileşiklerin oluşturulabileceğini göstermektedir. Fotovoltaik uygulamalara yönelik bu alaşım için ince film numuneleri genellikle stokiometrik olmayan şekilde büyütülmektedir. Bu numune yüzeylerinde Sıralı Kusurlu Bileşik katmanlarının olduğu Schmid vd. (1993) ve Dimmler vd. (1991) tarafından raporlanmıştır.

2.2.2. CuInSe_2 optik özellikleri

CuInSe_2 , genellikle 10^5 cm^{-1} 'lik büyük bir soğurma katsayısına ve 1.00 - 1.04 eV E_g değerine sahip doğrudan bant aralıklı bir yarıiletkenidir (Kazmerski vd., 1983). Bileşiğin bant yapısı çinko sülfür bant yapısından türetilmiştir. Γ noktasındaki İletim Bandı Minimumu (İBM), s anyon ve s katyon yörüngelerinden, Değerlik Bandı Maksimumu (DBM) ise p anyon ve d katyon yörüngelerinden oluşmaktadır (Chen vd., 2007). Çinko sülfür DBM'da üç kat dejenere'dir (Rowe ve Shay, 1971). Ancak Çinko Sülfürden kalkopirite doğru pertürbasyon nedeniyle dejenere olmayan hale gelmektedir (Chen vd., 2007). Ağır hol seviyesi ile hafif hol seviyesi arasındaki enerji farkına kristal alan bölünmesi (ΔCF) adı

verilir. Hafif hol seviyesi ile spin-yörünge seviyesi arasındaki enerji farkına ise spin-yörünge bölünmesi (ΔSO) denir. Kuasikübik modelin kullanılması, her bir bölünmenin değerini bir bölünmenin diğerini etkilemesi olmadan birbirinden bağımsız olarak belirlemektedir (Paulson vd., 2003). CuInSe₂ bant yapısının şematik çizimi Şekil 2.2'de gösterilmektedir.



Şekil 2.2 Çinko sülfür'den CuInSe₂ kalkopirite bant yapısı geçişini gösteren şematik

2.2.3. CuInSe₂ filmlerine farklı malzemelerin katkılanması

Cu, In ve Se ile izovalent olan diğer elementler CuInSe₂'ye katkılanarak orijinal CuInSe₂ bileşiğine kıyasla farklı özelliklere sahip yeni bir bileşik oluşturulabilir. Fotovoltaik uygulamalar için genellikle kullanılan elementler Al, Ga ve S'dir. Ag katkılanması daha az düzeyde incelenmiştir.

2.2.3.1. Katkılama ile kristal yapıdaki değişim

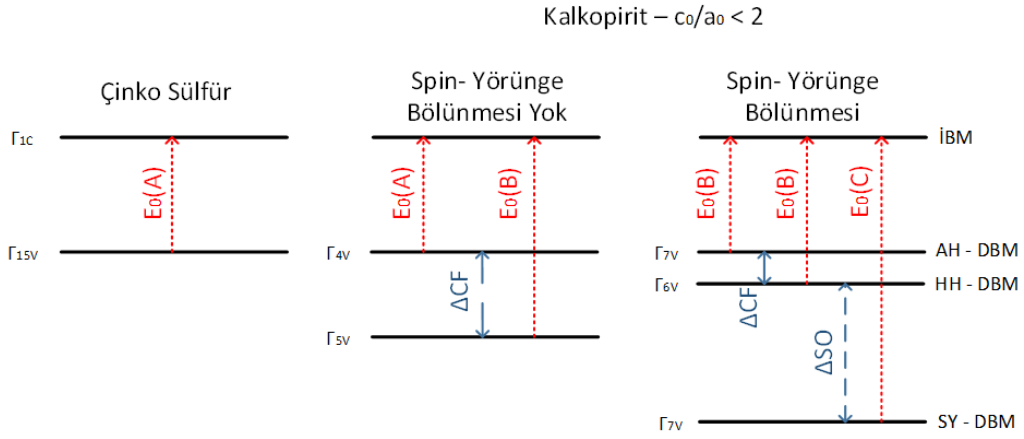
CuInSe₂ katkılanması, genel olarak periyodik tablodaki aynı sütundaki başka bir izovalent element ile yapılmaktadır. Örnek olarak İndiyum yerine Al ve Ga, Bakır yerine Ag ve Selenyum yerine S katkılanabilmektedir. İndiyum'a Ga katkılanması, kristal kafesindeki grup III katyon bölgelerinde In'in Ga ile değiştirilmesiyle sonuçlanmaktadır. Tam yer değiştirme ile CuGaSe₂ meydana gelirken, kısmi yer değiştirme ile Cu(In,Ga)Se₂ alaşımının belirli bir bileşimi meydana gelmektedir. Bu yer değiştirme, kafes sabitlerinde değişikliklere, tetragonal distorsiyona ve anyon yer değiştirmesine neden olur.

İyonik tuzlar için kafes sabitleri, bileşimsel uç noktalar arasında doğrusal olarak ölçeklenir. Bu ilk kez Vegard (1921) tarafından gözlemlenmiş olup Vegard Yasası olarak adlandırılmakta ve yarıiletkenler dahil diğer malzemelere uygulanabilmektedir. CuInSe_2 'den türetilen Cu(In,Ga)Se_2 , Ag(In,Ga)Se_2 , $(\text{Ag,Cu})\text{GaSe}_2$ ve $(\text{Ag,Cu})\text{InSe}_2$ gibi kalkopirit dörtlü alaşımların Vegard Kuralına uyup uymadıkları konusunda Gržeta-Plenković vd. (1980), Robbins vd. (1973) ve Bodnar vd. (1998) tarafından yapılan farklı araştırmalar mevcuttur. Aynı alaşım sistemi arasındaki farklılıkların nedenleri biriktirme yöntemi veya polikristaller durumunda oluşum veya stokiyoetriideki farklılıklardır.

Ag veya Ga'nın CuInSe_2 'ye katkılanması kafes sabiti oranını ($c_0/a_0 = 2,009$) azaltmakta ve tetragonal distorsiyonu arttırmaktadır (Gržeta-Plenković vd. 1980). Bu, Ag gibi daha büyük bir grup I katyonunun veya Ga gibi daha küçük bir grup III katyonunun katkılanması durumunda meydana gelmekte olup, anyon yer değiştirmesi nedeniyle bileşimle birlikte a_0 ve c_0 'nun farklı oranlarda değişmesine dayandırılmaktadır.

2.2.3.2. Katkılama ile bant yapısındaki değişim

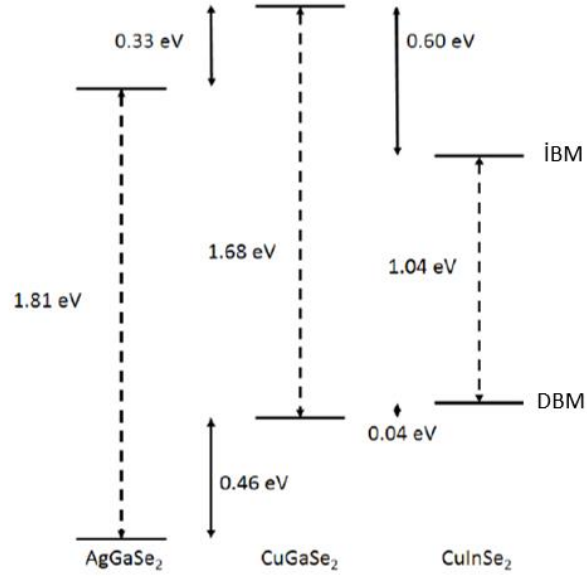
Ag ve Ga gibi elementler ile CuInSe_2 'ye katkılama yapıldığında bileşiğin optik özellikleri değişmektedir. CuInSe_2 'nin c_0/a_0 oranı ~ 2 ve hafif pozitif ΔCF 'ye sahip bant yapısı Şekil 2.2'de gösterilmektedir. Ag ve Ga, kalkopirit kafesine katkılандığında c_0/a_0 oranı azalmaktadır. Bu da ΔCF 'nin negatif olmasına neden olur. Ayrıca Γ_{4v} ve Γ_{5v} seviyeleri İBM'ye göre konum değiştirir. Ağır hol, hafif hol ve spin-yörünge holü seviyeleri, spin-yörüngeye izin verilen durum için sırasıyla Γ_{7v} , Γ_{6v} ve Γ_{7v} olur (Paulson vd., 2003). Bu bant yapısı Şekil 2.3'te gösterilmektedir.



Şekil 2.3 Çinko sülfür'den kalkopirite ($c_0/a_0 < 2$) bant yapısının geçişini gösteren şematik

CuInSe₂'ye Ag veya Ga'nın katkılanması, dört bileşenli yapılar için Park vd. (1992) ve Paulson vd. (2003) tarafından bildirildiği gibi E_g 'nin doğrudan veya dolaylı olmasını etkilememektedir. Yarıiletkenler için genel kurallara dayalı olarak aynı periyodik tablo sütunlarındaki elementlerle katılama yapıldığında bant yapısının değişmemesi beklenmektedir (Rockett, 2008).

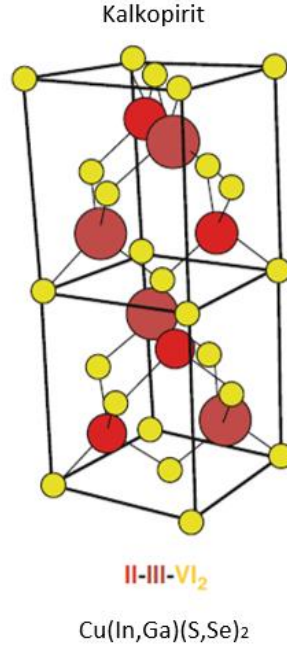
Daha önce bahsedildiği üzere CuInSe₂ için İBM, s anyon orbitalleri ve s kasyon orbitallerinden oluşurken, DBM, p anyon orbitalleri ve d kasyon orbitallerinden oluşmaktadır. Bu durum, CuInSe₂'ye diğer elementler katıldığında etkilenmektedir. Jaffe-Wei-Zunger (JWZ) modeline göre, anyon yer değiştirmesi p-d ve s-s yörünge itmesini etkiler ve ardından vakum seviyesine göre bantların enerji konumunda değişiklikler olur. Kimyasal olarak, atomik orbitallerin birbirlerine göre konumu p-d hibridizasyonunu etkileyerek VBM'yi etkilemektedir. CuInSe₂, CuGaSe₂ ve AgGaSe₂ için bant yapısı hesaplamaları Şekil 2.4'te verilmiştir. Bileşimsel uç noktalar arasındaki kimyasal (bant kaymaları) ve yapısal (atom boyut uyumsuzluğu) farklar nedeniyle bu tip alaşımlar için E_g eğilmesi mevcuttur ve daha büyük farklarla daha fazla eğilme beklenir. Şekil 2.4, bu bileşikler için bant kaymalarından dolayı bir miktar eğilmenin beklenmesi gerektiğini göstermektedir (Chen vd., 2007).



Şekil 2.4 CuInSe₂, CuGaSe₂ ve AgGaSe₂ için hesaplanan bant kaymaları (Chen vd., 2007)

2.2.4. CuInGaSe₂

Kalkopirit yapıdaki yarıiletkenler, elmas kafesinden türetilen adamantin yapıya aittir. CuInGaSe₂ kafes elemanları, tüm adamantin (elmas benzeri) yarıiletkenlerde olduğu gibi tetrahedral olarak düzenlenmiştir. Örneğin CuInSe₂'nin tetragonal kalkopirit yapısı, Zn bölgelerini Cu ve In atomlarıyla dönüşümlü olarak işgal ederek ZnSe gibi II-VI malzemelerinin kübik çinko sülfür yapısından türetilir. Kalkopirit yapısında her I (Cu) veya III (In) atomunun VI atomuna (Se) dört bağı vardır. Buna karşılık, her Se atomunun Cu'ya iki ve In'e iki bağı vardır. CuInSe₂'nin I-III-VI₂ bileşiklerinin kristal yapısı Şekil 2.5'te gösterilmektedir (Richter vd., 2013).

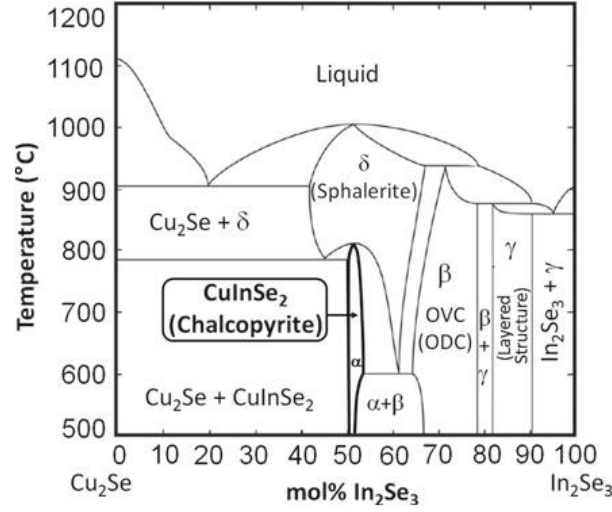


Şekil 2.5 CuInSe₂'nin I-III-VI₂ bileşiklerinin kristal yapısı (Richter vd., 2013)

Kalkojen alt örgüsü değişmeden kalırken, katyon kafes bölgeleri farklı grup I ve grup III elementleri tarafından işgal edilir. I-VI ve III-VI bağlarının kuvvetleri farklı olduğundan kafes sabitlerinin c/a oranı tam olarak 2 değildir. CuInSe₂'de 2,01 iken CuGaSe₂'de 1,96'ya kadar düşmektedir. Cu(In_{1-x}Ga_x)(Se_{1-y}S_y)₂ filmlerinin oluşumunda yer alan çok sayıda element ve bileşik nedeniyle ortaya çıkan kusur yapısı oldukça karmaşıktır (Richter vd., 2013).

2.2.4.1. CuInGaSe₂ faz diyagramı

Faz diyagramları Goedecke vd. (2000) tarafından kapsamlı bir şekilde incelenmiştir. Bu araştırmalarda ince filmlerin üretimleri ile ilgili sıcaklıklar ve kompozisyonlar üzerine özel olarak çalışılmıştır. Faz diyagramının CuInSe₂ tek faz bölgesinin Cu açısından zengin tarafında, Cu₂Se ikincil faz olarak ayrılır. İnce filmlerde Cu₂Se, potasyum siyanür (KCN) çözeltisinde çözülerek geride Cu bakımından zayıf CuInSe₂ veya Cu(In,Ga)Se₂ filmi bırakılarak kolayca çıkarılabilir. Orijinal olarak Cu açısından zengin bir bileşimle hazırlanan filmler, iyi bir elektronik kalite sergilemektedir. Ancak, bu şekilde büyütülmüş soğurucu filmlere sahip güneş pilleri, hafif Cu eksikliği olan soğurucuya sahip olanlara göre daha az verimlidir (Dirnstorfer vd., 1998).



Şekil 2.6 Cu_2Se ve In_2Se_3 ekseninde üçlü Cu/In/Se sisteminin pseudo ikili faz diyagramı

Cu_2Se ve In_2Se_3 eksenini boyuncu üçlü Cu/In/Se sisteminin pseudo ikili faz diyagramı Şekil 2.6'da verilmiştir. Bu sistemin hem hesaplama hem de doğrulama geçmişini de içeren üçlü Cu/In/Se faz diyagramının ayrıntılı bir incelemesi Stanbery (2002) tarafından yapılmıştır. Cu/In/Ga/Se diyagramı Cu/In/Se diyagramına göre daha karmaşıktır. Ancak Cu/In/Se sistemi, aynı zamanda dördümlü sistemi açıklamak için de faydalıdır. Verimli ince film güneş pillerinin üretimi için istenilen kristal kalkopirit bölgesi p tipi fazdır (CuInSe_2). Faz, oda sıcaklığından yaklaşık 810 °C'ye kadar sabittir (Dhere, 2006). Homojen ve güçlü bir p-tipi yarıiletken elde etmek için bakır eksikliği olan n-tipi β -faz CuIn_3Se_5 'ten kaçınılmalı veya minimuma indirilmelidir. Bununla birlikte, n-tipi tampon/TCO arayüzünde, n-tipi ve β -fazı CuIn_3Se_5 veya sözde sıralı boşluk bileşiği (OVC), uygun bir hetero arayüz sağlamak için tasarlanmış olup çok faydalıdır. OVC katmanı, n-tipi CdS tamponuna yönelik arayüz yönünde yüksek sıcaklıklarda kendiliğinden oluşmaktadır. Soğurucudaki bu gömülü p-n bağlantısı, heterojen CIGSe/CdS arayüzündeki rekombinasyonu azaltmaktadır (Schock vd., 2000). Cu açısından fakir üretilmiş soğurucuların bir başka yararlı etkisi, iletim bandına yakın Fermi seviyesinin sabitlenmesi ve soğurucu yüzeyinde genişleyen bant aralığıdır (Turcu ve Rau, 2003). Sonuç olarak, tip dönüşümü, bant aralığının genişlemesi ve arayüzde Fermi seviyesinin sabitlenmesi nedeniyle Cu-fakir CIGSe soğurucularının heteroeklem kayıpları düşük olmaktadır ve buna bağlı olarak rekombinasyon ilk olarak uzay yük bölgesinde (SCR) gerçekleşmektedir.

3. MATERYAL VE YÖNTEM

Bu bölümde tez kapsamında gerçekleştirilen CIGSe ve katkılı CIGSe filmlerin üretim çalışmaları ve karakterizasyon teknikleri verilmektedir.

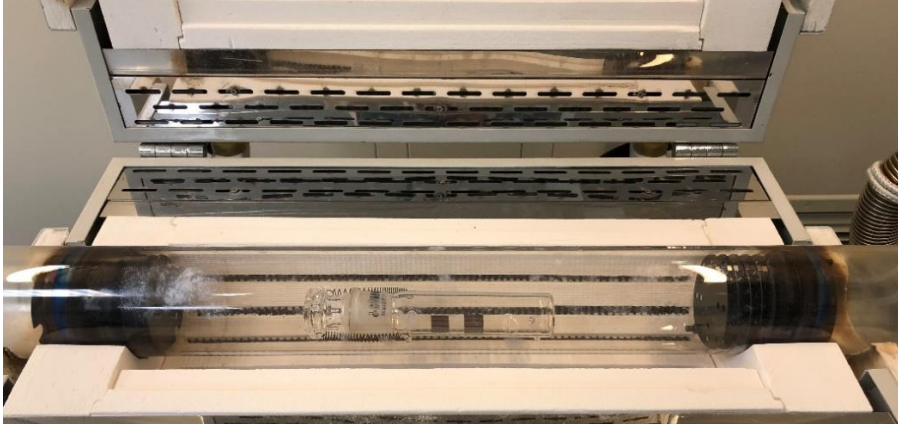
3.1. Soğurucu Tabakaların Üretim Çalışmaları

Filmlerin üretimleri, RF magnetron saçtırma film büyütme tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Filmler, Kurt J. Lesker PVD 75 model magnetron saçtırma sisteminde Argon ortamında büyütülmüş olup sistemin görseli Şekil 3.1’de yer almaktadır.



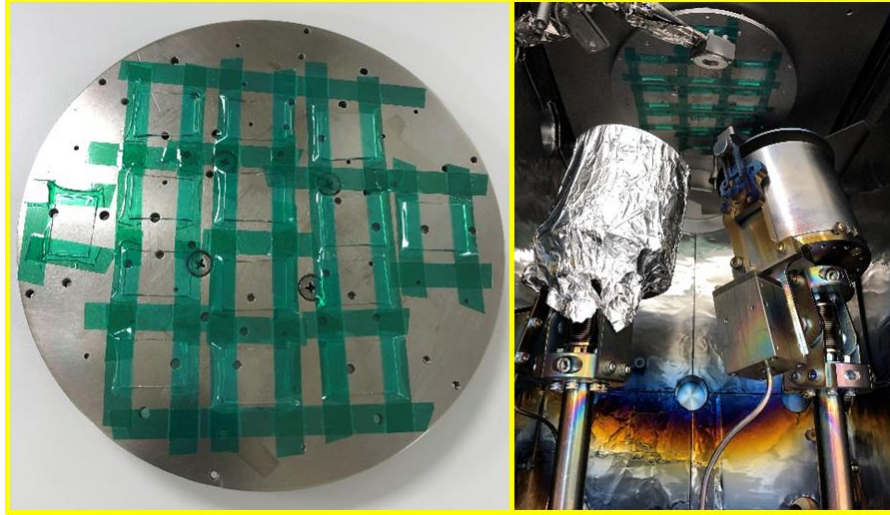
Şekil 3.1 Kurt J. Lesker PVD 75 magnetron saçtırma sistemi

Film üretimleri kapsamında uygulanan ısıtım işlem çalışmaları ise vakumlu tüp fırında vakum ortamında (10^{-2} mbar) gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.2).



Şekil 3.2 Vakumlu tüp fırın

Film üretimlerinde alttaş olarak cam kullanılmış olup, camlar elmas uçlu kalem ile yaklaşık 1 x 1 cm boyutuna getirilerek kullanılmıştır. Kaplama işlemi öncesinde cam alttaşlar, cam beherlerin içerisinde sırasıyla 10 dk asetonda ve 10 dk izopropil alkolde (IPA) ultrasonik banyo ile temizlenmiştir. Temizleme işlemi sonrasında camlar azot gazı ile kurutulmuştur. Temizlik işlemi tamamlanan cam alttaşlar, kaplama işlemi için magnetron saçtırma sisteminin tutucusuna yüksek sıcaklığa dayanıklı bant yardımı ile yerleştirilmiştir. Cam alttaşların tutucuya yerleşimi Şekil 3.3’de gösterilmektedir.



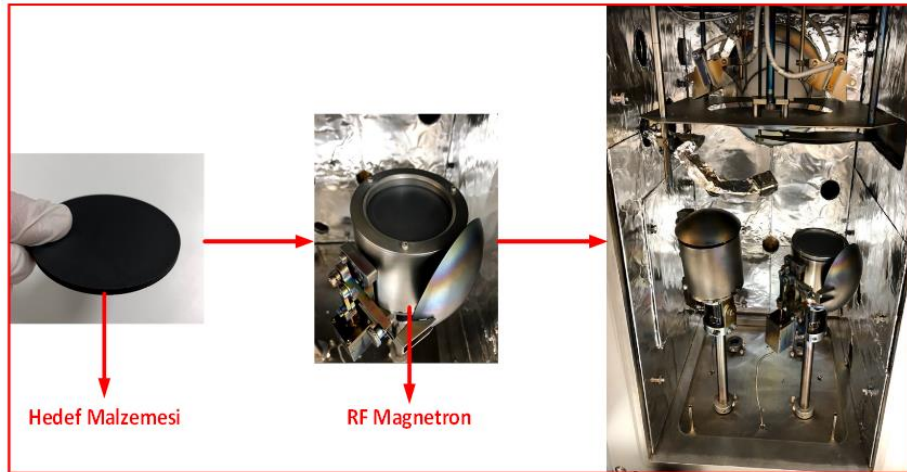
Şekil 3.3 Alttaşların tutucuya yerleşimi

Filmlerin üretimlerinde CIGSe, Ag, WSe₂ ve MoSe₂ hedef malzemeleri kullanılmıştır. Bu hedef malzemelerinin özellikleri Çizelge 3.1’de verilmektedir. Üretim

öncesinde hedef malzemesi sisteme Şekil 3.4’de verildiği gibi yerleştirilerek sistem üretime hazır hale getirilmektedir.

Çizelge 3.1 Filmlerin üretiminde kullanılan hedef malzemeleri

SN	Hedef Malzemesi	Boyut
1	CuInGaSe (Cu:1, In:0.7, Ga:0.3, Se:2)	Çap: 3", Kalınlık: 0.125"
2	Ag	Çap: 3", Kalınlık: 0.125"
3	WSe ₂	Çap: 2", Kalınlık: 0.125"
4	MoSe ₂	Çap: 2", Kalınlık: 0.125"



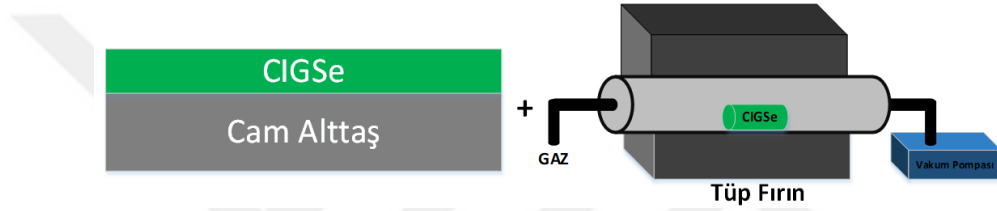
Şekil 3.4 Hedef malzemesi ve sisteme yerleşimi

3.2. CIGSe Soğurucu Tabakalarının Üretimi

Bu tez kapsamında farklı üretim parametreleri kullanılarak iki farklı grup halinde CIGSe filmleri üretilmiştir. Birinci grup filmler, düşük basınç altında büyütülmüş ve sonrasında vakum ortamında ısıtıl işlem uygulanmış filmlerdir. İkinci grup filmler yüksek basınç altında büyütülen ve sonrasında ısıtıl işlem uygulamasının olmadığı filmlerdir. Bu iki grup filmlerin üretim çalışmalarının detayları aşağıda verilmektedir.

3.2.1. Birinci grup CIGSe filmlerin üretimi

Birinci grup olarak sınıflandırılan filmler yedi adet filmten oluşmaktadır. Bu filmler düşük basınç altında (2mTorr) büyütülmüş olup, sonrasında bu filmlere vakum ortamında farklı sıcaklıklar ile ısıtıl işlem uygulanmıştır (Şekil 3.5). Bu filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.2’de verilmektedir. Bu parametreler, tez kapsamında farklı parametreler ile yapılan birçok çalışmadan elde edilen verilerden yararlanılarak belirlenmiştir. Bu grup ile hem düşük basınçta yapılan büyütme değerlendirilebilmiş hem de düşük basınç altında yapılan büyütme ısıtıl işlem sıcaklığının ve süresinin etkisi incelenmiştir.



Şekil 3.5 Birinci grup CIGSe filmlerin üretimi

Çizelge 3.2 Birinci grup CIGSe filmlerin üretim parametreleri

Film No	Güç (W)	Büyütme Basıncı (mTorr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (sa)
C1-1	100	2	300	-	-
C1-2	100	2	300	400	1
C1-3	100	2	300	500	1
C1-4	100	2	300	400	2
C1-5	100	2	300	500	2
C1-6	100	2	300	400	5
C1-7	100	2	300	500	5

3.2.2. İkinci grup CIGSe filmlerin üretimi

İkinci grup olarak sınıflandırılan filmler dört adet filmten oluşmaktadır. Bu filmler yüksek basınç altında büyütülmüştür ve sonrasında herhangi bir ısıtıl işlem uygulanmamıştır (Şekil 3.6). Bu filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.3’de verilmektedir. Bu gruptaki ilk üç filmde alttaş sıcaklığı ve büyütme basıncı sabit tutulmuş ve sadece büyütme sırasında

uygulanan güç değeri değiştirilmiştir. Böylece ısıtıl işlemin ortadan kaldırılmasının yanı sıra uygulanan güç değerinin etkisi incelenmiştir. Dördüncü film ise (C2-4) uygulanan güç değeri C2-1 ile aynı olacak şekilde büyütme basıncı değiştirilerek büyütülmüştür. Bu iki film ile birinci grupta yer alan C1-1 filmi incelenerek büyütme basıncının etkisi değerlendirilebilmiştir.



Şekil 3.6 İkinci grup CIGSe filmlerinin üretimi

Çizelge 3.3 İkinci grup CIGSe filmlerin üretim parametreleri

Film No	Güç (W)	Büyütme Basıncı (mTorr)	Alttas Sıcaklığı (°C)
C2-1	200	20	300
C2-2	150	20	300
C2-3	100	20	300
C2-4	100	12	300

3.3. Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Üretimi

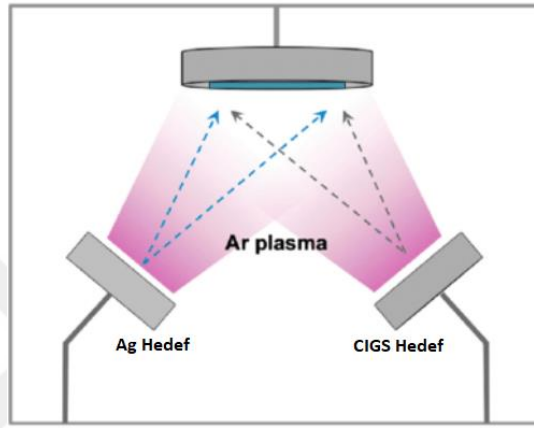
Bu tez çalışmasından CIGSe filmlere farklı yöntemler kullanılarak Gümüş (Ag), Tungsten (W) ve Molibden (Mo) katkılama çalışmaları yapılmıştır. Çalışmaların detayları aşağıda verilmektedir.

3.3.1. Gümüş katkılı CIGSe (A-CIGSe) soğurucu tabakalarının üretimi

Bu tez kapsamında farklı üretim parametreleri kullanılarak üç farklı grup halinde Gümüş katkılı CIGSe filmleri üretilmiştir. Gümüş katkılama için birçok farklı yöntem çalışılmıştır. Filmlerin gruplandırılması da bu farklı yöntemlere göre yapılmıştır. Birinci grup filmlerde (A1) eş saçırma tekniği kullanılmıştır. İkinci (A2) ve üçüncü (A3) grup filmlerde ise katmanlı büyütme yöntemi uygulanmıştır. Bu filmlerin üretim çalışmalarının detayları sonraki bölümde verilmektedir.

3.3.1.1. A1-CIGSe filmlerin üretimi

A1-CIGSe filmleri, eş saçırma tekniği ile büyütülmüştür (Şekil 3.7). Filmlerin büyütüldüğü Kurt J. Lesker PVD 75 model magnetron saçırma sisteminde 2 adet magnetron kaynağı bulunmaktadır. Eş saçırma tekniği için bir magnetrona CIGSe, diğer magnetrona ise Ag hedef malzemesi yerleştirilmiştir.



Şekil 3.7 A1-CIGSe filmlerin üretimi (Eş saçırma tekniği)

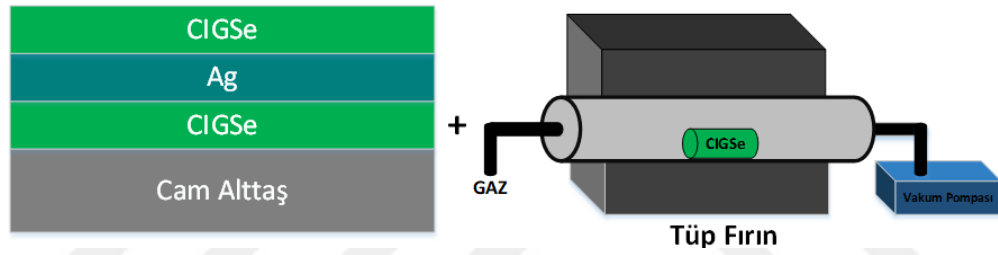
CIGSe hedef malzemesine uygulanan güç ve büyütme basıncı değerleri sabit tutularak Ag hedef malzemesine uygulanan güç değeri değiştirilmiştir. Bu şekilde istenilen miktarda Ag katkılanması hedeflenmiştir. CIGSe hedef malzemesine uygulanan güç ve büyütme basıncı değerleri, önceki bölümlerde anlatılmış olan CIGSe filmlerin büyütme parametrelerine göre belirlenmiştir. Bu filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.4’de yer almaktadır.

Çizelge 3.4 A1-CIGSe filmlerin üretim parametreleri

Film No	Ag Güç (W)	CIGSe Güç (W)	Büyütme Basıncı (mTorr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)
A1-1	5	200	20	300
A1-2	10	200	20	300
A1-3	20	200	20	300

3.3.1.2. A2-CIGSe filmlerin üretimi

A2-CIGSe filmleri katmanlı bir yapıda büyütülmüş olup üç katmandan oluşmaktadır (Şekil 3.8). İlk katman olarak 100 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında CIGSe filmi büyütülmüştür. İkinci katmanda, 5 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında farklı sürelerde (10 sn, 30 sn, 60 sn) Ag filmi büyütülmüştür. Son katmanda ise kullanılan parametreler ilk katmanla aynı olacak şekilde CIGSe filmi büyütülmüştür. Üç katman elde edildikten sonra Ag'nin CIGSe filmlere difüze olup katkılamamanın gerçekleşebilmesi için filmlere vakum ortamında 500 °C'de 2 saat ısıtıl işlem uygulanmıştır. CIGSe için parametreler önceki bölümlerde anlatılmış olan CIGSe filmlerin büyütme parametrelerine göre belirlenmiştir. Filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.5'de yer almaktadır.



Şekil 3.8 A2-CIGSe filmlerin üretimi

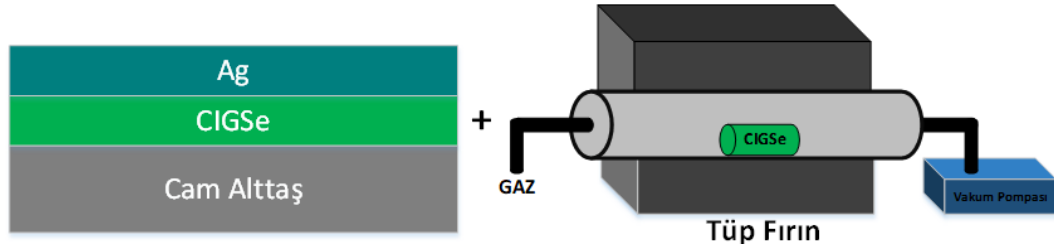
Çizelge 3.5 A2-CIGSe filmlerin üretim parametreleri

Film No	1. ve 3. Katman CIGSe Güç (W)	2. Katman Ag Güç (W)	Ag Büyütme Süresi (sn)	Büyütme Basıncı (mTorr)	Alttas Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (sa)
A2-1	100	5	10	20	300	500	2
A2-2	100	5	30	20	300	500	2
A2-3	100	5	60	20	300	500	2

3.3.1.3. A3-CIGSe filmlerin üretimi

A3-CIGSe filmleri katmanlı bir yapıda büyütülmüş olup iki katmandan oluşmaktadır (Şekil 3.9). İlk katman olarak 100 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında CIGSe filmi büyütülmüştür. İkinci katmanda ise 5 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında farklı sürelerde (10 sn, 30 sn, 60 sn) Ag filmi büyütülmüştür. İki katman elde edildikten sonra Ag'nin CIGSe filme difüze olup katkılamamanın gerçekleşebilmesi için filmlere vakum

ortamında 500 C’de 2 saat ısıtıl işlem uygulanmıştır. CIGSe için parametreler önceki bölümlerde anlatılmış olan CIGSe filmlerin büyütme parametrelerine göre belirlenmiştir. Filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.6’da yer almaktadır.



Şekil 3.9 A3-CIGSe filmlerin üretimi

Çizelge 3.6 A3-CIGSe filmlerin üretim parametreleri

Numune No	1. Katman CIGS Güç (W)	2. Katman Ag Güç (W)	Ag Kaplama Süresi (sn)	Basıncı (mTorr)	Alttaş Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	Isıl İşlem Süresi (sa)
A3-1	100	5	10	20	300	500	2
A3-2	100	5	30	20	300	500	2
A3-3	100	5	60	20	300	500	2

3.3.2. Tungsten katkı CIGSe soğurucu tabakalarının üretimi

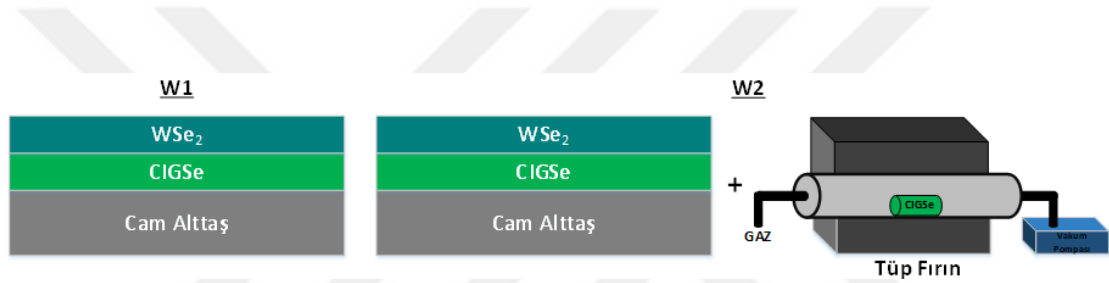
Bu tez kapsamında farklı üretim parametreleri ve yöntemleri kullanılarak dört farklı Tungsten katkı CIGSe filmi üretilmiştir. Tungsten katkı CIGSe filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.7’de verilmiştir.

Çizelge 3.7 Tungsten katkı CIGSe filmlerin üretim parametreleri

Film No	W1	W2	W3	W4
1. Katman CIGSe Güç (W)	100	100	100	100
2. Katman WSe ₂ Güç (W)	5	5	5	5
3. Katman CIGSe Güç (W)	-	-	100	100
CIGSe Büyütme Basıncı (mTorr)	20	20	20	20
WSe ₂ Büyütme Basıncı (mTorr)	20	20	20	20
WSe ₂ Büyütme Süresi (dk)	2	2	2	2
CIGSe Alttaş Sıcaklığı (°C)	300	300	300	300

Film No	W1	W2	W3	W4
WSe ₂ Alttaş Sıcaklığı (°C)	-	-	-	-
Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	-	500	-	500
Isıl İşlem Süresi (sa)	-	2	-	2

W1 ve W2 no'lu filmler, iki katmandan oluşmaktadır (Şekil 3.10). İlk katman olarak 100 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında CIGSe filmi büyütülmüştür. İkinci katmanda ise 5 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında 2 dk süre ile WSe₂ filmi büyütülmüştür. W1 no'lu filmde büyütme sonrası herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamıştır. W2 no'lu filmde ise büyütme sonrası 500 °C'de 2 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Bu iki film arasındaki fark ısıtım işlemidir.



Şekil 3.10 W1 ve W2 no'lu CIGSe filmlerin üretimi

W3 ve W4 no'lu filmler, üç katmandan oluşmaktadır (Şekil 3.11). İlk katman olarak 100 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında CIGSe filmi büyütülmüştür. İkinci katmanda ise 5 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında 2 dk süre ile WSe₂ filmi büyütülmüştür. Son katmanda ise kullanılan parametreler ilk katmanla aynı olacak şekilde CIGSe filmi büyütülmüştür. W3 no'lu filmde büyütme sonrası herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamıştır. W4 no'lu filmde ise büyütme sonrası 500 °C'de 2 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Bu iki film arasındaki fark ısıtım işlemidir.



Şekil 3.11 W3 ve W4 no'lu CIGSe filmlerin üretimi

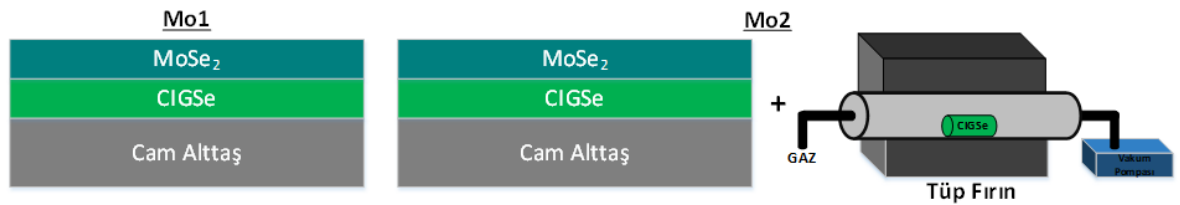
3.3.3. Molibden katkılı CIGSe soğurucu tabakalarının üretimi

Bu tez kapsamında farklı üretim parametreleri ve yöntemleri kullanılarak dört farklı Molibden katkılı CIGSe filmi üretilmiştir. Molibden katkılı CIGSe filmlerin üretim parametreleri Çizelge 3.8’de verilmiştir.

Çizelge 3.8 Molibden katkılı CIGSe filmlerin üretim parametreleri

Film No	Mo1	Mo2	Mo3	Mo4
1. Katman CIGSe Güç (W)	100	100	100	100
2. Katman MoSe ₂ Güç (W)	5	5	5	5
3. Katman CIGSe Güç (W)	-	-	100	100
CIGSe Büyütme Basıncı (mTorr)	20	20	20	20
MoSe ₂ Büyütme Basıncı (mTorr)	20	20	20	20
MoSe ₂ Büyütme Süresi (dk)	2	2	2	2
CIGSe Alttaş Sıcaklığı (°C)	300	300	300	300
MoSe ₂ Alttaş Sıcaklığı (°C)	-	-	-	-
Isıl İşlem Sıcaklığı (°C)	-	500	-	500
Isıl İşlem Süresi (sa)	-	2	-	2

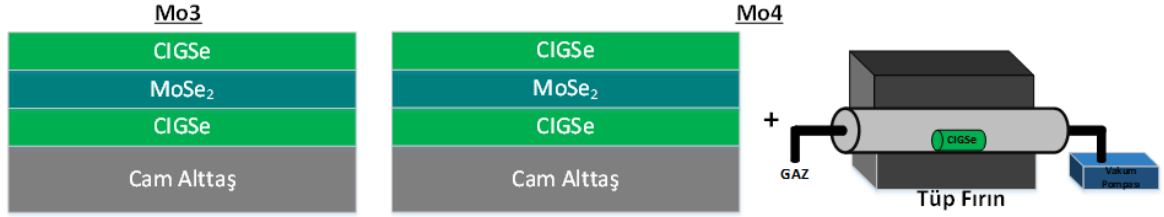
Mo1 ve Mo2 no’lu filmler, iki katmandan oluşmaktadır (Şekil 3.12). İlk katman olarak 100 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında CIGSe filmi büyütülmüştür. İkinci katmanda ise 5 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında 2 dk süre ile MoSe₂ filmi büyütülmüştür. Mo1 no’lu filmde büyütme sonrası herhangi bir ısıl işlem uygulanmamıştır. Mo2 no’lu filmde ise büyütme sonrası 500 °C’de 2 saat ısıl işlem uygulanmıştır. Bu iki film arasındaki fark ısıl işlem uygulamasıdır.



Şekil 3.12 Mo1 ve Mo2 no’lu CIGSe filmlerin üretimi

Mo3 ve Mo4 no’lu filmler, üç katmandan oluşmaktadır (Şekil 3.13). İlk katman olarak 100 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında CIGSe filmi büyütülmüştür. İkinci

katmanda ise 5 W güç uygulanarak 20 mTorr basınç altında 2 dk süre ile MoSe₂ filmi büyütülmüştür. Son katmanda ise kullanılan parametreler ilk katmanla aynı olacak şekilde CIGSe filmi büyütülmüştür. Mo3 no'lu filmde büyütme sonrası herhangi bir ısıtım işlemi uygulanmamıştır. Mo4 no'lu filmde ise büyütme sonrası 500 °C'de 2 saat ısıtım işlemi uygulanmıştır. Bu iki film arasındaki fark ısıtım uygulamasıdır.



Şekil 3.13 Mo3 ve Mo4 no'lu CIGSe filmlerin üretimi

3.4. Soğurucu Tabakaların Analiz Yöntemleri

Tez kapsamında elde edilen filmlerin optik, elektriksel, yapısal ve yüzey özellikleri incelenmiş olup bu incelemeler kapsamında kullanılan yöntemler aşağıda anlatılmıştır.

3.4.1. Soğurma ve geçirgenlik

Kırılma indeksi (n), sönüm katsayısı (k), soğurma katsayısı (α), film kalınlığı (t) ve bant aralığı (E_g) parametreleri, geçirgenlik (T) ve/veya Yansıma (R) verilerinden belirlenebilmektedir (Pankove, 1971). Bu tez çalışmasında elde edilen geçirgenlik (T) verilerinden soğurma katsayısı ve E_g değerleri belirlenmiştir.

Birinci grup CIGSe filmlerin soğurma ve geçirgenlik spektrumları, Eskişehir Teknik Üniversitesi Fizik Bölümünde, diğer tüm filmler ise Osmangazi Üniversite Fizik Bölümünde bulunan UV-Vis Spektrofotometre ile alınmıştır. Birinci grup CIGSe filmleri için ölçümler, 300 nm ile 1500 nm dalga boyu aralığında 1 nm aralıklar ile, diğer filmler için ölçümler, 300 nm ile 1100 nm dalga boyu aralığında 1 nm aralıklar ile alınmıştır. Ölçümler sonucunda elde edilen veriler doğrultusunda Eşitlik 3.1 (Tüzemen vd., 2006) kullanılarak soğurma katsayısı değerleri elde edilmiştir.

$$T = \frac{(1-R)^2 \exp(-\alpha t)}{1-R^2 \exp(-2\alpha t)} = \exp(-A) \quad (3.1)$$

Bu eşitlikte α , soğurma katsayısını; T, geçirgenliği; A, soğurmayı; t, film kalınlığını ve R, yansımayı göstermektedir. Dalga boyu veya enerjinin bir fonksiyonu olarak soğurmanın neredeyse düz olduğu ve en düşük seviyesine ulaştığı dalga boyunda optik soğurmanın sıfır olduğu varsayılmıştır. Böylece Eşitlik 3.1 Eşitlik 3.2'ye indirgenmiş olup yansıma elde edilmiştir (Tüzemen vd., 2006). Yansıma elde edildikten sonra Eşitlik 3.1 çözülerek soğurma katsayısı belirlenmiştir. Soğurma katsayısı belirlendikten sonra α^2 karşılık enerji grafiği çizilmiştir. Çizilen grafiğin lineer kısmının doğrultusunun enerji eksenini $\alpha^2=0$ 'da kestiği noktanın değeri, optik bant aralığını vermektedir. Bu şekilde E_g değeri elde edilmiştir. E_g değerinin belirlendiği bu tekniğe optik metot denilmektedir (Longyue vd., 2006).

$$T = \frac{(1-R)^2}{1-R^2} = \exp(-A) \quad (3.2)$$

Genel olarak, birkaç optik soğurma süreci bulunmaktadır. Bunların her biri toplam soğurma katsayısına katkıda bulunmaktadır. Toplam soğurma katsayısına katkıda bulunan süreçler; temel soğurma, eksiton soğurması, katkı maddeleri ve kusurların neden olduğu soğurma, bant içi geçişlerden kaynaklanan soğurma ve serbest taşıyıcı soğurmasıdır (Yacobi, 2004).

Foton enerjisi enerji aralığından daha büyük olduğundan soğurma, elektronların dolu değerlik bandından boş iletim bandına geçişi ile gerçekleşmektedir. Enerji aralığının biraz altındaki enerjilerde ise soğurma, eksitonlardan ve safsızlık ile bant durumları arasındaki geçişlerden kaynaklanmaktadır. Enerji bantları içindeki geçişlerden kaynaklanan serbest taşıyıcı soğurulması, daha düşük enerjilerde sürekli bir soğurma oluşturmaktadır.

Geçirgenlik Eşitlik 3.3'te verildiği gibi yazılabilmektedir. Bu eşitlikte I_0 gelen ışığın yoğunluğu, I ise geçen ışığın yoğunluğudur.

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3.3)$$

Geçirgenlik, bu eşitlik dışında girişim ihmal edilerek Eşitlik 3.1’de verildiği gibi yazılabilmektedir. Büyük α için bu eşitlik, Eşitlik 3.4’e indirgenmektedir.

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha t) \quad (3.4)$$

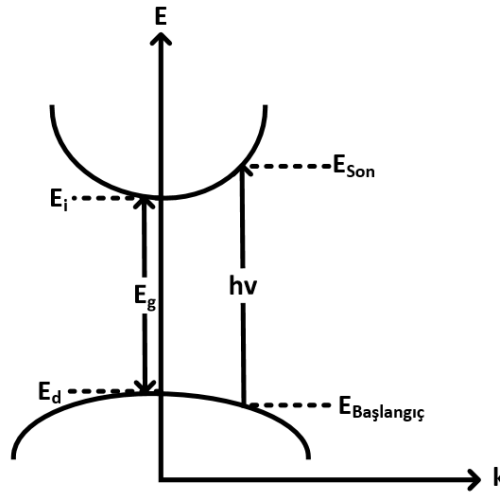
Eşitlik 3.4’te yer alan geçirgenlik yerine Eşitlik 3.3’de verilen ifade yazılır ve yansıma ihmal edilirse bu durumda Eşitlik 3.4, Eşitlik 3.5’e dönüşmektedir. Tez kapsamında yapılan çalışmalarda yansıma ihmal edilmemiş ve Eşitlik 3.1 kullanılmıştır.

$$I = I_0 \exp(-\alpha t) \quad (3.5)$$

Soğurma katsayısı, doğrudan parabolik bantlar (Şekil 3.14) arasındaki soğurma geçişleriyle ilgili Eşitlik 3.6’dan elde edilebilmektedir (Pankove, 1971). Bu eşitlikte P_{if} geçiş olasılığıdır. n_i ve n_f ise sırasıyla başlangıç durumundaki elektron yoğunluğu ve son durumdaki boş enerji seviyelerinin yoğunluğudur. Enerji için Eşitlik 3.7 ile verilen eşitlik kullanılmaktadır.

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (3.6)$$

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.7)$$



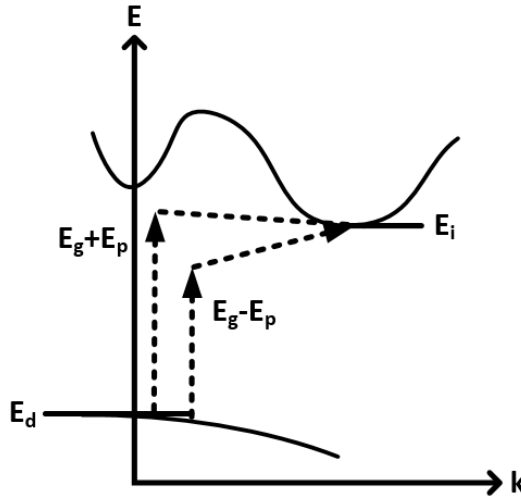
Şekil 3.14 Doğrudan parabolik bantlar arasında soğurma geçişlerinin şematik gösterimi

Parabolik değerklik ve iletim bantları arasındaki doğrudan geçişler için soğurma katsayısı Eşitlik 3.8’de yer almaktadır.

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.8)$$

Dolaylı bant aralıklı malzemelerde (Şekil 3.15), değerklik bandının maksimum enerjisi ve iletim bandının minimum enerjisi aynı dalga vektörü k’da oluşmamaktadır. Bu gibi durumlarda, hem enerjiyi hem de momentumu korumak için geçişler fotonları, elektronları ve fononları içermektedir. Fononlar, fotonların aksine düşük enerjili olup yüksek momentuma sahiptir. Bu nedenle, dolaylı geçişlerde momentum, karakteristik enerjiye sahip bir fononun soğurulması veya emisyonu yoluyla korunmaktadır. Fonon soğurulmasını içeren bir geçiş için soğurma katsayısı Eşitlik 3.9 ile verilmektedir (Pankove, 1971).

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (3.9)$$



Şekil 3.15 Dolaylı bant aralıklı malzemelerde soğurma geçişlerinin şematik gösterimi

Dolaylı bant aralıklı malzemelerdeki soğurma süreci, doğrudan bant aralıklı malzemeye kıyasla ek olarak bir parçacığın (fononun) dahil olmasını gerektirmektedir. Bu nedenle, ışığın soğurulma olasılığı doğrudan bant aralıklı malzemelerdekinden çok daha düşüktür. Bu, ışığın soğurulmadan önce malzeme içerisinde büyük bir mesafe kat etmesi gerektiği anlamına gelmektedir (Yacobi, 2004).

Eksiton soğurması, bir yarıiletkenin enerji aralığından daha düşük enerjilerde gözlenmektedir. Eksitonlar (bağlı bir durumdaki elektron-hol çiftleri) genellikle elektron-hol çiftleri arasındaki Coulomb etkileşimi yoluyla kriyojenik sıcaklıklarda oluşmaktadır. Eksitonik durum, iletim bandının hemen altındaki enerjilerde meydana gelmektedir ve enerji aralığında bir dizi bağlı durumda var olabilmektedir. Eksitonik seviyeler, genellikle eksitonik bağlanma enerjisinden daha küçük olan düşük sıcaklıklarda gözlenebilmektedir. Kristal içerisinde herhangi bir net yük taşımadan hareket edebilen eksiton, termal olarak ayrışabilmekte veya foton emisyonuna yol açacak şekilde yeniden birleşebilmektedir (Yacobi, 2004).

Katkı maddelerine bağlı soğurma, safsızlık ve bant durumları arasındaki geçişlerin haricinde donör seviyesinden iletkenlik bandına ve değerlik bandından akseptör seviyesine geçişler sonucu oluşmaktadır. Bu da soğurmanın uzak kızılötesi bölgede meydana gelmesine neden olmaktadır. Ayrıca soğurma, bir yarıiletkenin enerji aralığında yerel enerji seviyeleri oluşturan kusurlar nedeniyle de meydana gelebilmektedir. Bu durumda, elektronik geçişler işgal edilmiş kusur seviyelerinden iletim bandına veya değerlik bandından işgal edilmemiş kusur seviyelerine doğru olmaktadır. İki kusur seviyesi arasında emilim de meydana gelebilmektedir (Yacobi, 2004).

Bant içi geçişlere bağlı soğurma, değerlik bandının hafif ve ağır hol bantları arasındaki ayrılmalardan kaynaklanır. Bu soğurma, ayrılmış bant ile hafif hol ve ağır hol bantları arasındaki elektron geçişleri ve ayrıca hafif hol ile ağır hol bantları arasındaki geçişlerle ilişkilidir (Yacobi, 2004).

Serbest taşıyıcı soğurması, aynı enerji bandındaki daha yüksek enerji seviyelerine geçişler nedeniyle meydana gelmektedir. Bu durum, soğurmanın düşük enerjilerde sürekli olarak gerçekleşmesine yol açmaktadır. Optik soğurma süreci, taşıyıcının hem enerjisinde hem de momentumunda değişiklik gerektirmektedir. Bu nedenle foton ve fonon katılımını zorunlu kılmaktadır. Serbest taşıyıcılara bağlı soğurma katsayısı, p değerinin 2 ile 3 arasında olduğu bölgelerde orantılıdır. Ayrıca, serbest taşıyıcıların topluca serbest elektron gazı gibi davrandığı plazma rezonansı soğurması, serbest taşıyıcılara bağlı ek optik soğurma ile ilişkilidir (Yacobi, 2004).

3.4.2. X-ışını kırınımı (XRD)

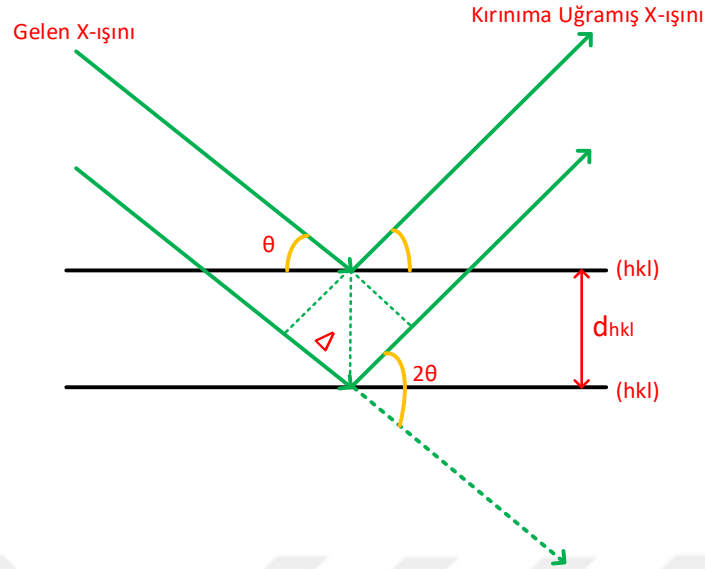
Tez kapsamında elde edilen CIGSe filmlerin ve katkılı CIGSe filmlerin yapısal özellikleri X-ışını kırınımı (XRD) tekniği ile analiz edilmiştir. Bir X-Işını Difraktometresi genel olarak X-ışını kaynağı, gonyometre, yarıklar, monokromatör ve detektör içermekte olup, çalışma prensibi aşağıda anlatılmıştır.

X-ışını kaynağı, tungsten filamanlı katot ve bakır anottan oluşan bir vakum tüpüdür (Pecharsky ve Zavalij, 2009). Tungsten katot, yüksek voltaj altında Cu anoda doğru hızlandırılan elektronlar yaymaktadır (Birkholz, 2006). Bu elektronlar uyarılarak X-ışınları üretilmektedir. X-ışınları, berilyum pencereleri yoluyla tüpten çıkmaktadır. Bu işlem sırasında Cu anot, su ile soğutulmaktadır (Cullity ve Stock, 2001).

X-ışını kaynağı ile üretilen X-ışınları, ilk olarak Solter yarığı ve ardından ıraksama yarığından gonyometreye girer. Bu yarıklar, gelen X-ışınını hizalayarak numune ile etkileşime girmeden önce yayılmasını kontrol etmektedir. X-ışınları numuneyle etkileşime girdikten sonra sırasıyla alıcı yarığa ve ikinci Solter yarığına doğru kırınıma uğrar. Solter yarığı, X-ışınlarını monokromatöre çarpmadan önce yeniden hizalamaktadır. Monokromatörlerin işlevi, gelen X-ışınlarını dalga boyuna göre ayırmaktır. Böylece detektörün algıladığı CuK_α radyasyonunu maksimuma çıkartır ve örnek floresans veya Cu K_β radyasyonu gibi arka plan radyasyonunu en aza indirir veya ortadan kaldırır (Cullity ve Stock, 2001). (112) yansımasının bir Cu K_β sinyali, karakterize edilen bazı örneklerin kırınım modelinde mevcuttur. Ancak çok düşük bir yoğunluğa sahiptir. X-ışınlarının numuneyle etkileşimi Eşitlik 3.10'da verilen Bragg yasasını göre olmaktadır.

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.10)$$

Bu eşitlikte d_{hkl} , düzlemler arası mesafe, θ_{hkl} , gelen X-ışınının örneğe göre açısı, n yansıma sırası ve λ gelen X-ışınının dalga boyudur. Bu, Şekil 3.16'da gösterilmektedir.



Şekil 3.16 Bragg yasasının şematik gösterimi

Şekil 3.16’da görüldüğü gibi sol taraftan numune üzerine bir çift X-ışını gelmektedir. Bu X-ışını, numune ile etkileşime girmekte ve kırınımına uğramaktadır. Şekil 3.16’daki Δ , iki X-ışını arasındaki yol uzunluğu farkının yarısıdır ve toplam yol uzunluğu farkı 2Δ ’ye eşittir (Pecharsky ve Zavalij, 2009). Bu geometriye göre $2\Delta = 2d_{hkl}\sin\theta_{hkl}$ olmaktadır. Yol uzunluğu farkı sinüs fonksiyonuna bağlı olduğundan, iki X-ışınının dalga boyu arasındaki yol uzunluğu farkı bir tam sayının katı ise ($n\lambda = 1, 2, 3\dots$) yapıcı girişim, değilse ($n\lambda = 1/2, 1+1/2, 2+1/2\dots$) yıkıcı girişim meydana gelmektedir. Bir numunede bir kristal sistemi için izin verilen bir hkl mevcutsa, yapıcı girişim meydana gelecek ve belirli bir θ değerinde gözlemlenebilecek belirli bir d_{hkl} değerine sahip olacaktır. Bu özel θ değeri kullanılan ışının dalga boyuna bağlıdır (Cullity ve Stock, 2001).

XRD analizleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Panalytical EMPYREAN marka X-ışını Difraktometresi (XRD) ile yapılmıştır (Şekil 3.17). Ölçümler, $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında alınmıştır. Piklerin belirlenebilmesi için CIGS JCPDS-35-1102 kartı kullanılmıştır. Bu karta göre CIGS kalkopirit tetragonal kristal fazının (112), (220) ve (312) düzlemlerinin pik konumları sırasıyla $26,9^\circ$, $44,6^\circ$ ve $52,9^\circ$ ’dir. Ayrıca kristal yapının değerlendirilebilmesi için tüm filmlerde ana pik olan (112) pikinin FWHM değerleri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklükleri elde edilmiştir. Tane büyüklüğü değerleri

Eşitlik 3.11’de verilen Scherrer formülünden hesaplanmıştır. Bu eşitlikte K, şekil faktörü, λ , x-ışını dalga boyu, β , FWHM değeri ve θ , kırınım açısıdır.

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.11)$$

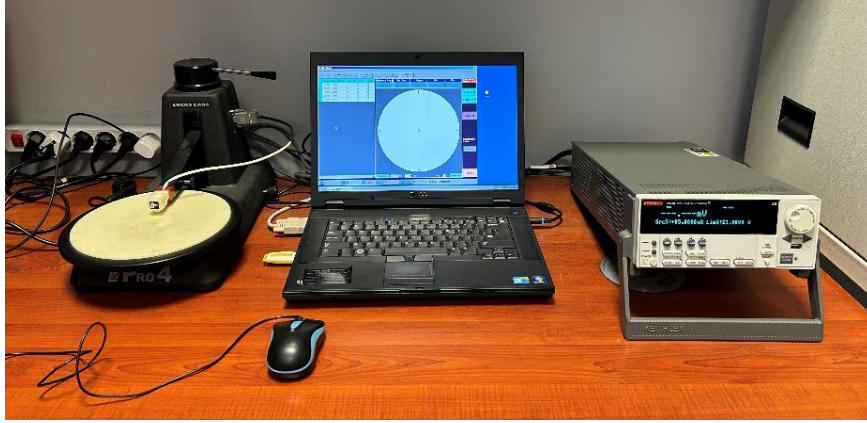


Şekil 3.17 Panalytical EMPYREAN X-ışını difraktometresi (XRD)

3.4.3. Özdirenç ölçüm tekniği

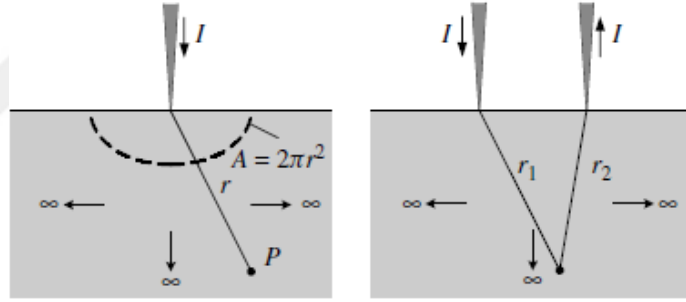
Tez kapsamında elde edilen CIGSe filmlerin ve katkılı CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri Dört Nokta Uç tekniği ile yapılmıştır. Bu teknikte kullanılan uç, eşit mesafeli doğrusal bir dizi halinde düzenlenmiş dört elektrottan oluşmaktadır. İki elektrot akımı yönlendirmek için, diğer iki elektrot ise voltaj ölçmek için kullanılmaktadır. İki nokta uç tekniğine göre avantajı parazit voltaj düşüşlerini ortadan kaldırmasıdır (Kikken, 2018).

Özdirenç ölçümleri, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fizik Bölümü Yarıiletken Analiz Laboratuvarında bulunan Lucas Labs Pro4 marka ölçüm sistemi ile yapılmıştır (Şekil 3.18).



Şekil 3.18 Lucas Labs marka ölçüm sistemi

Dört nokta uç tekniğinde özdirenç değerinin nasıl elde edildiğini göstermek için öncelikle Şekil 3.19'da gösterilen ve daha basit bir yapısı olan iki nokta uç tekniği incelenmelidir.



Şekil 3.19 İki nokta uç tekniği (Kikken, 2018)

Burada özdirenç (ρ) değerine bir ifade bulmak için akım yoğunluğu (J) kullanılmaktadır (Eşitlik 3.12).

$$J = \sigma E \quad (3.12)$$

Akım $1/2 \cdot 4\pi r^2$ yüzeye sahip yarımküre şeklinde yayılmıştır. Bu da r mesafesindeki akım yoğunluğunun Eşitlik 3.13 olduğu anlamına gelmektedir.

$$J = \frac{I}{2\pi r^2} \quad (3.13)$$

Özdirenç iletkenliğin tersidir ($\rho = \sigma^{-1}$) ve elektrik alan, gerilim ile $E = -dV/dr$ olarak ilişkilidir. Buradan yola çıkarak Eşitlik 3.12 ve Eşitlik 3.13'den Eşitlik 3.14'ü elde edebiliriz.

$$\frac{I\rho}{2\pi r^2} = -\frac{dV}{dr} \quad (3.14)$$

Şekil 3.19'daki gibi tek bir elektrot için, başlangıç noktasından r kadar uzaklıkta yer alan P noktasındaki voltaj, Eşitlik 3.15 ile verilmektedir.

$$\int_0^V dV = -\frac{I\rho}{2\pi} \int_0^r \frac{dr}{r^2} \rightarrow V = \frac{I\rho}{2\pi r} \quad (3.15)$$

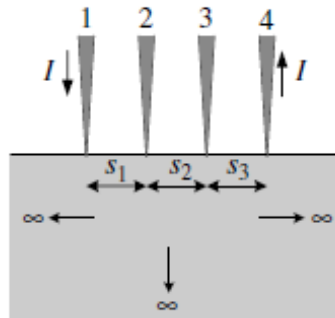
Eşitlik 3.15 ile Şekil 3.19'da görülen iki elektrotlu yapıdaki gerilimin ifadesi belirlenebilmektedir (Eşitlik 3.16).

$$V = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right) \quad (3.16)$$

Bu denklemin yeniden yazılması ile iki nokta uç tekniğindeki özdirenci hesaplamak için gereken formül elde edilmektedir (Eşitlik 3.17).

$$\rho = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right)} \frac{V}{I} \quad (3.17)$$

İki nokta uç tekniğine benzer bir şekilde dört nokta uç tekniğinde Şekil 3.20'u kullanarak özdirenç ifadesi elde edilecektir.



Şekil 3.20 Dört nokta uç tekniği (Kikken, 2018)

Öncelikle iç elektrotlar boyunca ölçülen voltaj için bir ifade elde edilecektir. 2. ve 3. elektrottaki voltajı elde etmek için Eşitlik 3.16 kullanılır. Elde edilen ifade Eşitlik 3.18’de verilmektedir.

$$V_2 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} \right), V_3 = \frac{I\rho}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1+s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (3.18)$$

Şekil 3.20’da gösterilen elektrot aralıkları s_1 , s_2 ve s_3 olan dört elektrotlu yapıda toplam voltaj $V = V_{23} = V_2 - V_3$ için ifade Eşitlik 3.19 ile verilmektedir.

$$\rho = \frac{2\pi}{\left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2+s_3} - \frac{1}{s_1+s_2} + \frac{1}{s_3} \right)} \frac{V}{I} \quad (3.19)$$

Elektrot aralıkları eşit değilse Eşitlik 3.19 kullanılabilir. Fakat günümüzde kullanılan sistemlerde elektrot aralıklarının eşit olması ($s_1=s_2=s_3$) nedeniyle bu eşitliği Eşitlik 3.20’ye indirgeyebiliriz.

$$\rho = 2\pi s \frac{V}{I} \quad (3.20)$$

Yukarıda verilen eşitlikler elde edilirken ölçüm alınan numunelerin yanal ve düşey boyutta sonsuz olduğu varsayılmıştır. Numunelerin yanal veya düşey boyutta sonsuz olmaması nedeniyle, Eşitlik 3.20 sonlu yapılar için düzeltilmelidir. Bu denklem Eşitlik 3.21’e dönüşmektedir.

$$\rho = 2\pi s F \frac{V}{I} \quad (3.21)$$

Bu Eşitlikte yer alan F düzeltme faktörüdür. F ’nin numune kalınlığını, numune çapını ve elektrot yerleşimini düzelttiği keyfi şekilli bir numune için levha direnci R_{sh} Eşitlik 3.22’de verilmektedir.

$$R_{sh} = \frac{\rho}{t} = \frac{2\pi s}{t} F \frac{V}{I} \quad (3.22)$$

3.4.4. Taramalı elektron mikroskobu (SEM)

Tez kapsamında elde edilen CIGSe filmlerin ve katkılı CIGSe filmlerin yüzey özelliklerinin analizi Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ile gerçekleştirilmiştir. SEM, numunelerin yüzeyini taramak ve yüksek çözünürlükte görüntüler oluşturmak için odaklanmış bir elektron ışınını kullanan bir tür elektron mikroskobudur. SEM’de yüksek gerilim altında hızlandırılan elektronlar, numune içindeki atomlarla etkileşime girerek yüzeyin topografyası ve bileşimi hakkında bilgi elde etmek için kullanılabilecek çeşitli sinyaller üretir. Yüzey görüntüleri, ışının konumunu detektörler tarafından elde edilen elektronların yoğunluğuyla ilişkilendiren yazılım kullanılarak harici bir monitörde gerçek zamanlı olarak görüntülenmektedir. İkincil elektron detektörü ve geri saçılmış elektron detektörü (BSD), SEM’de yüksek çözünürlüklü görüntüleme için kullanılan en yaygın iki dedektör türüdür. SEM cihazlarının çözünürlüğü < 1 nanometreden birkaç nanometreye kadar değişebilmektedir (Nanoscience, 2024).

Filmlerin element analizleri, enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS) yöntemi ile gerçekleştirilmiştir. EDS, SEM görüntüleme sırasında numuneden yayılan karakteristik X-ışınlarından yararlanır. Mikron ölçeğinde element bileşimini tanımlamak için hızlı, doğru ve tahribatsız bir yöntemdir. Elektron ışını, bir iç kabuk elektronunun (örnekteki bir atoma ait olan) yerini bir dış kabuk elektronuyla değiştirdiğinde karakteristik X-ışınları yayılır. Her elementin dış ve iç elektron kabukları arasında özel bir enerji farklılığı olduğundan, tespit edilen X-ışınları, element tanımlamasıyla ilişkilendirilebilecek belirli enerjilere sahip olurlar. EDS verileri bir nokta üzerinden veya bir çizgi boyunca elde edilebildiği gibi, bir alan üzerinden de haritalanabilmektedir (Zhou vd., 2007).

Filmlerin SEM görüntüleri, element analizleri ile birlikte Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı Uygulama ve Araştırma Merkezi’nde bulunan Hitachi Regulus 8230 marka/model (Şekil 3.21) taramalı elektron mikroskobu ile 10 kV’de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmıştır.

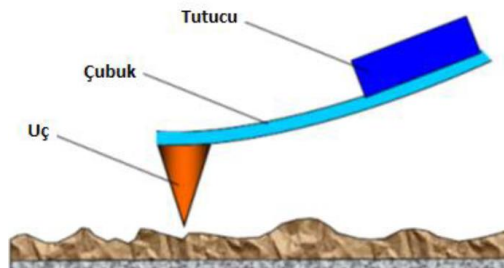


Şekil 3.21 Hitachi Regulus 8230 marka/model taramalı elektron mikroskobu

3.4.5. Atomik kuvvet mikroskobu (AKM)

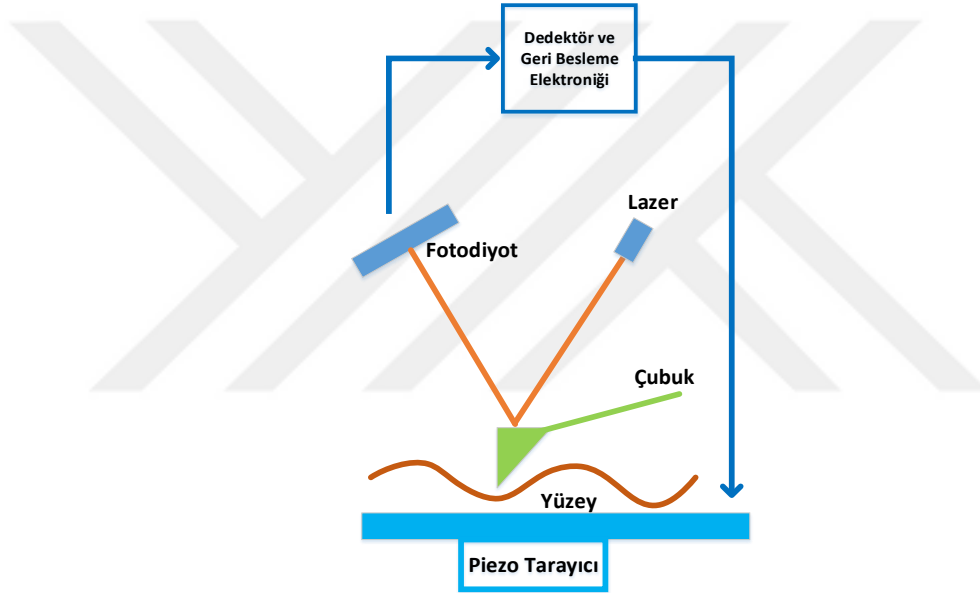
Atomik Kuvvet Mikroskobu (AKM), ilk kez Binnig vd (1986) tarafından keşfedilen, yüksek çözünürlüklü, optik olmayan bir görüntüleme tekniğidir. AKM, bir numune yüzeyinin topografik, elektriksel, manyetik, kimyasal, optik, mekanik vb. özelliklerinin ölçümünü çok yüksek çözünürlükte doğru ve tahribatsız olarak gerçekleştirebilmektedir.

Optik geri beslemeli standart bir AKM sisteminin temel çalışma prensibi, bir malzeme yüzeyinin esnek bir çubuk üzerine yerleştirilmiş keskin bir uç yardımı ile taranarak görüntü oluşturmaya dayanmaktadır (Şekil 3.23).



Şekil 3.22 AKM Ucu (Cullity ve Graham, 2009)

AKM ucu, esnek bir çubuğun serbest ucu yakınına yerleştirilir (Şekil 3.22). Piezoelektrik seramik tarayıcı, çubuğun yüzeye göre yanal ve dikey konumunu kontrol eder. AKM ucu yüzey üzerinde yer alan yükseklikler üzerinde hareket ettikçe çubuğun sapması değişir. Bu sapma, Şekil 3.23’de görüldüğü gibi çubuğun arka tarafına yansıtılan ve konuma duyarlı bir fotodetektöre yönlendirilen bir lazer ışını tarafından takip edilir. Bir geri besleme döngüsü, çubuğun sapmasını ve dolayısıyla sabit bir etkileşim kuvvetini korumak için tarayıcının dikey uzantısını kontrol eder. AKM ucunun tarama sırasında izlediği koordinatlar, yüzeyin üç boyutlu topografik görüntüsünü oluşturmak için birleştirilmekte ve görüntü oluşturulmaktadır.



Şekil 3.23 AKM çalışma prensibi

Filmlerin yüzey özellikleri, Park Systems XE7 model AKM ile incelenmiştir (Şekil 3.24). Alınan görüntüler, “XEI 4.3.4” yazılımı ile analiz edilerek film yüzeylerinin ortalama (R_a) ve rms (R_q) pürüzlülük değerleri elde edilmiştir.



Şekil 3.24 Park Systems XE7 model AKM

3.4.6. Optik profilometre

Optik profilometre, malzeme yüzeyinin topografik incelenmesi için kullanılan, verilerin belirlenmesinde fiziksel bir uç yerine ışık prensibiyle çalışan bir tekniktir. Bu tekniğin temel özelliği ışık kaynağının yüzeyin üç boyutlu verilerini algılayacak şekilde yönlendirilmesidir.

Filmlerin kalınlık ölçümleri Profilm3D marka optik profilometre ile gerçekleştirilmiştir (Şekil 3.25). Kalınlık ölçümleri örneklendirme ile yapılmış olup, bu kapsamda tüm filmlerin kalınlık ölçümleri yapılmamıştır. Elde edilen kalınlık ölçümleri ile Kurt J. Lesker PVD 75 model magnetron saçtırma sisteminde bulunan kalınlık görüntüleme sensörü kalibre edilmiştir. Kalınlık görüntüleme sensörünün kalibre edilmesi ile birlikte diğer filmlerin kalınlıkları sistem üzerinden görüntülenerek elde edilmiştir.



Şekil 3.25 Profilm3D marka optik profilometre

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

Bu bölümde tez kapsamında gerçekleştirilen CIGSe ve katkılı CIGSe filmlerin analiz çalışmalarından elde edilen sonuçlar verilmektedir.

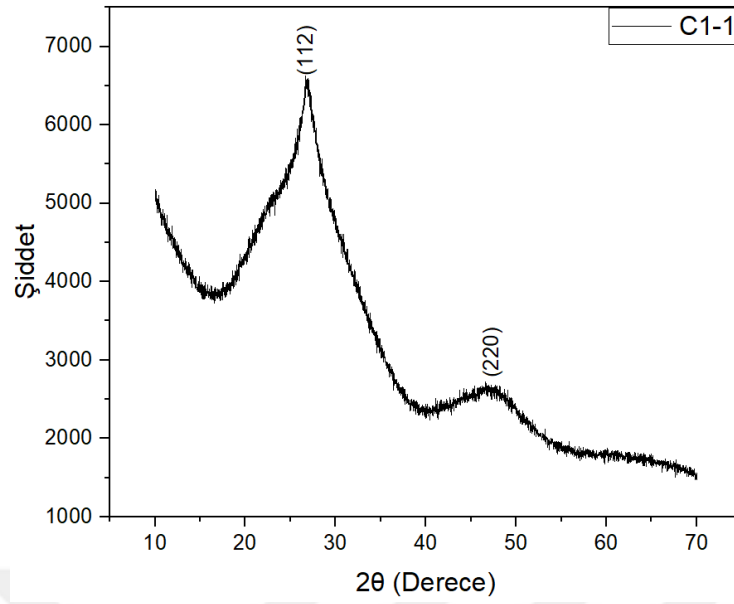
4.1. CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri

Birinci ve ikinci grup olarak iki grupta sınıflandırılan CIGSe filmlerin analiz sonuçları aşağıda yer almaktadır.

4.1.1. Birinci grup CIGSe filmlerin analizleri

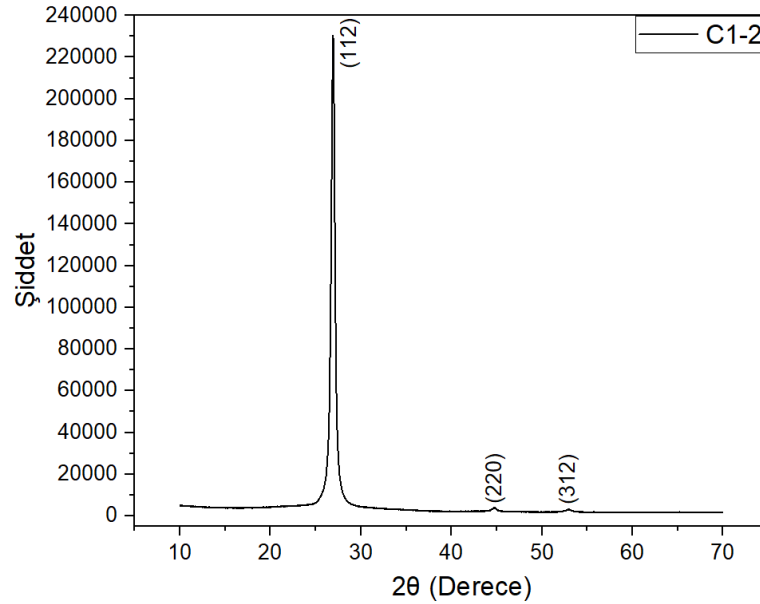
4.1.1.1. XRD sonuçları

C1-1 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.1'de verilmiştir. Bu XRD deseni incelendiğinde (112) ve (220) piklerinin sırasıyla $26,8^\circ$ ve $47,1^\circ$ açılarında oluştuğu fakat piklerin oldukça yayvan yapıda olduğu görülmektedir. Bu sonuç filmin iyi bir kristal yapıya sahip olmadığını ve istenilen kalkopirit tetragonal kristal yapısının elde edilemediğini göstermektedir. Ana pik (112) için FWHM (yarı maksimumun tam genişliği) değeri, $11,55^\circ$ 'dir. (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı 3,85'dir. Tane büyüklüğü 0,7 nm olarak hesaplanmıştır. Bu filmin sonucundan yol çıkılarak birinci grupta yer alan diğer filmler için farklı sıcaklıklarda ısıtılma işlemi uygulanmıştır.



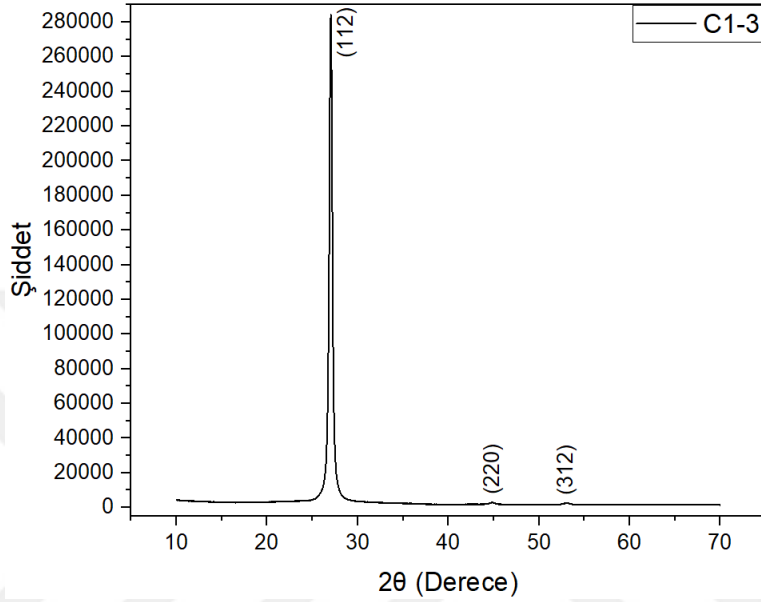
Şekil 4.1 C1-1 no'lu film XRD deseni

C1-2 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.2'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $26,9^\circ$, $44,8^\circ$ ve $52,9^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,49^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 16,43'dir. Tane büyüklüğü 17,4 nm olarak hesaplanmıştır.



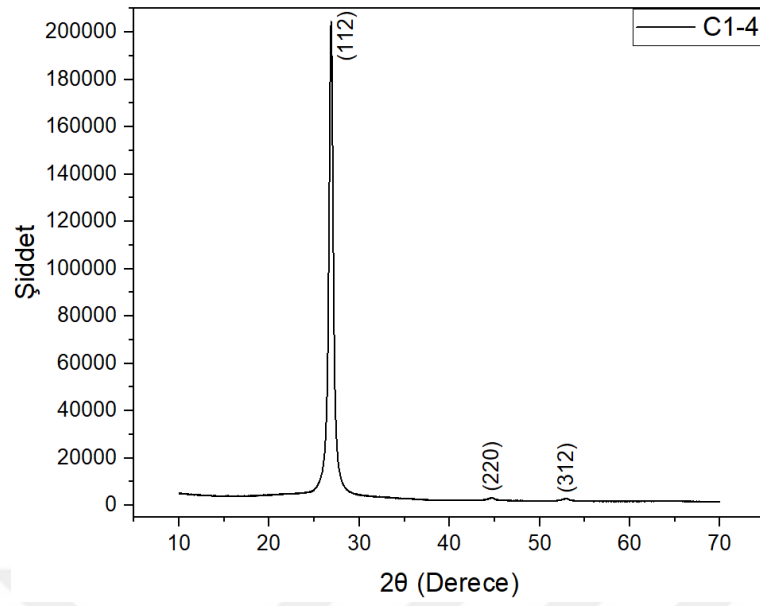
Şekil 4.2 C1-2 no'lu film XRD deseni

C1-3 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.3'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,1^\circ$, $44,9^\circ$ ve $53,1^\circ$ 'dir. Ana pik için FWHM değeri, $0,39^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 40,12'dir. Tane büyüklüğü 21,9 nm olarak hesaplanmıştır.



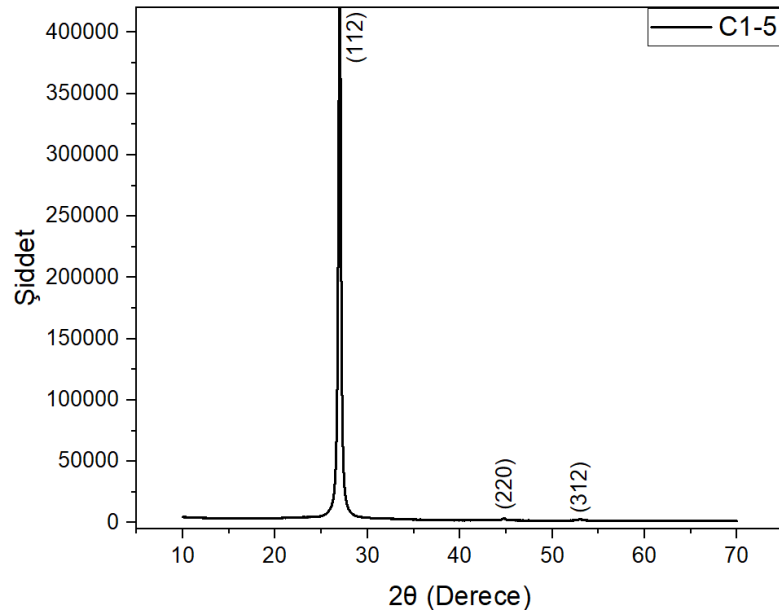
Şekil 4.3 C1-3 no'lu film XRD deseni

C1-4 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.4'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $26,8^\circ$, $44,7^\circ$ ve $52,9^\circ$ 'dir. Ana pik için FWHM değeri, $0,54^\circ$ 'dir. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı 15,56'dır. Tane büyüklüğü 15,8 nm olarak hesaplanmıştır.



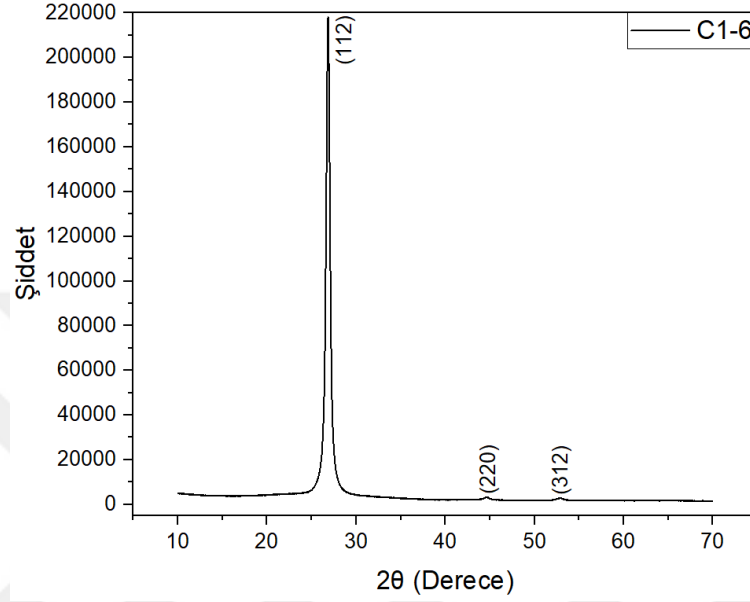
Şekil 4.4 C1-4 no'lu film XRD deseni

C1-5 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.5'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $26,9^\circ$, $44,8^\circ$ ve $53,0^\circ$ 'dir. Ana pik için FWHM değeri, $0,35^\circ$ 'dir. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı 49,84'dür. Tane büyüklüğü 24,4 nm olarak hesaplanmıştır.



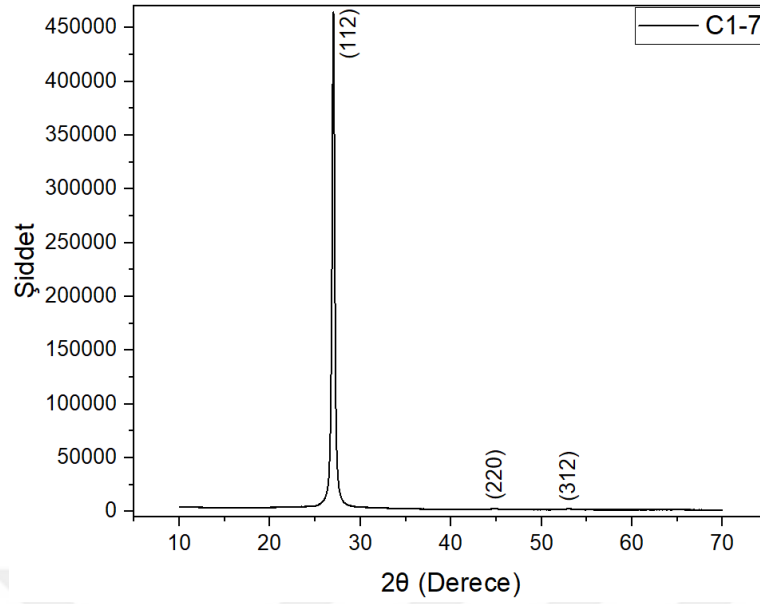
Şekil 4.5 C1-5 no'lu film XRD deseni

C1-6 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.6'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $26,8^\circ$, $44,7^\circ$ ve $52,9^\circ$ 'dir. Ana pik için FWHM değeri, $0,53^\circ$ 'dir. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı 15,77'dir. Tane büyüklüğü 16,1 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.6 C1-6 no'lu film XRD deseni

C1-7 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.7'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $26,9^\circ$, $44,8^\circ$ ve $53,0^\circ$ 'dir. Ana pik için FWHM değeri, $0,35^\circ$ 'dir. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı 60,65'dir. Tane büyüklüğü 24,4 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.7 C1-7 no'lu film XRD deseni

Birinci grup CIGSe filmlerinin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri JCPDS-35-1102 kartı ile birlikte Çizelge 4.1'de verilmiştir. Filmlerin XRD desenleri incelendiğinde C1-1 no'lu film haricinde diğer tüm birinci grup filmlerinin tüm pik konumlarının JCPDS verileriyle (35-1102) iyi bir şekilde eşleştiği ve (112), (220) ve (312) düzlemlerinin kalkopirit tetragonal kristal yapısını sergilediği görülmüştür. Ayrıca literatürde istenmeyen bir faz olarak ortaya çıkan CuSe safsızlık fazı bu filmlerde gözlenmemiştir. Isıl işlem ile birlikte kristal yapının iyileştiği ve istenilen kristal yapının elde edilmiş olduğu gözlemlenmiştir. Isıl işlem sıcaklığı ve süresi ile pik açılarında çok değişkenlik olmadığı görülmektedir.

Çizelge 4.1 Birinci grup CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri

Film No	(112)	(220)	(312)
JCPDS-35-1102	26,9°	44,6°	52,9°
C1-1	26,8°	47,1°	-
C1-2	26,9°	44,8°	52,9°
C1-3	27,1°	44,9°	53,1°
C1-4	26,8°	44,7°	52,9°
C1-5	26,9°	44,8°	53,0°
C1-6	26,8°	44,7°	52,9°
C1-7	26,9°	44,8°	53,0°

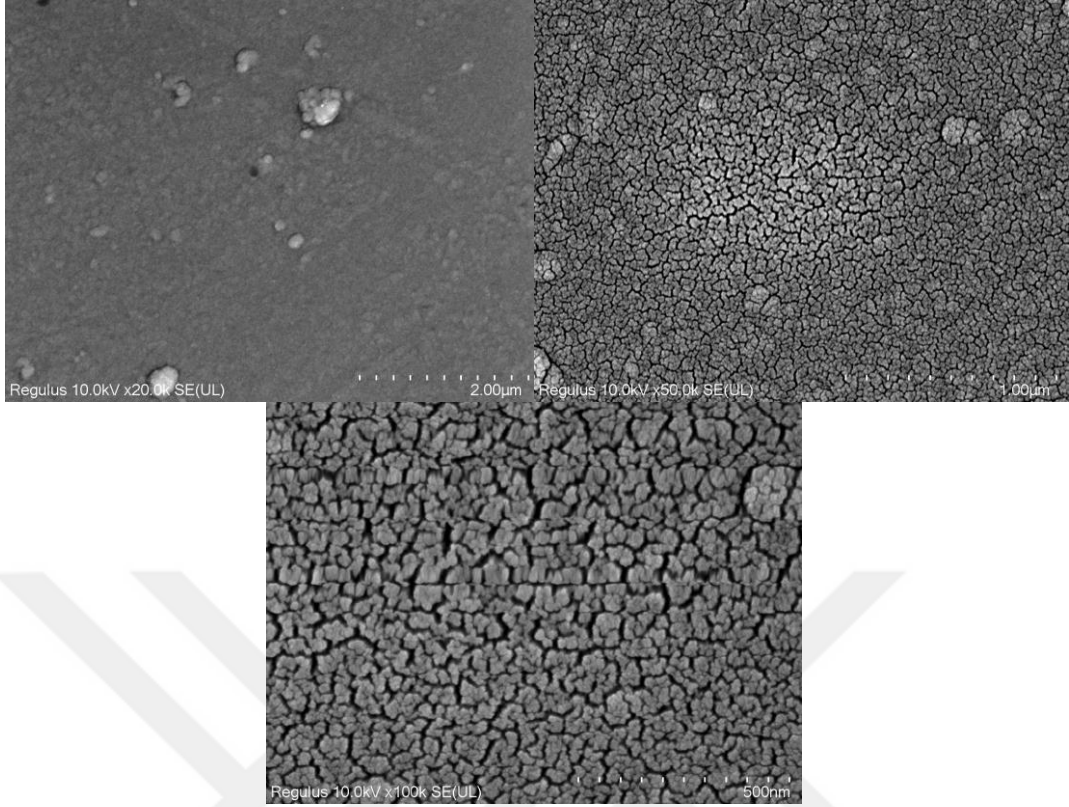
Birinci grup filmlerinin ana pikleri (112) için FWHM değerleri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklükleri Çizelge 4.2’de görülebilmektedir. Isıl işlem sonrası tüm filmler için FWHM değerinin oldukça düştüğü görülmektedir. Bu da kristal yapının ısıtılma işlemi ile birlikte iyileştiğini göstermektedir. 500 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan filmlerin FWHM değerinin 400 °C’de ısıtılma işlemi uygulanan filmlere göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu sonuçlardan 500 °C’deki filmlerin kristal yapısının daha iyi olduğu yorumu yapılabilecektir. Ayrıca 500 °C’deki filmlerin tane büyüklükleri de 400 °C’deki filmlere göre daha yüksektir.

Çizelge 4.2 Birinci grup CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü

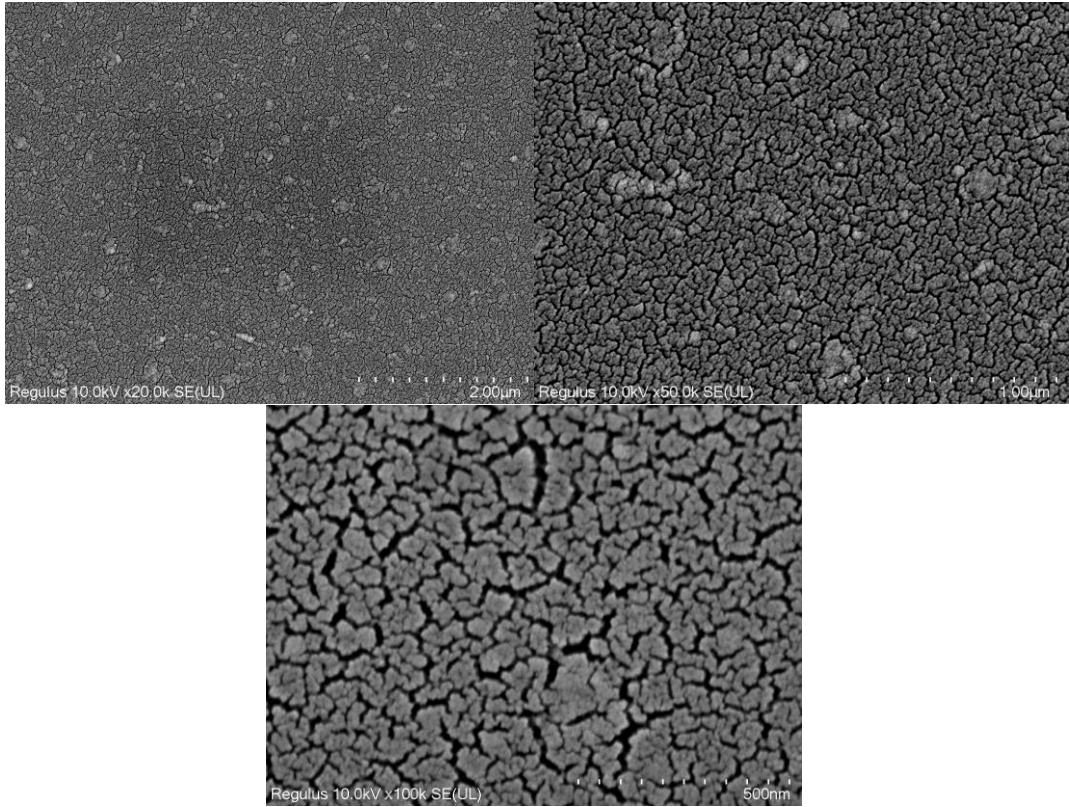
Film No	FWHM (°)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)
C1-1	11,55	3,85	0,7
C1-2	0,49	16,43	17,4
C1-3	0,39	40,12	21,9
C1-4	0,54	15,56	15,8
C1-5	0,35	49,84	24,4
C1-6	0,53	15,77	16,1
C1-7	0,35	60,65	24,4

4.1.1.2. SEM görüntüleri

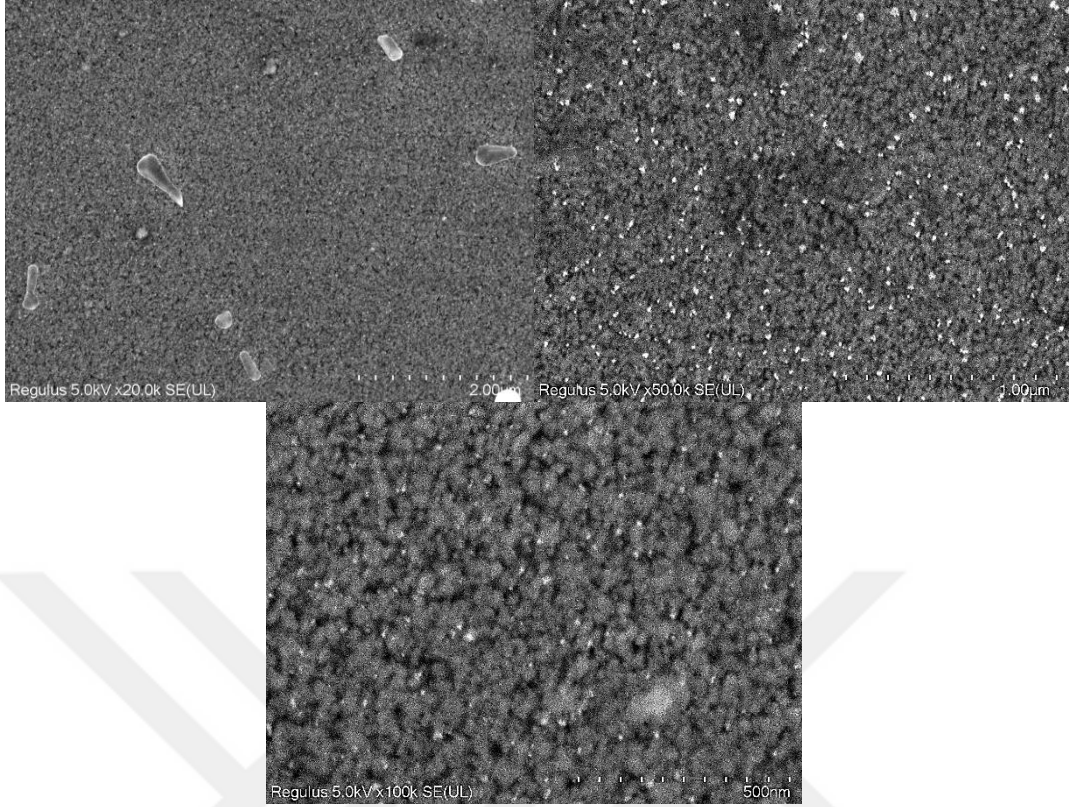
Birinci grup filmlerin SEM görüntüleri, 10 kV’de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmış olup C1-1, C1-2, C1-3, C1-4, C1-5, C1-6 ve C1-7 no’lu filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.8, Şekil 4.9, Şekil 4.10, Şekil 4.11, Şekil 4.12, Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’te verilmiştir.



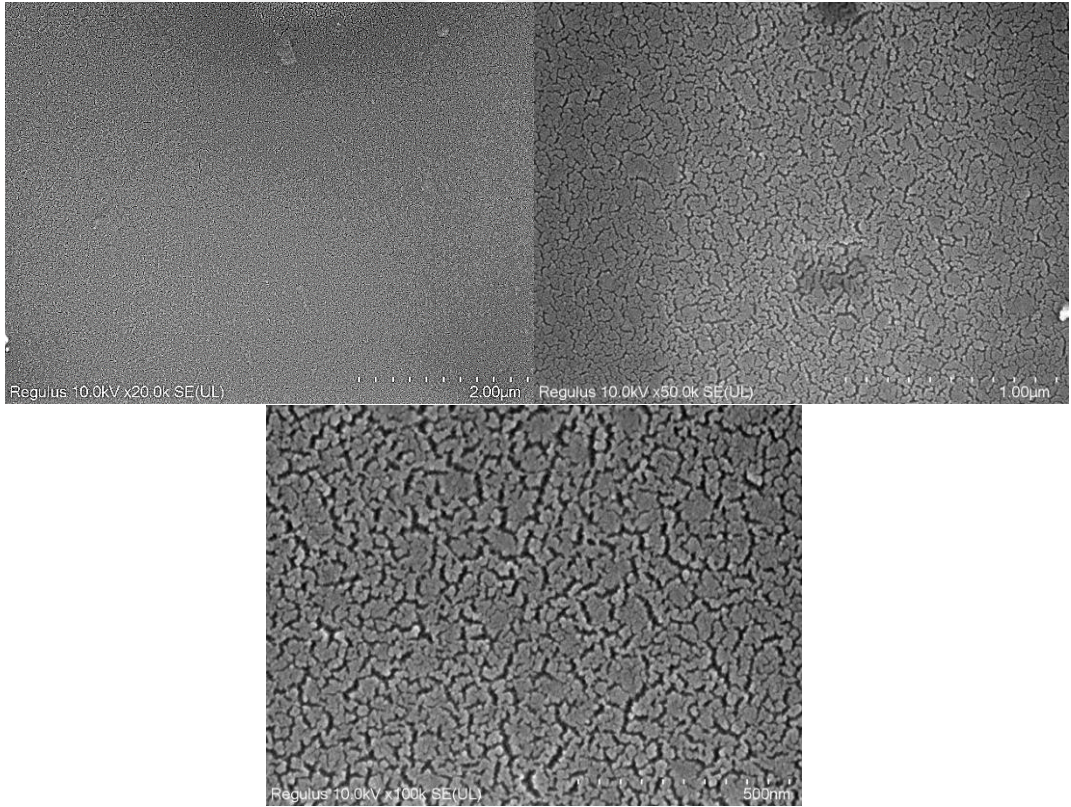
Şekil 4.8 C1-1 no'lu film SEM görüntüsü



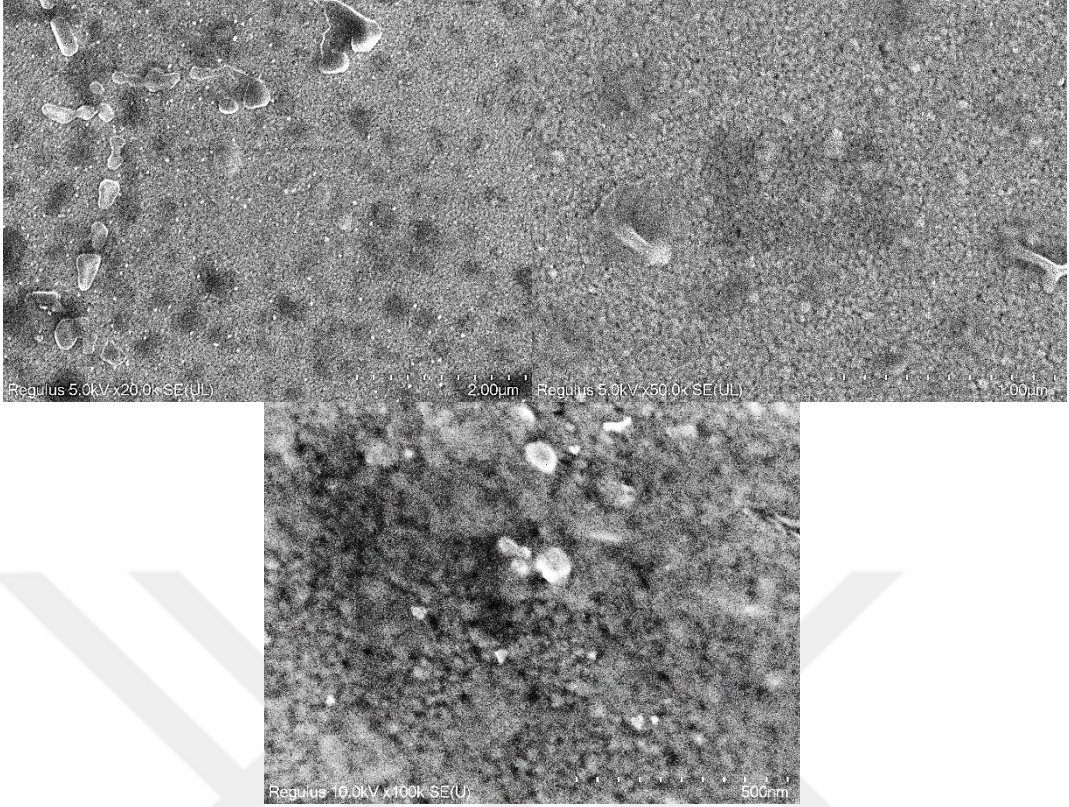
Şekil 4.9 C1-2 no'lu film SEM görüntüsü



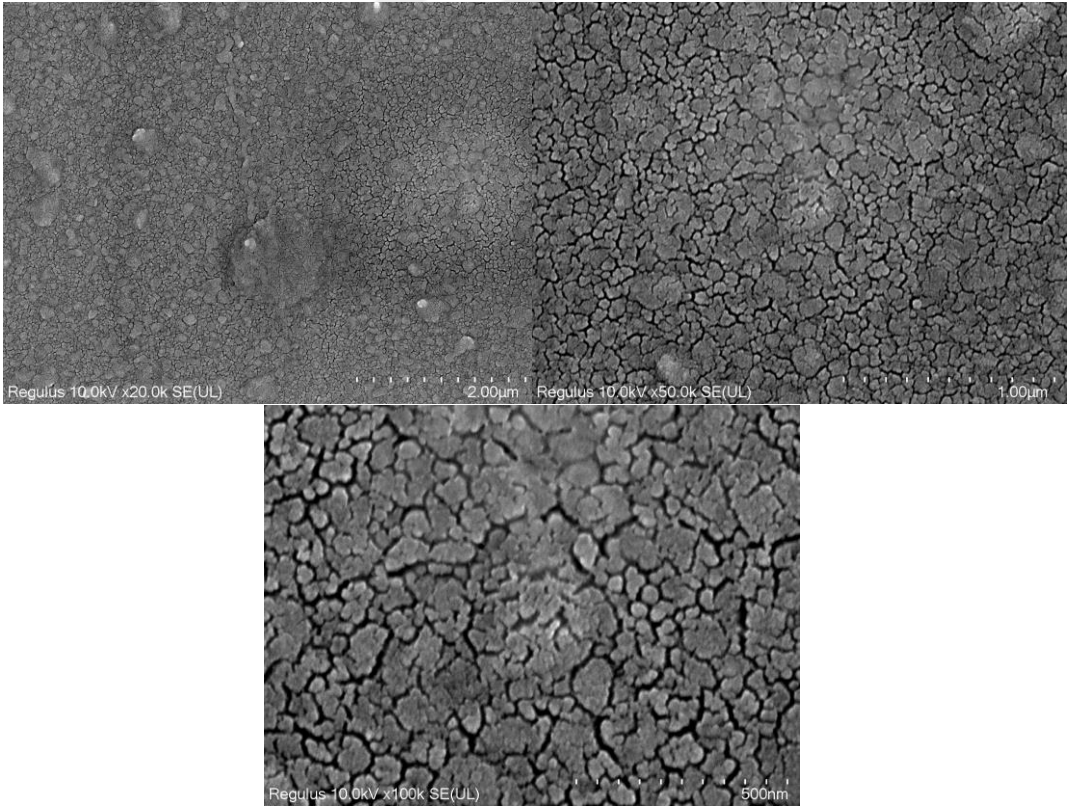
Şekil 4.10 C1-3 no'lu film SEM görüntüsü



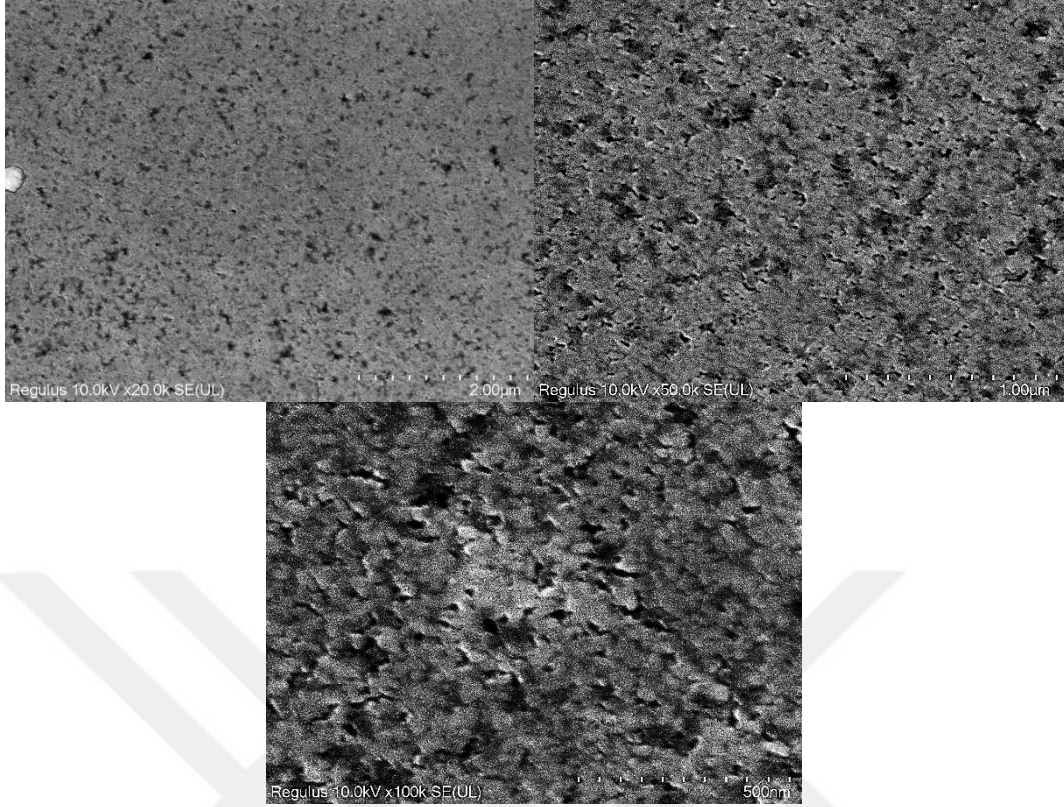
Şekil 4.11 C1-4 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.12 C1-5 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.13 C1-6 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.14 C1-7 no'lu film SEM görüntüsü

SEM görüntüleri incelendiğinde filmlerin “Columnar Growth” film büyüme modu ile büyüdüğü gözlemlenmektedir. Ayrıca filmlerde tanecikler arasında büyük gözeneklilik mevcuttur. Isıl işlemin 500 °C’de gerçekleştirildiği filmlerin tanecikler arasındaki gözenekleri, 400 °C’de gerçekleştirilen filmlere kıyasla daha büyüktür.

4.1.1.3. Element analizleri

Birinci grup CIGSe filmlerin element analizleri EDS ile gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.3’de verilmiştir. Filmlerin element analizleri sonucunda hesaplanan Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları değerleri Çizelge 4.4’de yer almaktadır.

Çizelge 4.3 Birinci grup CIGSe filmlerin element analizleri

Film No	Cu (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)
C1-1	12,5	25,6	7,5	54,5
C1-2	22,6	22,1	6,0	49,3
C1-3	22,8	21,9	6,3	49,0
C1-4	22,6	21,5	6,0	49,9

Film No	Cu (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)
C1-5	23,0	21,6	6,2	49,2
C1-6	22,3	22,3	6,0	49,4
C1-7	22,0	23,3	7,6	47,1

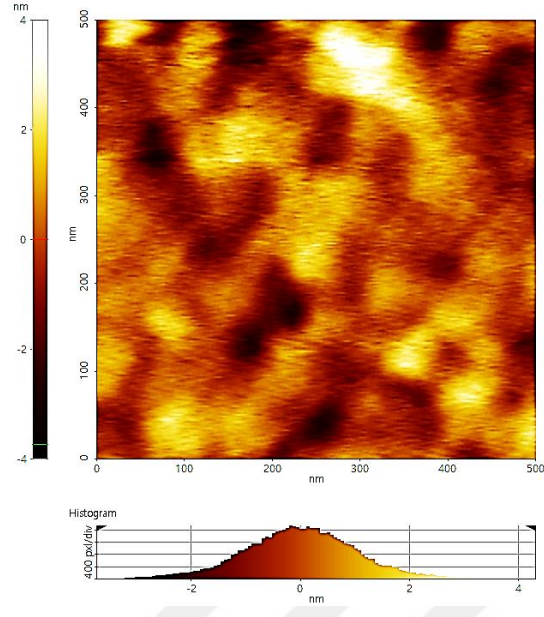
Çizelge 4.4 Birinci grup CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları

Film No	Ga/In+Ga	Cu/In+Ga
C1-1	0,23	0,38
C1-2	0,21	0,81
C1-3	0,22	0,81
C1-4	0,22	0,82
C1-5	0,22	0,83
C1-6	0,21	0,79
C1-7	0,25	0,71

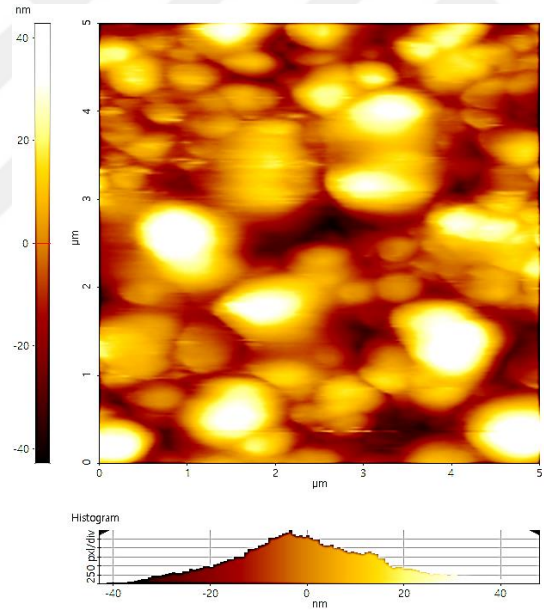
Isıl işlemin uygulanmadığı C1-1 no'lu film, bakır olarak fakir bir şekilde oluşmuştur. Ayrıca bu filmde Ga ve Se miktarı da yüksektir. Bu değerler, literatüre göre istenilen değerlerden çok uzaktır. Isıl işlemin gerçekleştirilmesi ile birlikte tüm filmler için bakır miktarı istenilen seviyelere gelmiştir. Fakat Ga miktarında bir miktar düşüş olmuştur. Filmlerin kritik element oranları incelendiğinde C1-1 filmi haricinde Bölüm 2’de anlatılan istenilen seviyelerin ($\text{Ga/In+Ga} = 0,8 - 0,9$, $\text{Cu/In+Ga} = 0,2 - 0,3$) yaklaşık olarak elde edildiği görülmektedir.

4.1.1.4. AKM görüntüleri

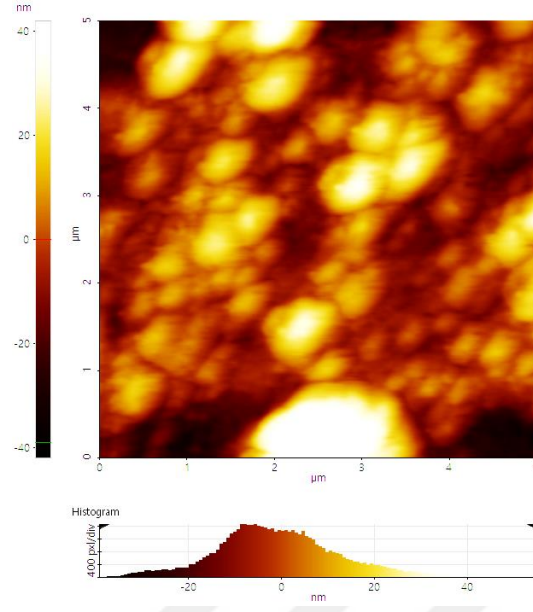
Birinci grup CIGSe filmlerin yüzey özellikleri AKM ile incelenmiştir. İki boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.15, Şekil 4.16, Şekil 4.17, Şekil 4.18, Şekil 4.19, Şekil 4.20 ve Şekil 4.21’de verilmiştir. Ayrıca filmlerin “XEI 4.3.4” yazılımı üzerinden elde edilen R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 4.5’de yer almaktadır.



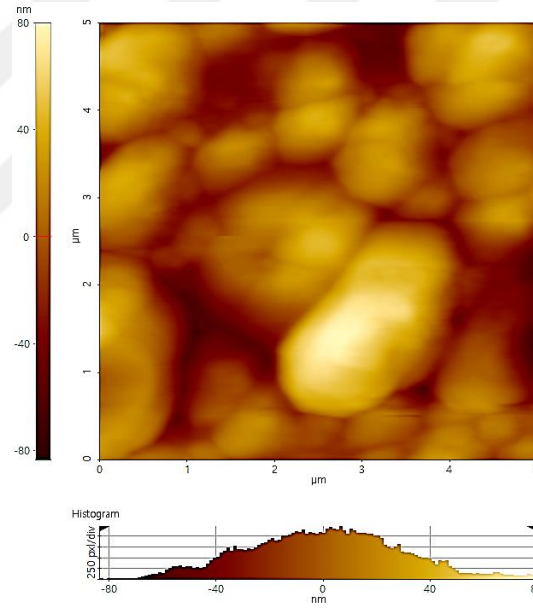
Şekil 4.15 C1-1 no'lu film AKM görüntüsü



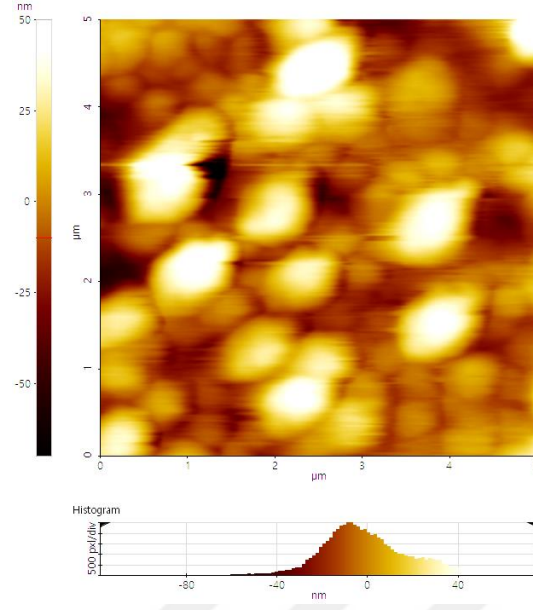
Şekil 4.16 C1-2 no'lu film AKM görüntüsü



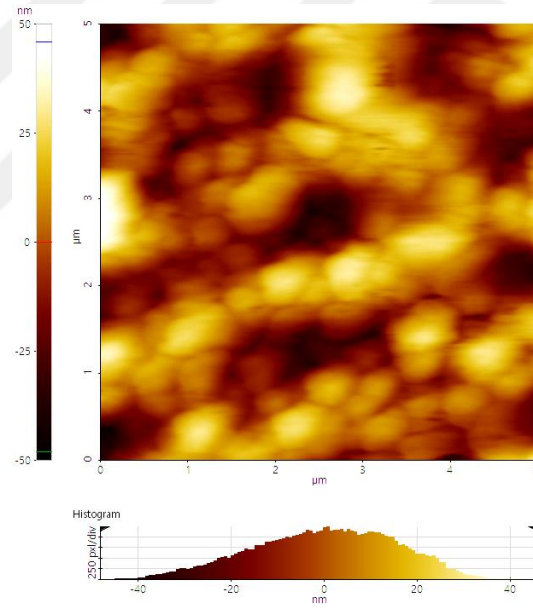
Şekil 4.17 C1-3 no'lu film AKM görüntüsü



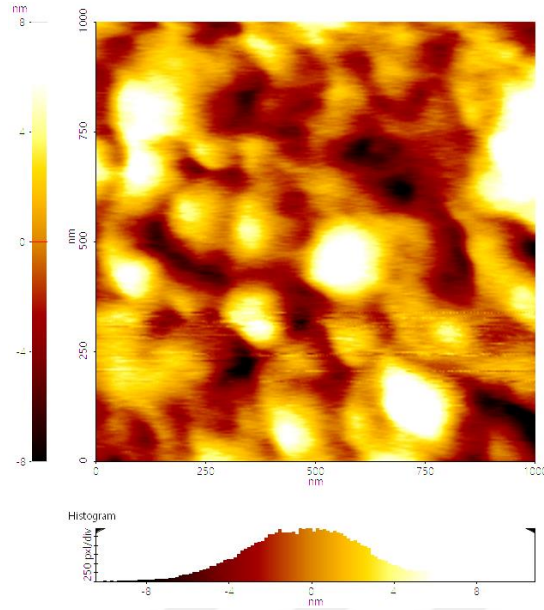
Şekil 4.18 C1-4 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.19 C1-5 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.20 C1-6 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.21 C1-7 no'lu film AKM görüntüsü

Çizelge 4.5 Birinci grup CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri

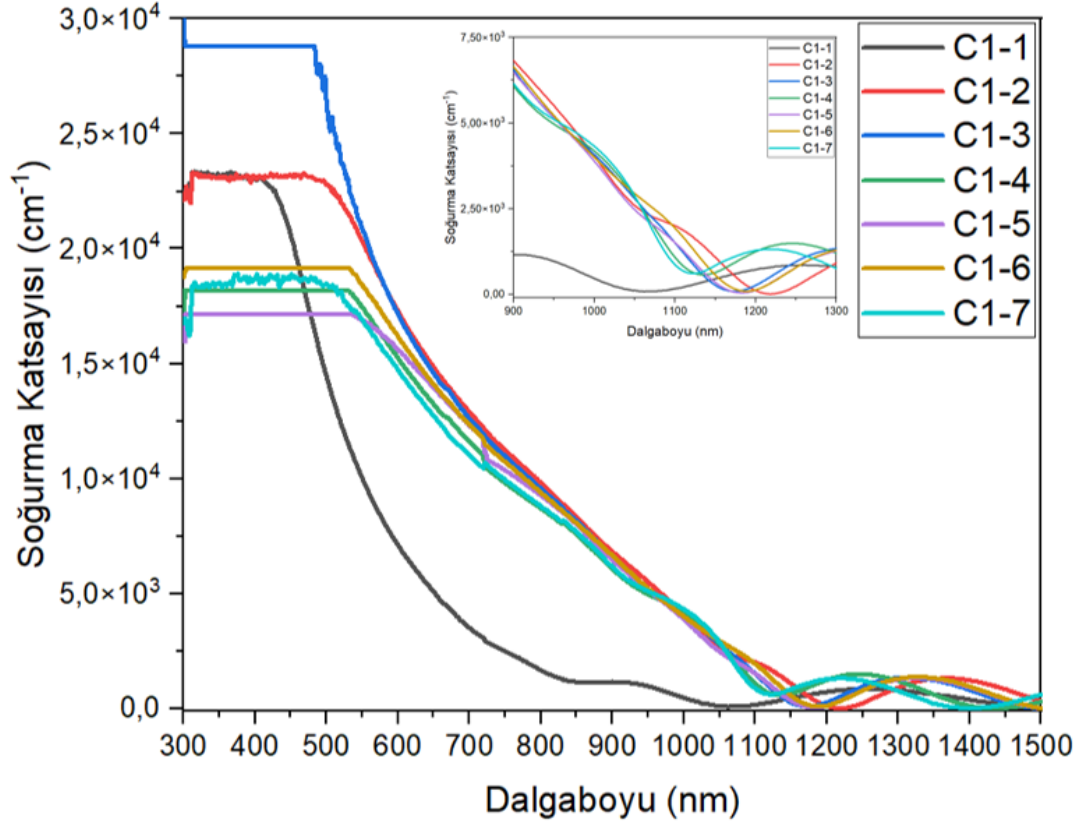
Film No	Ra (nm)	Rq (nm)
C1-1	1,2	1,8
C1-2	12,2	15,4
C1-3	10,9	14,3
C1-4	22,5	27,8
C1-5	15,5	19,8
C1-6	12,5	15,3
C1-7	2,4	3,1

Filmlerin AKM görüntülerinin SEM görüntüleri ile elde edilen sonuçları karşıladığı görülebilmektedir. Çizelge 4.5 yer alan pürüzlülük verilerinden C1-1 ve C1-7 no'lu filmlerin oldukça düşük pürüzlülükte olduğu görülebilmektedir.

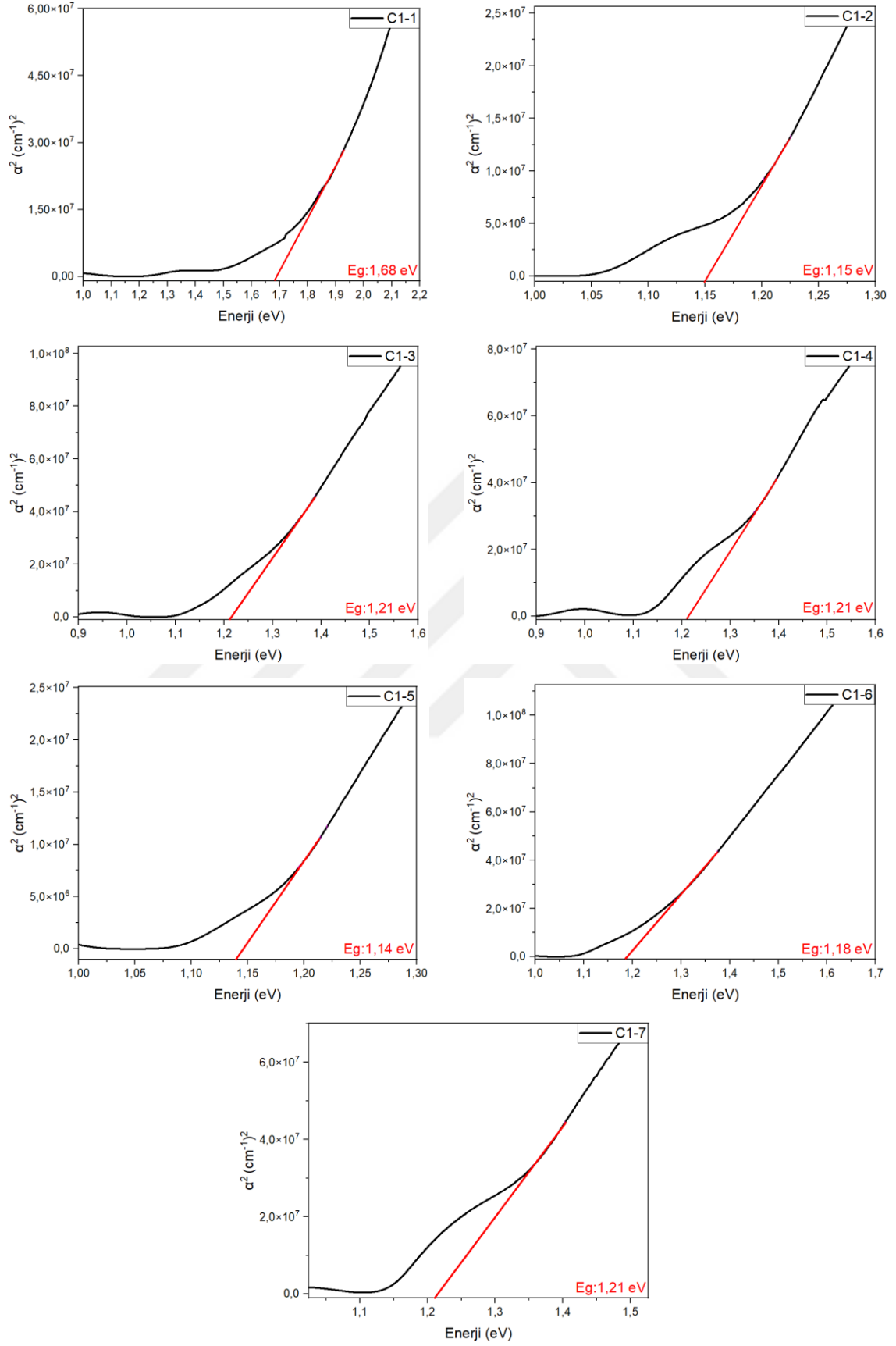
4.1.1.5. Soğurma spektrumları

Birinci grup filmlerin soğurma spektrumları, Şekil 4.22'de verilmiştir. Soğurma verilerinden enerjiye karşı α^2 grafikleri çizdirilmiş olup Şekil 4.23'te yer almaktadır. Filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri kullanılarak optik bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca görünür bölge içerisinde maksimum duyarlılığın olduğu 550 nm dalga boyunda ve 700 nm

dalga boyunda soğurma katsayıları belirlenmiştir. Filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları Çizelge 4.6'da verilmiştir.



Şekil 4.22 Birinci grup CIGSe filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.23 Birinci grup CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri

Çizelge 4.6 Birinci grup CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm’deki soğurma katsayıları

Film No	Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)	
	550 nm	700 nm
C1-1	1,0 x 10 ⁴	0,4 x 10 ⁴
C1-2	2,0 x 10 ⁴	1,3 x 10 ⁴
C1-3	2,1 x 10 ⁴	1,3 x 10 ⁴
C1-4	1,8 x 10 ⁴	1,2 x 10 ⁴
C1-5	1,7 x 10 ⁴	1,2 x 10 ⁴
C1-6	1,8 x 10 ⁴	1,2 x 10 ⁴
C1-7	1,7 x 10 ⁴	1,1 x 10 ⁴

Şekil 4.23’den görüldüğü üzere C1-1, C1-2, C1-3, C1-4, C1-5, C1-6 ve C1-7 filmlerinin optik bant aralıkları sırasıyla 1,68 eV, 1,15 eV, 1,21 eV, 1,21 eV, 1,14, eV, 1,18 eV ve 1,21 eV’dur. Isıl işlemin uygulanmadığı C1-1 filminde optik bant aralığı yüksek iken ısı işlem uygulandıktan sonra tüm filmler için optik bant aralıkları düşmüştür. Ayrıca ısı işlem sıcaklığının ve süresinin değişmesi optik bant aralığını dikkate değer bir şekilde etkilememiştir. Çizelge 4.6 incelendiğinde hem 400 °C hem de 500 °C için 1 saatlik ısıl işlemin uygulandığı C1-2 ve C1-3 no’lu filmlerin 550 nm ve 700 nm’deki soğurma katsayılarının diğer filmlerden daha yüksek olduğu görülmektedir. Isıl işlem süresi arttıkça soğurma katsayıları azalmıştır. Hiç ısı işlem uygulanmamış C1-1 filminde ise soğurma katsayıları diğer filmlere göre oldukça düşüktür. Bu sonuçlara göre ısıl işlemin soğurma katsayısını olumlu yönde etkilediği görülmektedir.

4.1.1.6. Özdirenç ölçümleri

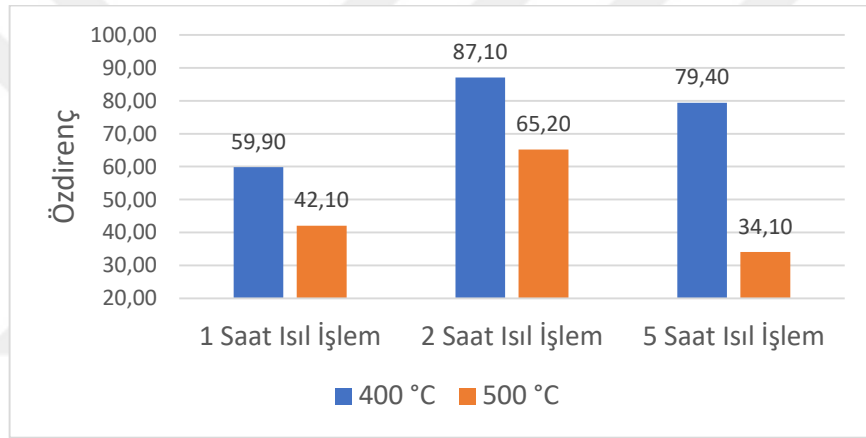
Birinci grup CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri, dört nokta uç yöntemi ile alınmış olup sonuçlar Çizelge 4.7’da verilmiştir.

Çizelge 4.7 Birinci grup CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları

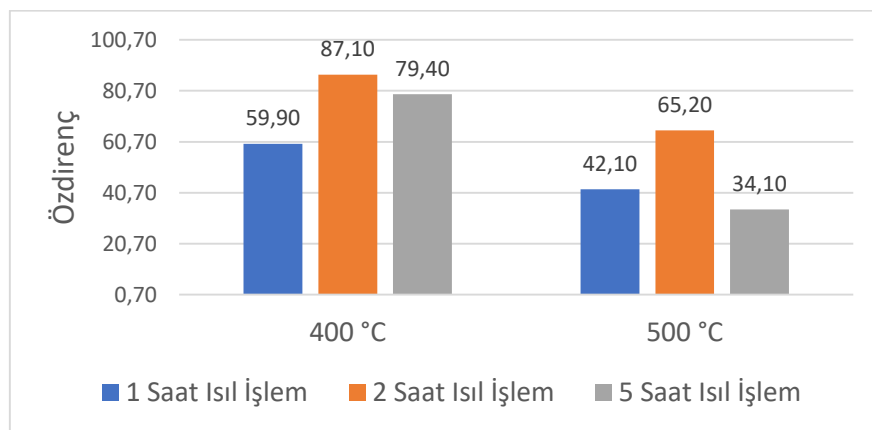
Film No	Özdirenç (Ω.cm)
C1-1	3352,9
C1-2	59,9
C1-3	42,1
C1-4	87,1

Film No	Özdirenç ($\Omega.cm$)
C1-5	65,2
C1-6	79,4
C1-7	34,1

Isıl işlem sıcaklığının ve ısıtılma süresinin özdirenç üzerine etkisi sırasıyla Şekil 4.24 ve Şekil 4.25'te verilmiştir. Filmlerin özdirençinde ısıtılma sonrası büyük bir azalış görülmüştür. Isıl işlem sıcaklığı artışı ile özdirenç değerinde azalma gözlemlenmiştir. Isıl işlem süresi bir saatten iki saate arttırıldığında özdirenç yükselirken 5 saatlik ısıtılma süresinde özdirenç azalmıştır.



Şekil 4.24 Isıl işlem sıcaklığının özdirenç üzerine etkisi



Şekil 4.25 Isıl işlem süresinin özdirenç üzerine etkisi

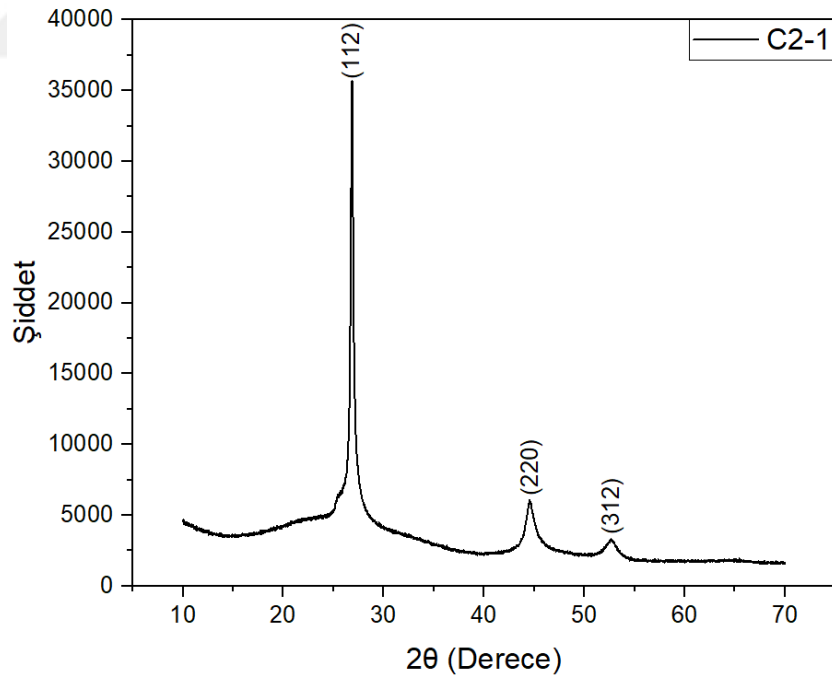
4.1.1.7. Kalınlık ölçümleri

Birinci grup CIGSe filmlerinin kalınlık ölçümleri kapsamında filmlerin büyütme parametrelerinin aynı olması ve sadece ısıtılma işlem parametrelerinin değişmesi nedeniyle C1-1 no'lu filminin kalınlık ölçümü yapılmıştır. C1-1 no'lu filmin optik profilometre ile gerçekleştirilen kalınlık ölçümü sonucunda kalınlığı $1,575 \mu\text{m}$ bulunmuştur.

4.1.2. İkinci grup CIGSe filmlerin analizleri

4.1.2.1. XRD sonuçları

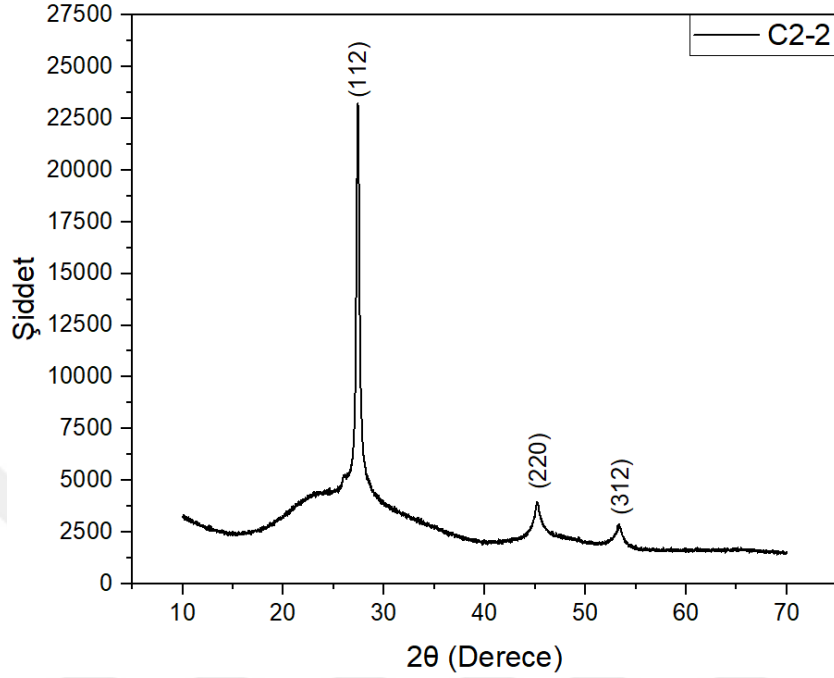
C2-1 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.26'da verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $26,8^\circ$, $44,5^\circ$ ve $52,6^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,34^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,64'dür. Tane büyüklüğü 25,1 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.26 C2-1 no'lu film XRD deseni

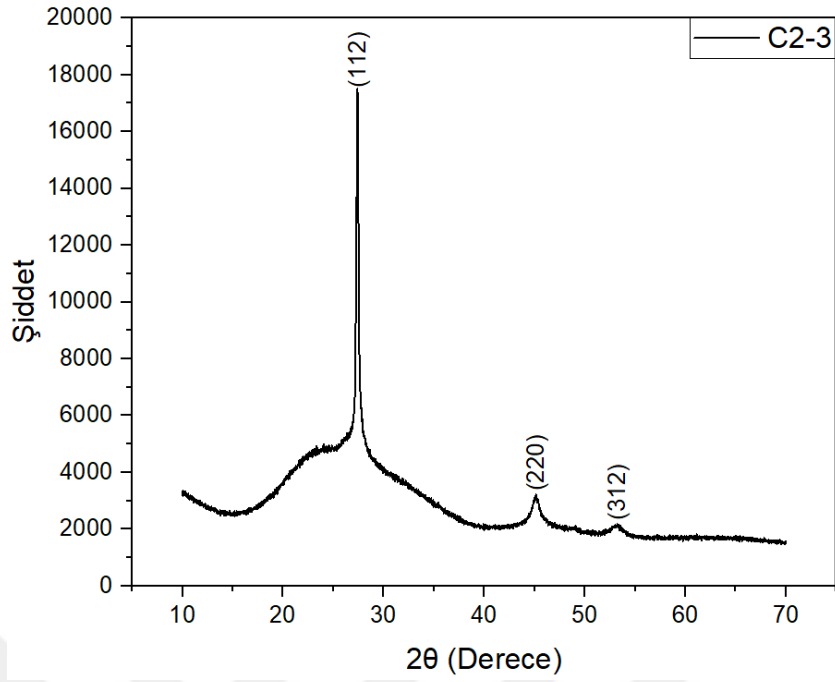
C2-2 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.27'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,4^\circ$, $45,2^\circ$ ve $53,4^\circ$ 'dir. Ana pik (112)

için FWHM değeri, $0,40^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,68'dir. Tane büyüklüğü 21,4 nm olarak hesaplanmıştır.



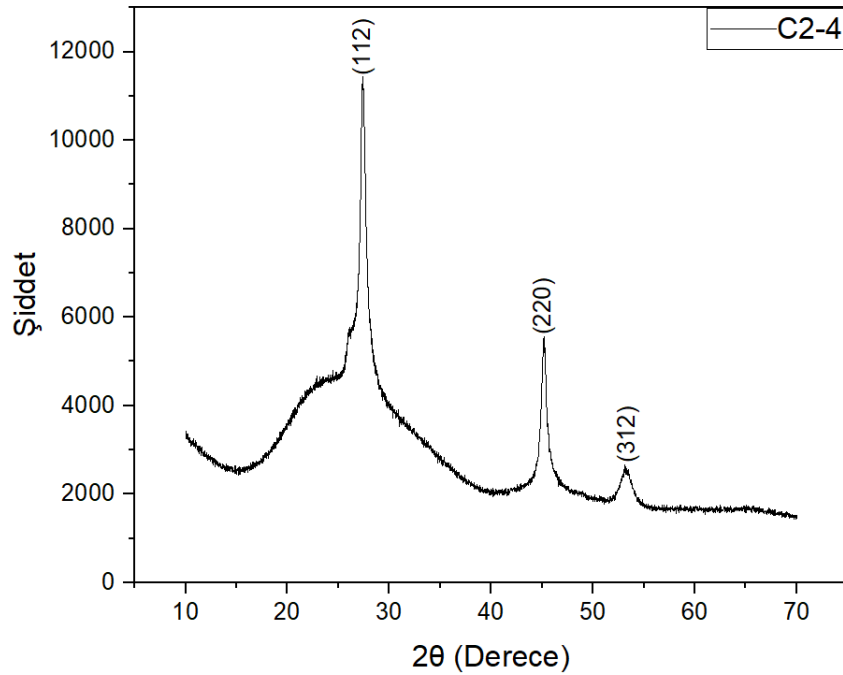
Şekil 4.27 C2-2 no'lu film XRD deseni

C2-3 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.28'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,4^\circ$, $45,2^\circ$ ve $53,2^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,31^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 4,65'dir. Tane büyüklüğü 27,6 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.28 C2-3 no'lu film XRD deseni

C2-4 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.29'da verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,3^\circ$, $45,2^\circ$ ve $53,2^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $1,09^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,65'dir. Tane büyüklüğü 7,8 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.29 C2-4 no'lu film XRD deseni

İkinci grup CIGSe filmlerinin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri JCPDS-35-1102 kartı ile birlikte Çizelge 4.8’de verilmiştir. İkinci grup filmlerinin her birinin pik konumları JCPDS verileriyle (35-1102) iyi bir şekilde eşleşmekte olup filmler, (112), (220) ve (312) düzlemlerinin kalkopirit tetragonal kristal yapısını sergilemektedir. Ayrıca literatürde istenmeyen bir faz olarak ortaya çıkan CuSe safsızlık fazı bu filmlerde gözlenmemiştir. Birinci grup filmlerde istenilen kristal yapı, ısıtılma işlem sonrası oluşmuştur. İkinci grup filmlerde ise ısıtılma işlem uygulaması yoktur ve kalkopirit tetragonal kristal yapı, bir ısıtılma işlem uygulanmadan direkt olarak elde edilmiştir.

Çizelge 4.8 İkinci grup CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri

Film No	(112)	(220)	(312)
JCPDS-35-1102	26,9°	44,6°	52,9°
C2-1	26,8°	44,5°	52,6°
C2-2	27,4°	45,2°	53,4°
C2-3	27,4°	45,2°	53,2°
C2-4	27,3°	45,2°	53,2°

Filmlerin ana pikleri (112) için FWHM değeri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklükleri Çizelge 4.9’da verilmiştir. Yüksek basınç (20 mTorr) altında üretilen C2-1, C2-2 ve C2-3 filmlerinin FWHM değerleri incelendiğinde ısıtılma işlem uygulanmadan iyi bir kristal yapı elde edildiği görülmektedir. Değerler yakın olsa da en iyi kristal yapının C2-3 no’lu filmde olduğu söylenebilmektedir. 12 mTorr basınç altında üretilen C2-4 no’lu filmin FWHM değeri diğer filmlere göre oldukça yüksektir. Bu sonuç basınç düştüğünde kristal yapının kötüleştiğini göstermiştir. 2 mTorr basınç altında üretilen C1-1 no’lu filmin FWHM değerinin 11,55 olduğu göz önüne alındığında basınç düştükçe iyi bir kristal yapı elde etmek için ek ısıtılma işlemin gerekli olduğu anlaşılmıştır.

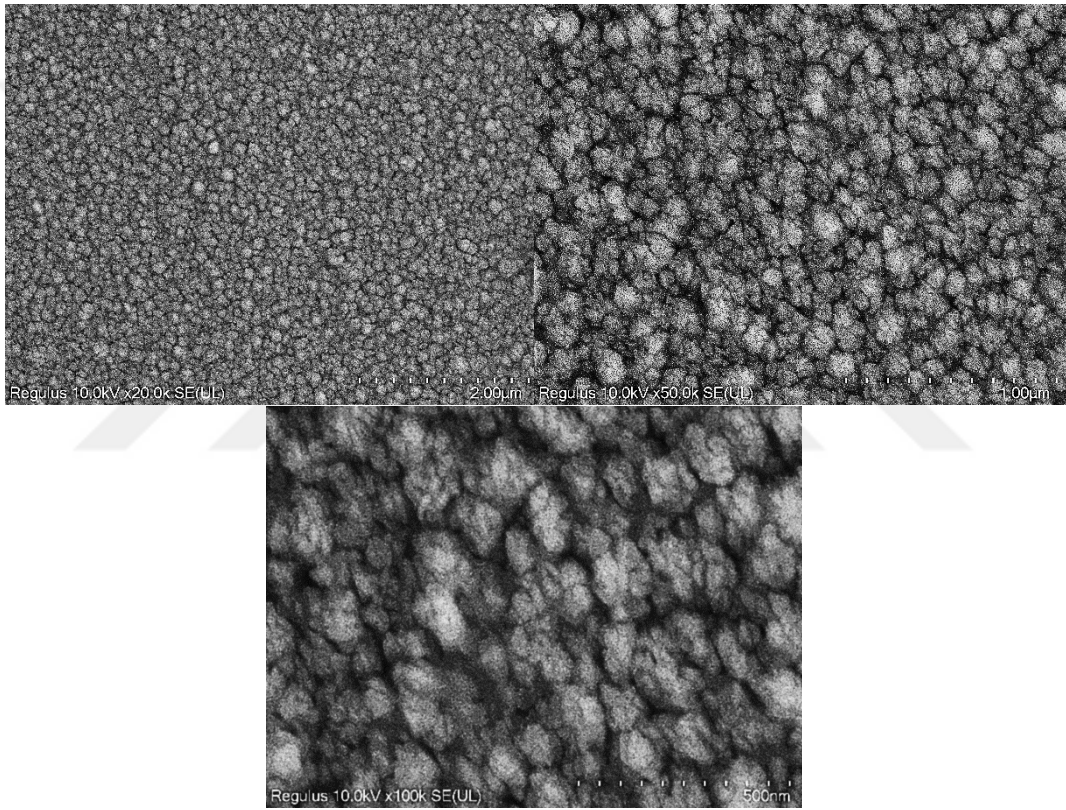
Çizelge 4.9 İkinci grup CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü

Film No	FWHM (°)	(112)/(220)
C2-1	0,34	3,64
C2-2	0,40	3,68
C2-3	0,31	4,65

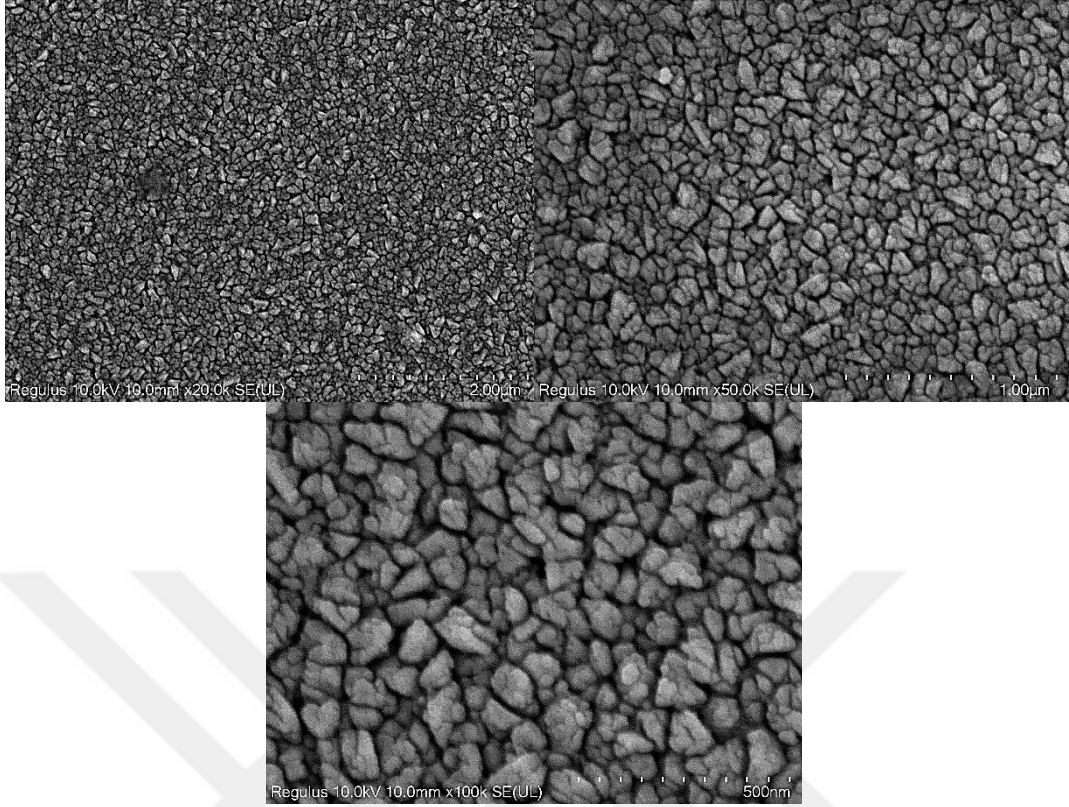
Film No	FWHM (°)	(112)/(220)
C2-4	1,09	3,65

4.1.2.2. SEM görüntüleri

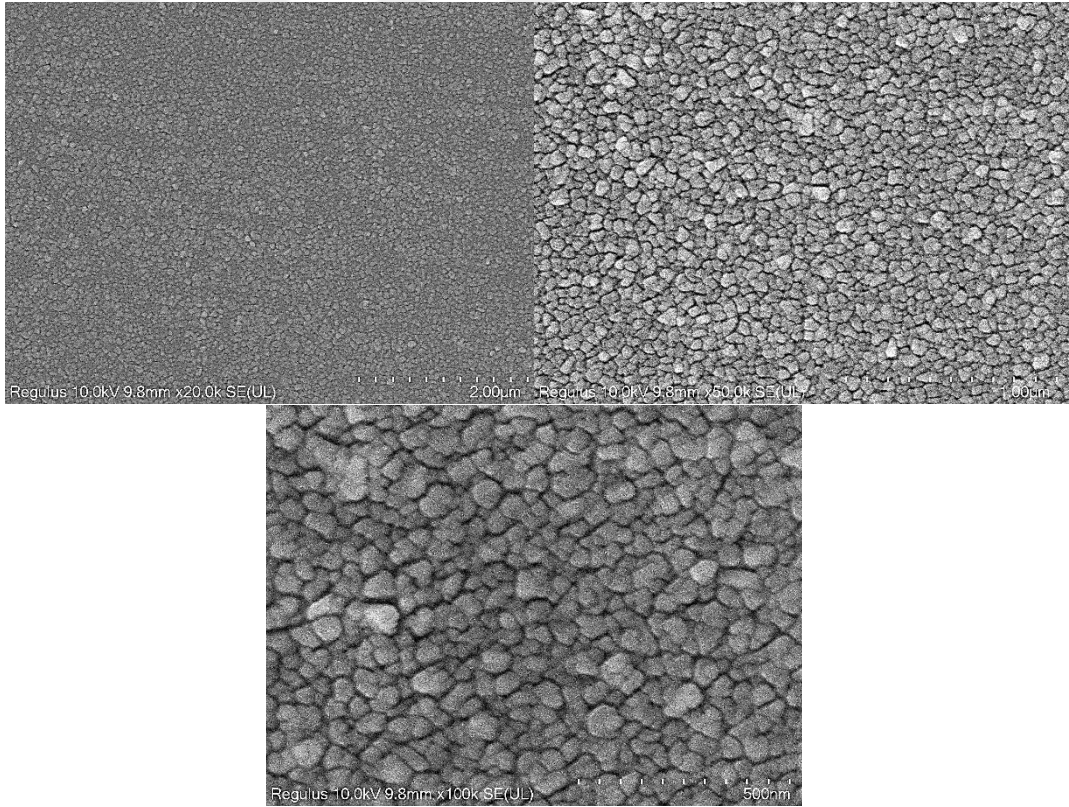
İkinci grup CIGSe filmlerin SEM görüntüleri, 10 kV'de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmış olup C2-1, C2-2, C2-3 ve C2-4 no'lu filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.30, Şekil 4.31, Şekil 4.32 ve Şekil 4.33'te verilmiştir.



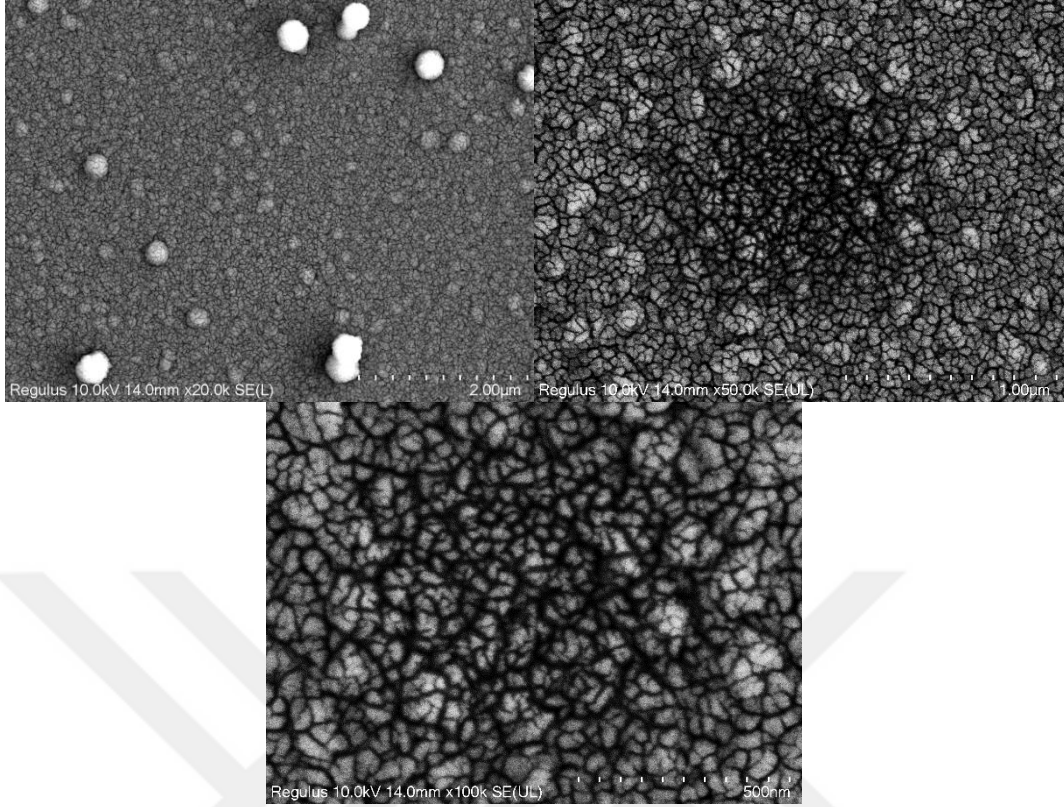
Şekil 4.30 C2-1 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.31 C2-2 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.32 C2-3 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.33 C2-4 no'lu film SEM görüntüsü

Birinci grup filmleri ile kıyaslandığında taneciklerin büyüdüğü ve tanecikler arasındaki gözenekliliğin büyük ölçüde azaldığı görülmektedir. Tanecikler arasındaki büyük gözeneklilik sorunu bu filmler ile çözülmüştür. Güç değeri 200 W'dan 100 W'a azaltıldığında tanecik boyutlarının da küçüldüğü gözlemlenmektedir. İkinci grup filmlerinin birinci grup filmlerine göre daha küçük gözenekliliğe sahip olması nedeniyle daha iyi elektriksel özellik göstermesi beklenecek olup, bu öz direnç ölçümlerinde de görülmektedir.

4.1.2.3. Element analizleri

İkinci grup CIGSe filmlerin element analizleri EDS ile gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.10'da verilmiştir. Filmlerin element analizleri sonucunda hesaplanan Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları değerleri Çizelge 4.11'da yer almaktadır.

Çizelge 4.10 İkinci grup CIGSe filmlerin element analizleri

Film No	Cu (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)
C2-1	22,6	20,3	5,7	51,4
C2-2	23,3	22,2	5,3	49,2
C2-3	23,5	21,3	5,7	49,5
C2-4	23,5	18,8	5,8	52,0

Çizelge 4.11 İkinci grup CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları

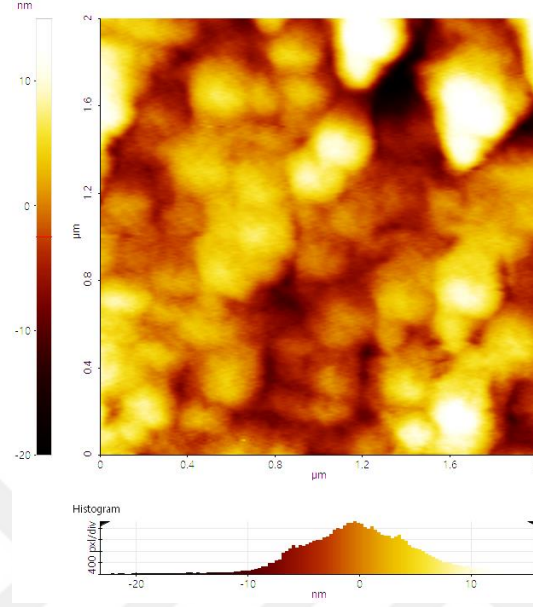
Film No	Ga/In+Ga	Cu/In+Ga
C2-1	0,22	0,87
C2-2	0,20	0,85
C2-3	0,21	0,88
C2-4	0,24	0,95

Bölüm 2’de de bahsedildiği gibi CIGSe filmlerde Cu miktarı, soğurucu malzemenin kalitesini ve hücre içerisindeki performansını önemli derecede etkilemektedir. Özellikle, istenilen iletim tipini elde etmek için Cu miktarı stokiometrik orandan biraz daha düşük olmalıdır. Çünkü CIGS filmleri p tipi bir yarıiletken oluşturmak için Cu boşluklarına (V_{Cu}) ihtiyaç duymaktadır (Lee vd., 2019). Bununla birlikte, Cu miktarı çok düşükse InCu veya GaCu kusurları ortaya çıkabilmektedir. Bu kusurlar V_{Cu} ile kusur çiftleri oluşturabilecek ve taşıyıcı kaybına yol açabilecektir (Hsu vd., 2017; Choi vd., 2016). Ayrıca, aşırı Cu sadece V_{Cu} konsantrasyonunu azaltmakta ve filmde CuSe ikincil fazının oluşmasına da yol açmaktadır (Şanlı vd., 2017). İkinci grup CIGSe filmlerin element miktarının yer aldığı Çizelge 4.10 incelendiğinde filmlerin Cu miktarlarının stokiometrik orandan yani 25 at.%’den bir miktar düşük olduğu görülmektedir. Bu yukarıda bahsedildiği gibi istenilen bir özelliktir. Ayrıca XRD sonuçlarında InCu, GaCu veya CuSe fazlarının görülmemesi bu sonucu doğrulamaktadır. Güç değeri değiştirildiğinde element miktarlarında küçük değişiklikler olsa da dikkate değer bir değişiklik meydana gelmemiştir.

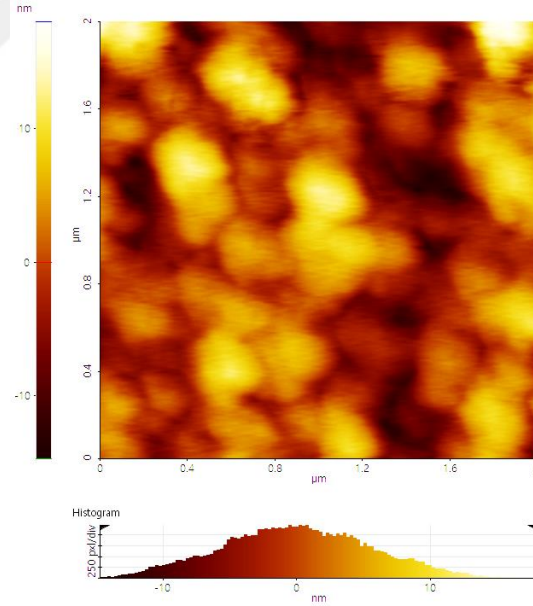
4.1.2.4. AKM görüntüleri

İkinci grup CIGSe filmlerin yüzey özellikleri AKM ile incelenmiştir. İki boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.34, Şekil 4.35, Şekil 4.36 ve Şekil 4.37’de verilmiştir. Ayrıca

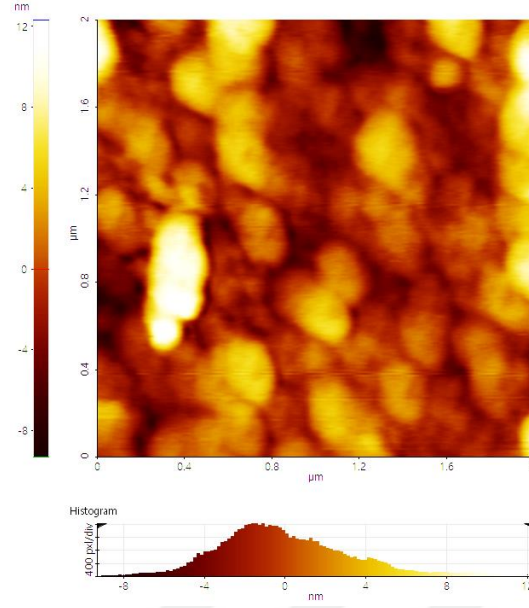
filmlerin “XEI 4.3.4” yazılımı üzerinden elde edilen R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 4.12’de yer almaktadır.



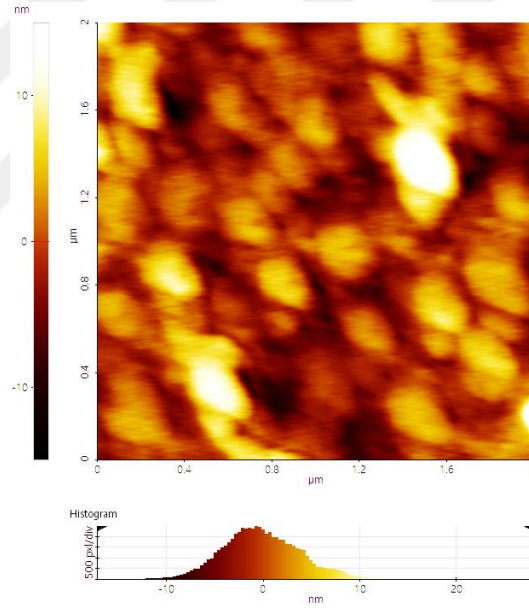
Şekil 4.34 C2-1 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.35 C2-2 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.36 C2-3 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.37 C2-4 no'lu film AKM görüntüsü

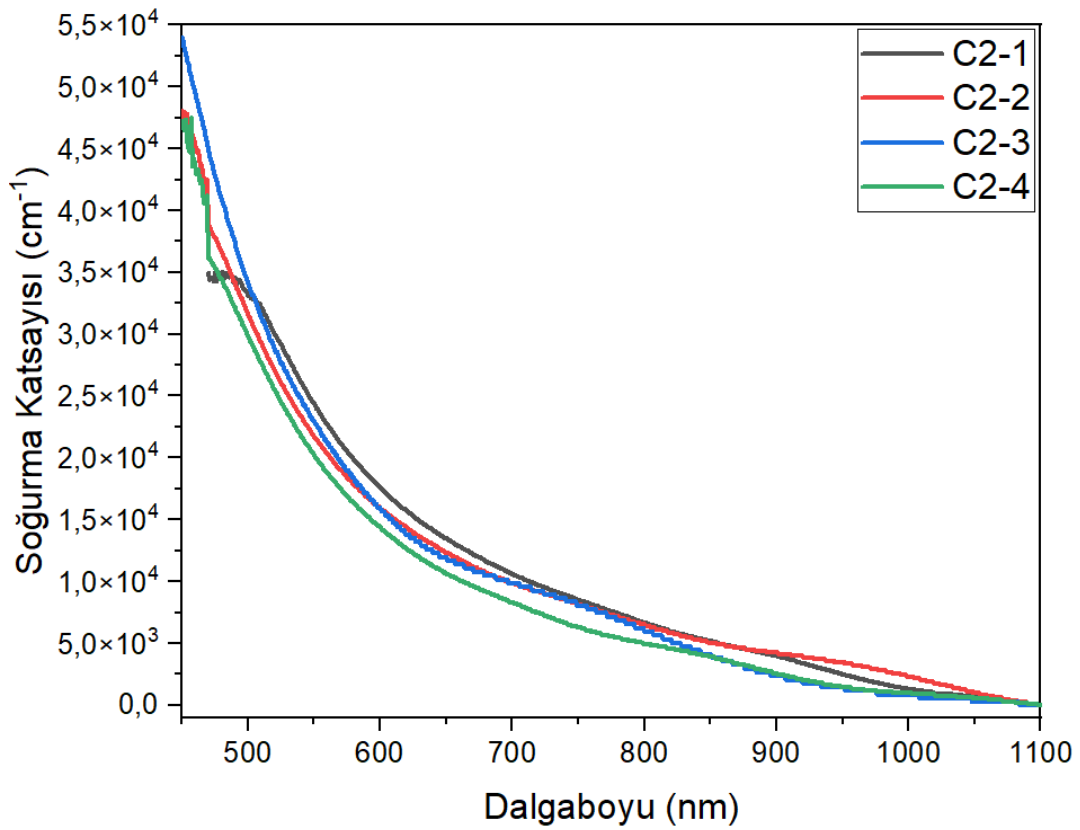
Çizelge 4.12 İkinci grup CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri

Film No	Ra (nm)	Rq (nm)
C2-1	3,9	5,1
C2-2	4,5	5,5
C2-3	2,6	3,3
C2-4	3,3	4,2

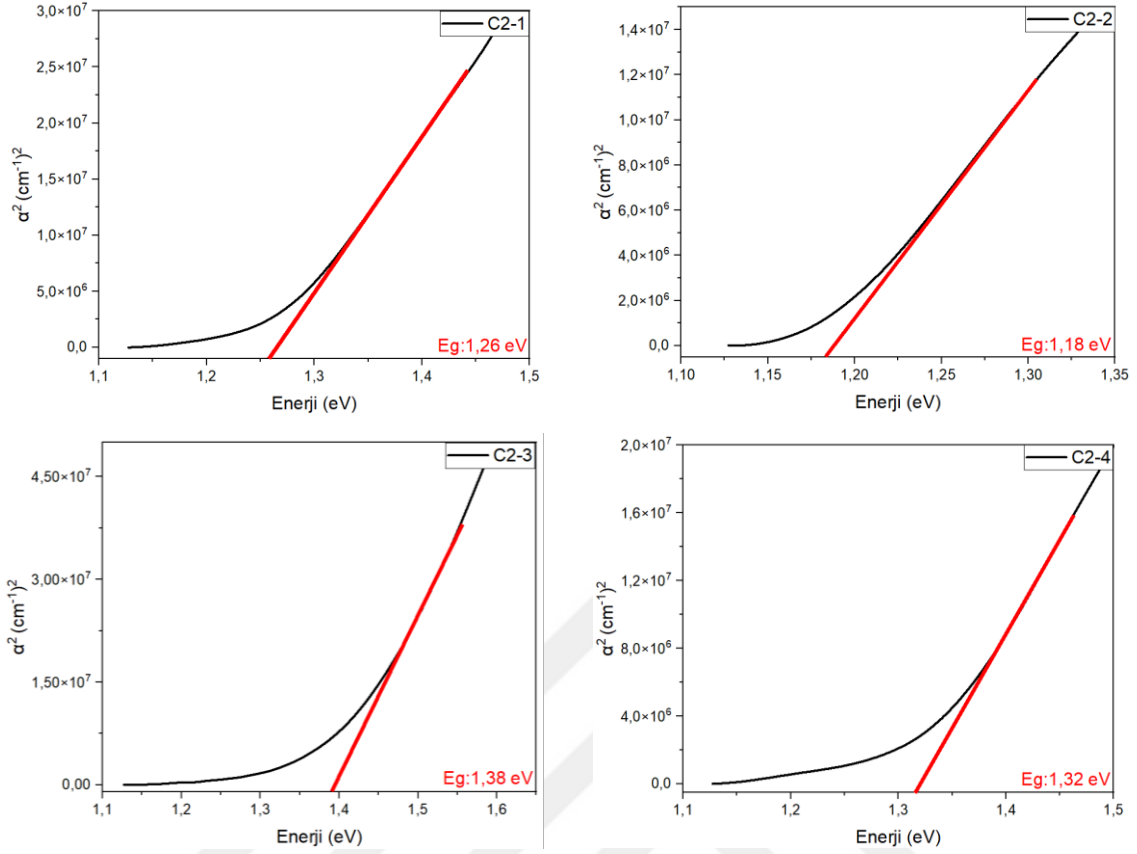
Çizelge 4.12'den görüleceği gibi ikinci grup CIGSe filmler düşük yüzey pürüzlülüklerine sahiptirler.

4.1.2.5. Soğurma spektrumları

İkinci grup CIGSe filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.38'de verilmiştir. Soğurma verilerinden enerjiye karşı α^2 grafikleri çizdirilmiş olup Şekil 4.39'da yer almaktadır. Filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri kullanılarak optik bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca görünür bölge içerisinde maksimum duyarlılığın olduğu 550 nm dalga boyunda ve 700 nm dalga boyunda soğurma katsayıları belirlenmiştir. Filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları Çizelge 4.13'de verilmiştir.



Şekil 4.38 İkinci grup CIGSe filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.39 İkinci grup CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri

Çizelge 4.13 İkinci grup CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları

Film No	Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)	
	550 nm	700 nm
C2-1	2,4 x 10 ⁴	1,1 x 10 ⁴
C2-2	2,2 x 10 ⁴	1,0 x 10 ⁴
C2-3	2,3 x 10 ⁴	1,0 x 10 ⁴
C2-4	2,0 x 10 ⁴	0,8 x 10 ⁴

Şekil 4.39'dan görüldüğü üzere C2-1, C2-2, C2-3 ve C2-4 no'lu filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 1,26 eV, 1,18 eV, 1,38 eV ve 1,32 eV'dur. Çizelge 4.13 incelendiğinde 550 nm ve 700 nm'deki en yüksek soğurma katsayılarının en fazla güç uygulanarak büyütülen C2-1 no'lu filmde elde edildiği görülmektedir. İkinci grup filmler için en önemli durum herhangi bir ısıtma işlem uygulanmadan, ısıtma işlem uygulanan birinci grup filmlerdeki tüm filmlerden daha yüksek soğurma katsayılarının elde edilebilmiş olmasıdır.

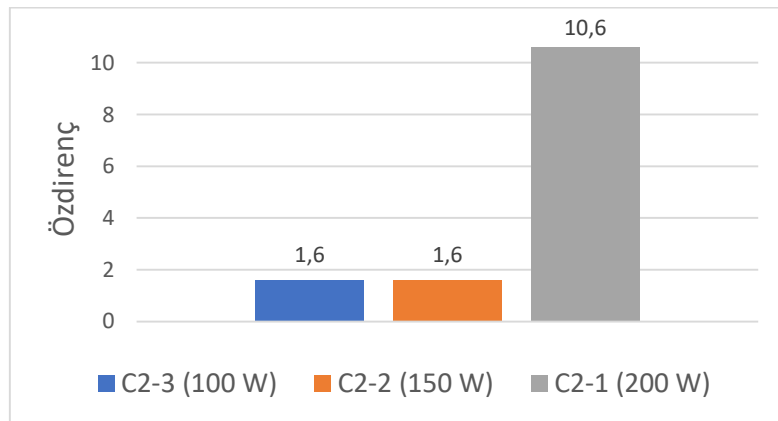
4.1.2.6. Özdirenç ölçümleri

İkinci grup CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri, dört nokta uç yöntemi ile alınmış olup sonuçlar Çizelge 4.14’de verilmiştir.

Çizelge 4.14 İkinci grup CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları

Film No	Özdirenç ($\Omega.cm$)
C2-1	10,6
C2-2	1,6
C2-3	1,6
C2-4	2,1

Sonuçlar incelendiğinde özdirenç değerlerinin birinci grup CIGSe filmlere göre dikkate değer bir şekilde düştüğü görülmektedir. Özdirenç değerlerinin azaltılması hedeflenen bir sonuç olup, bu hedefe ulaşılmıştır. Sırasıyla 150 W ve 100 W güç değerinde büyütülen C2-2 ve C2-3 filmlerinin özdirenç değerleri istenilen seviyelere ulaşmıştır. Büyütme sırasında uygulanan güç değerinin özdirenç üzerindeki etkisi Şekil 4.40’da verilmiş olup, güç değerinin azalması ile birlikte özdirenç değerinde azalma gözlemlenmektedir. C2-4 no’lu film ise diğerlerinden farklı olarak 12 mTorr basınç altında büyütülmüştür. Bu nedenle basınç etkisinin değerlendirilmesi için C2-3 ve birinci grup CIGSe filmlerinden olan C1-1 no’lu filmler ile kıyaslanması gerekmektedir. C1-1 filmi 2mTorr basınç altında büyütülmüş olup özdirenç değeri 3352,9 $\Omega.cm$ ’dir. Basıncın artırılması ile birlikte özdirenç değerinde dramatik bir düşüş olmuştur.



Şekil 4.40 Güç değerinin özdirenç üzerine etkisi

4.1.2.7. Kalınlık ölçümleri

İkinci grup CIGSe filmlerin kalınlık ölçümleri kapsamında C2-1 no'lu filmin kalınlık ölçümü optik profilometre ile gerçekleştirilmiştir. Elde edilen kalınlık değeri ile Kurt J. Lesker PVD 75 model magnetron saçırma sisteminde bulunan kalınlık görüntüleme sensörü kalibre edilmiş ve diğer filmlerin kalınlıkları, görüntüleme sensörü üzerinden okunmuştur. Filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 4.15 verilmiştir.

Çizelge 4.15 İkinci grup CIGSe filmlerin kalınlık değerleri

Film No	Kalınlık (μm)
C2-1	0,940
C2-2	0,750
C2-3	0,350
C2-4	0,720

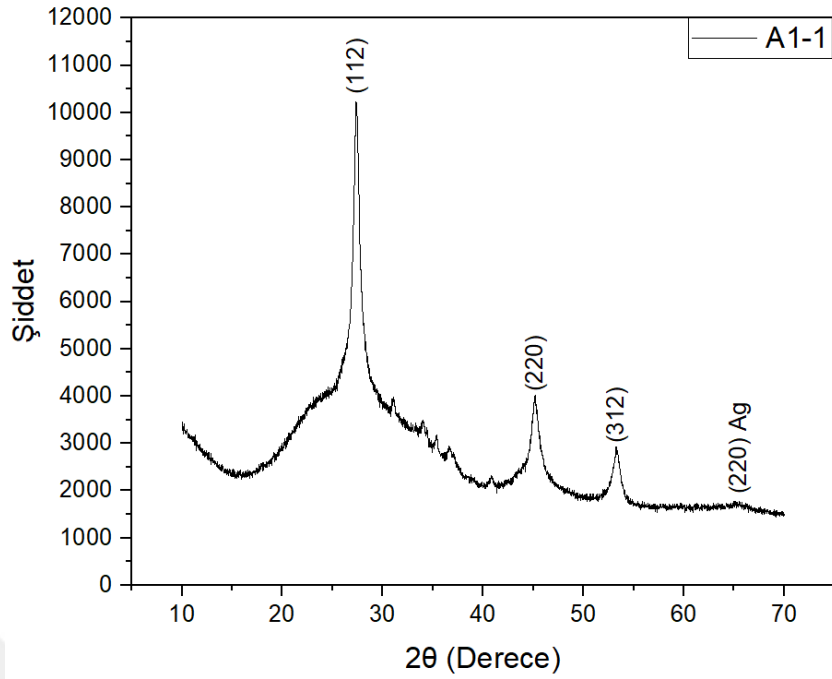
4.2. Gümüş Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri

Üç grupta sınıflandırılan gümüş katkılı CIGSe filmlerin analiz sonuçları aşağıda yer almaktadır.

4.2.1. A1-CIGSe filmlerin analizleri

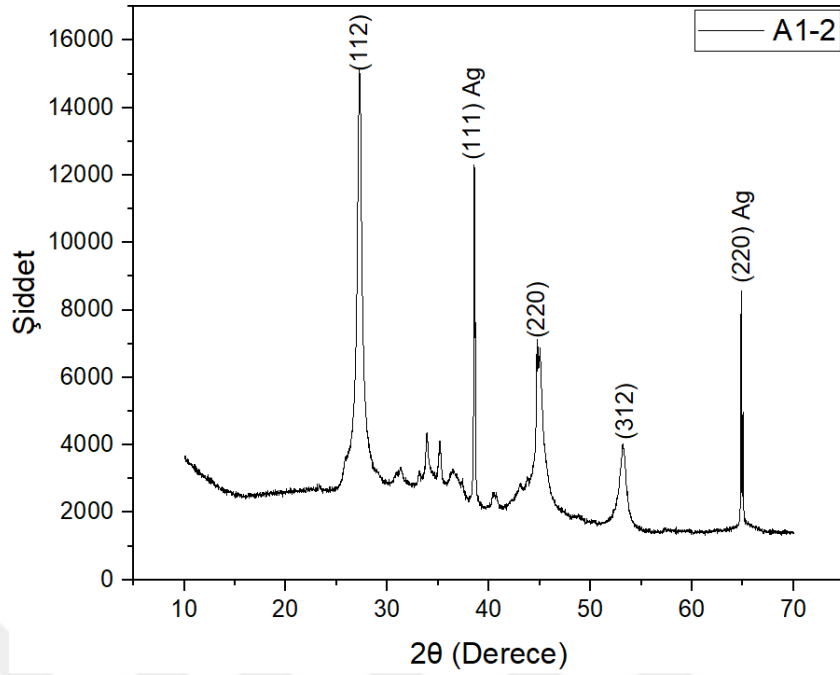
4.2.1.1. XRD sonuçları

A1-1 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.41'de verilmiştir. XRD deseni incelendiğinde filmde, JCPDS 35-1102 verilerine göre kalkopirit tetragonal kristal yapıyı gösteren (112), (220) ve (312) düzlem piklerinin yer aldığı görülmektedir. Bu düzlemlere karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,3^\circ$, $45,1^\circ$ ve $53,3^\circ$ 'dir. Ayrıca, JCPDS 04-0783 kartı verilerine göre çok küçük şiddetli olsa da Ag (220) piki mevcuttur. Ana pik (112) için FWHM değeri, $1,18^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,75'dir. Tane büyüklüğü 7,24 nm olarak hesaplanmıştır.



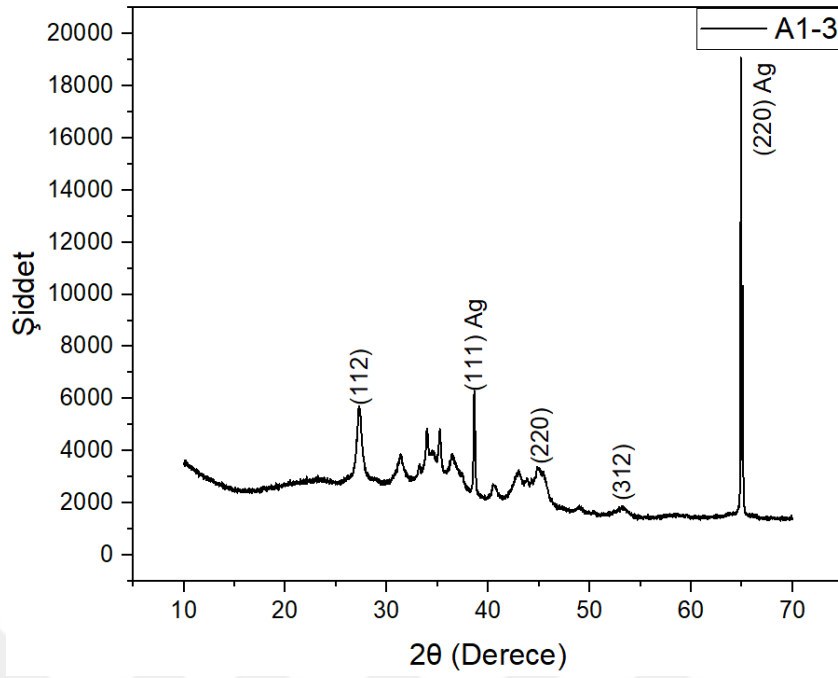
Şekil 4.41 A1-1 no'lu film XRD deseni

A1-2 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.42'da verilmiştir. XRD deseni incelendiğinde filmde, JCPDS 35-1102 verilerine göre kalkopirit tetragonal kristal yapıyı gösteren (112), (220) ve (312) düzlem piklerinin yer aldığı görülmektedir. Bu düzlemlere karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,2^\circ$, $44,8^\circ$ ve $53,2^\circ$ 'dir. Ayrıca, JCPDS 04-0783 kartı verilerine göre yüksek şiddetli Ag (220) ve Ag (111) pikleri mevcuttur. Gümüş piklerinin yüksek olması, filmde Ag miktarının fazla olduğunu ve Ag'nin Cu yerine yerleşemediğinin bir göstergesidir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,58^\circ$ 'dir. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,10'dur. Tane büyüklüğü 14,7 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.42 A1-2 no'lu film XRD deseni

A1-3 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.42'da verilmiştir. XRD deseni incelendiğinde filmde, JCPDS 35-1102 verilerine göre kalkopirit tetragonal kristal yapıyı gösteren (112), (220) ve (312) düzlem piklerinin yer aldığı görülmektedir. Fakat bu pikler diğer piklere göre oldukça düşük şiddetlidir. Bu düzlemlere karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,3^\circ$, $44,8^\circ$ ve $53,2^\circ$ 'dir. Ayrıca Gümüş JCPDS 04-0783 kartı verilerine göre yüksek şiddetli Ag (220) ve Ag (111) pikleri mevcuttur. Sonuç olarak, Ag miktarı filmde aşırı fazla olup yapıya girememiştir. Ag fazlalığı, CIGSe kristal yapısının da bozulmasına neden olmuştur. (112) pik şiddetinin oldukça düşük olması nedeniyle FWHM değeri alınmamıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı 4,16'dır.



Şekil 4.43 A1-3 no'lu film XRD deseni

A1-CIGSe filmlerinin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri JCPDS-35-1102 kartı ile birlikte Çizelge 4.16'de verilmiştir. A1-1 no'lu film haricinde diğer filmlerde Ag fazlalığı nedeniyle Ag, Cu yerine yerleşememiş ve istenilen yapı elde edilememiştir.

Çizelge 4.16 A1-CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri

Film No	(112)	(220)	(312)
JCPDS-35-1102	26,9°	44,6°	52,9°
A1-1	27,3°	45,1°	53,3°
A1-2	27,2°	44,8°	53,2°
A1-3	27,3°	44,8°	53,2°

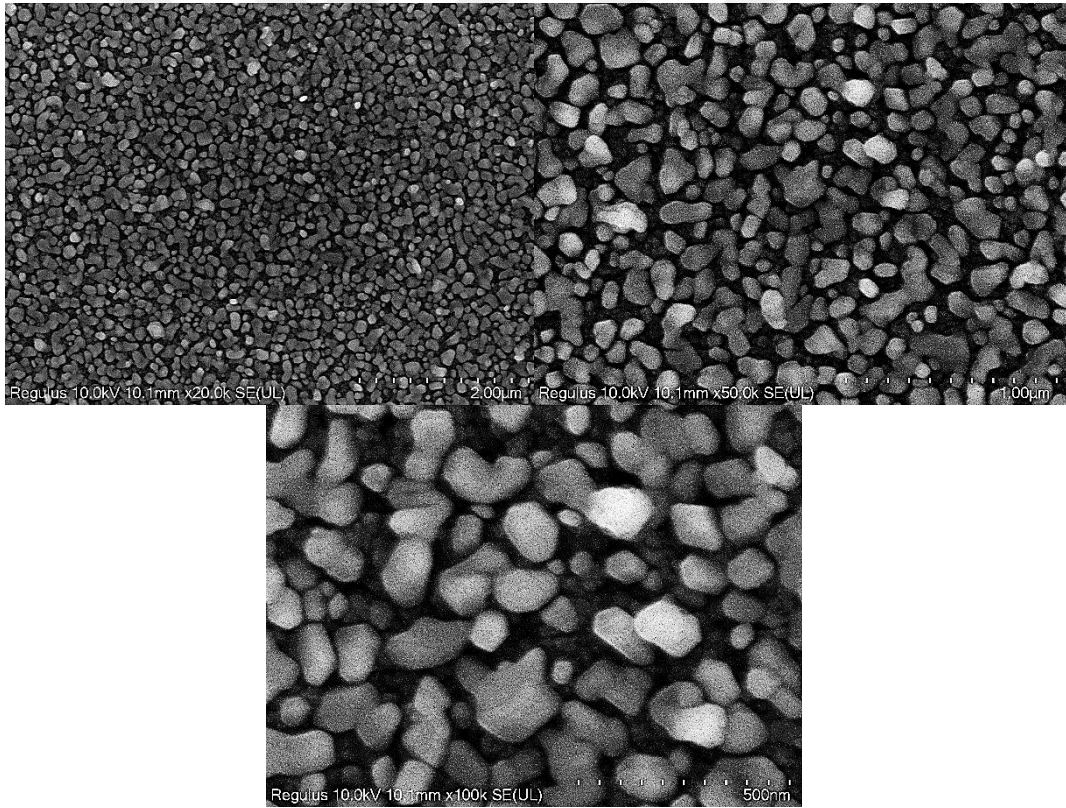
Filmlerin ana pikleri (112) için FWHM değeri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklüğü Çizelge 4.17'de verilmiştir.

Çizelge 4.17 A1-CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü

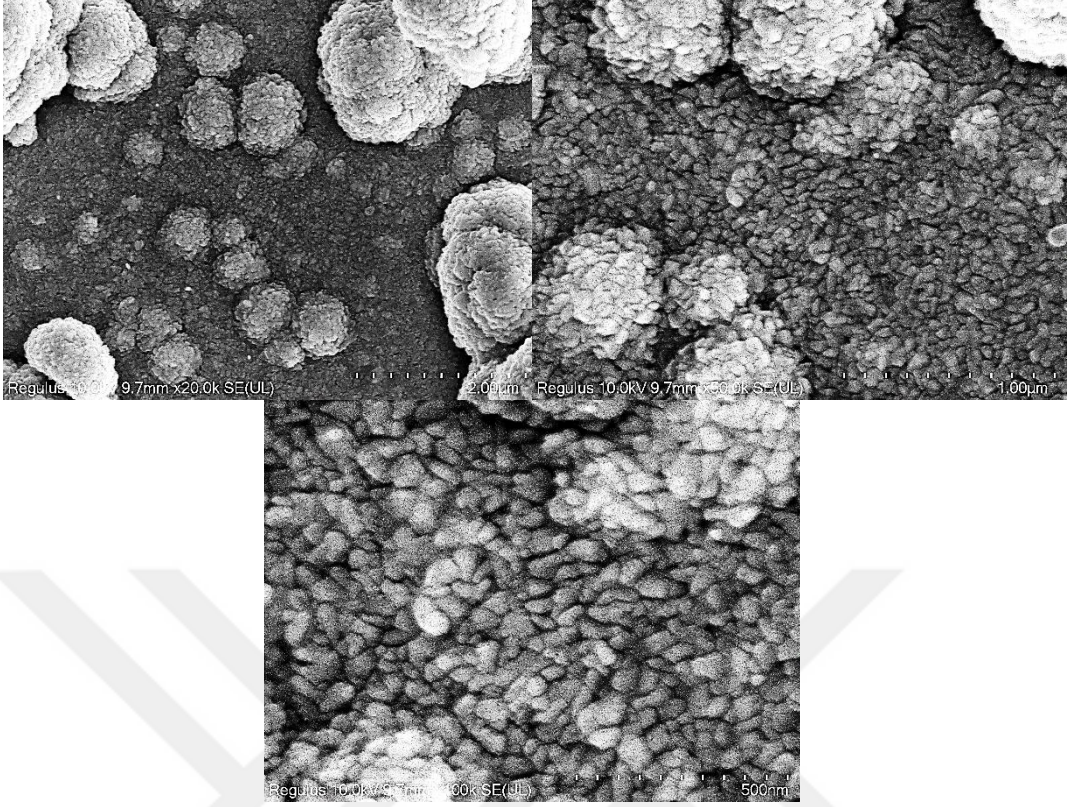
Film No	FWHM (°)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)
A1-1	1,18	3,75	7,24
A1-2	0,58	3,10	14,7
A1-3	-	4,16	-

4.2.1.2. SEM görüntüleri

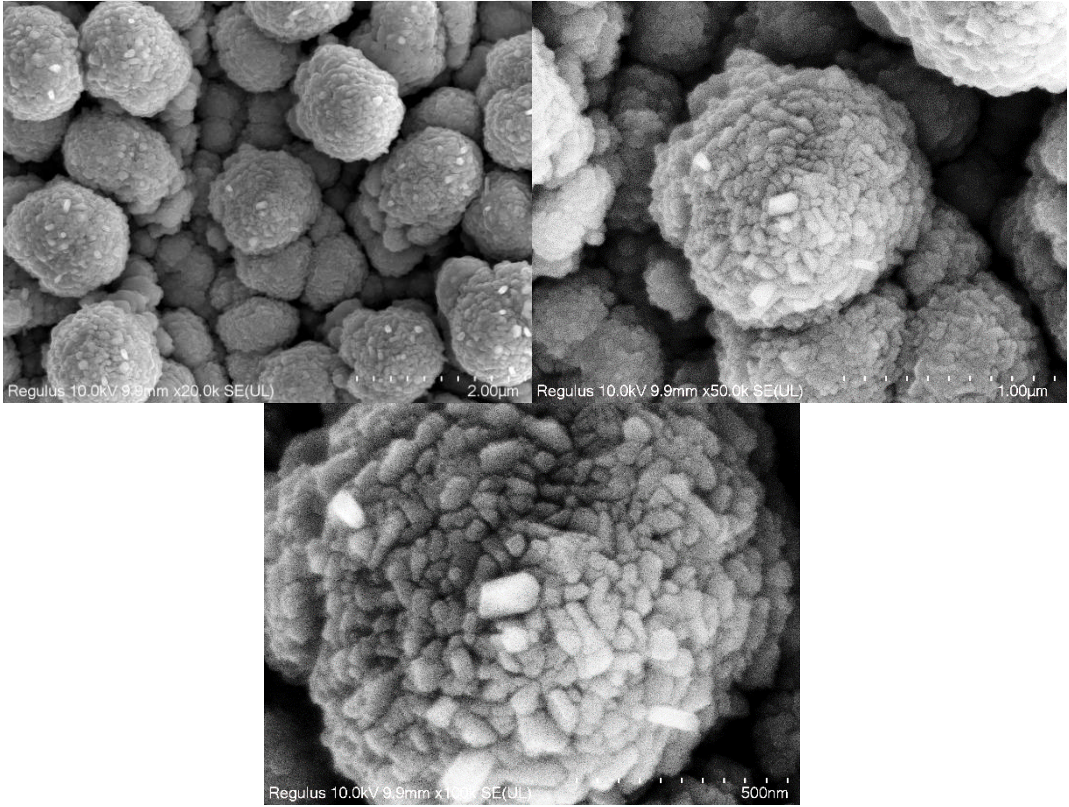
A1-CIGSe filmlerin SEM görüntüleri, 10 kV’de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmış olup A1-1, A1-2 ve A1-3 no’lu filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.44, Şekil 4.45 ve Şekil 4.46’de verilmiştir.



Şekil 4.44 A1-1 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.45 A1-2 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.46 A1-3 no'lu film SEM görüntüsü

Ag güç değerinin 5 W olarak uygulandığı A1-1 filminde tanecik boyutları daha küçüktür ve tanecikler yüzeye homojen dağılmıştır. Ag güç değerinin 10 W olduğu A1-2 no'lu filmde ise güç değerine bağlı olarak Ag miktarının artması nedeniyle bölgesel kümelenmeler meydana gelmiştir. Ag güç değerinin 20 W olduğu A1-3 no'lu filmde ise Ag miktarının çok fazla olması nedeniyle kümelenmeler artarak tüm yüzeye yayılmıştır.

4.2.1.3. Element analizleri

A1-CIGSe filmlerin element analizleri EDS ile gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.18'de verilmiştir. Filmlerin element analizleri sonucunda hesaplanan Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları değerleri Çizelge 4.19'de yer almaktadır.

Çizelge 4.18 A1-CIGSe filmlerin element analizleri

Film No	Cu (at.%)	Ag (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)
A1-1	14,2	23,8	17,4	3,6	40,9
A1-2	14,9	29,1	17,4	4,0	34,5
A1-3	12,2	48,3	14,8	2,2	22,5

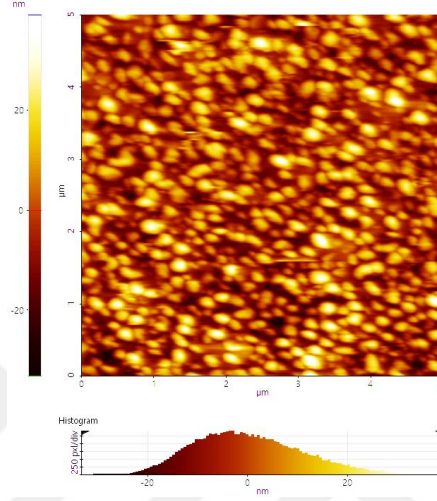
Çizelge 4.19 A1-CIGSe filmlerin Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları

Film No	Ga/In+Ga	Cu/In+Ga	Ag/Ag+Cu
A1-1	0,17	0,68	0,63
A1-2	0,19	0,70	0,66
A1-3	0,13	0,72	0,80

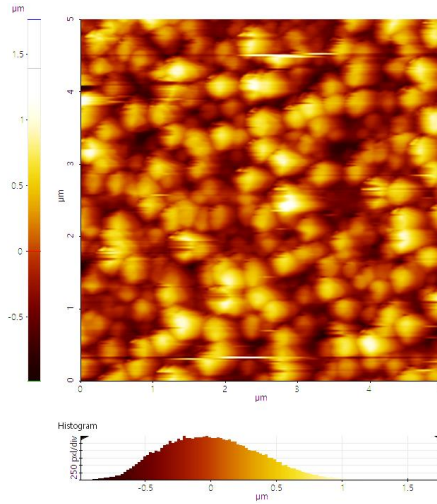
Çizelge 4.18'dan görüldüğü üzere filmlerde Ag miktarının yüksek olması nedeniyle Cu miktarı çok düşük kalmıştır. Büyütme sırasında uygulanan güç değerinin artması ile birlikte Ag miktarı da artmıştır. Ayrıca Ag miktarının bu kadar yüksek olması filmlerdeki Ga ve Se miktarlarını da etkilemiş ve istenilen seviyelerden düşük kalmasına neden olmuştur. Element miktarlarına bağlı olarak kritik element oranları da istenilen seviyelerden uzak kalmıştır. Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları düşük kalırken, Ag/Ag+Cu oranları da çok yüksek seviyelerdedir.

4.2.1.4. AKM görüntüleri

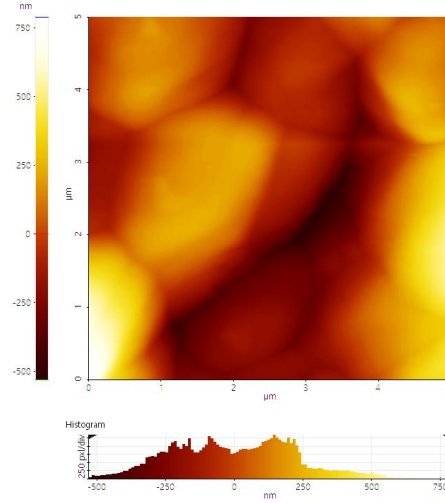
A1-CIGSe filmlerin yüzey özellikleri AKM ile incelenmiştir. İki boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.47, Şekil 4.48 ve Şekil 4.49’de verilmiştir. Ayrıca filmlerin “XEI 4.3.4” yazılımı üzerinden elde edilen R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 4.20’da yer almaktadır.



Şekil 4.47 A1-1 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.48 A1-2 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.49 A1-3 no'lu film AKM görüntüsü

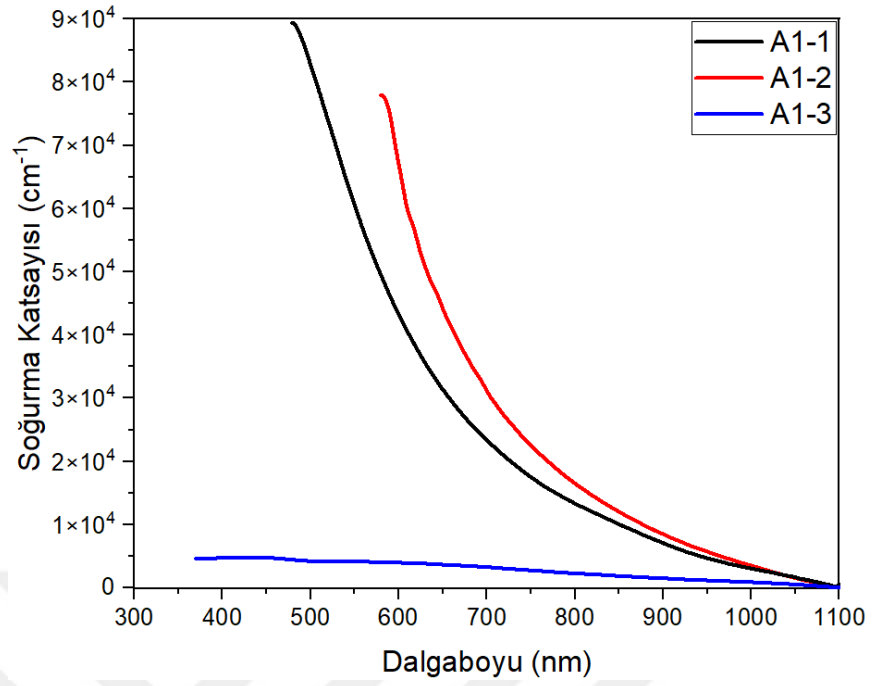
Çizelge 4.20 A1-CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri

Film No	Ra (nm)	Rq (nm)
A1-1	8,6	10,7
A1-2	290	355
A1-3	187	228

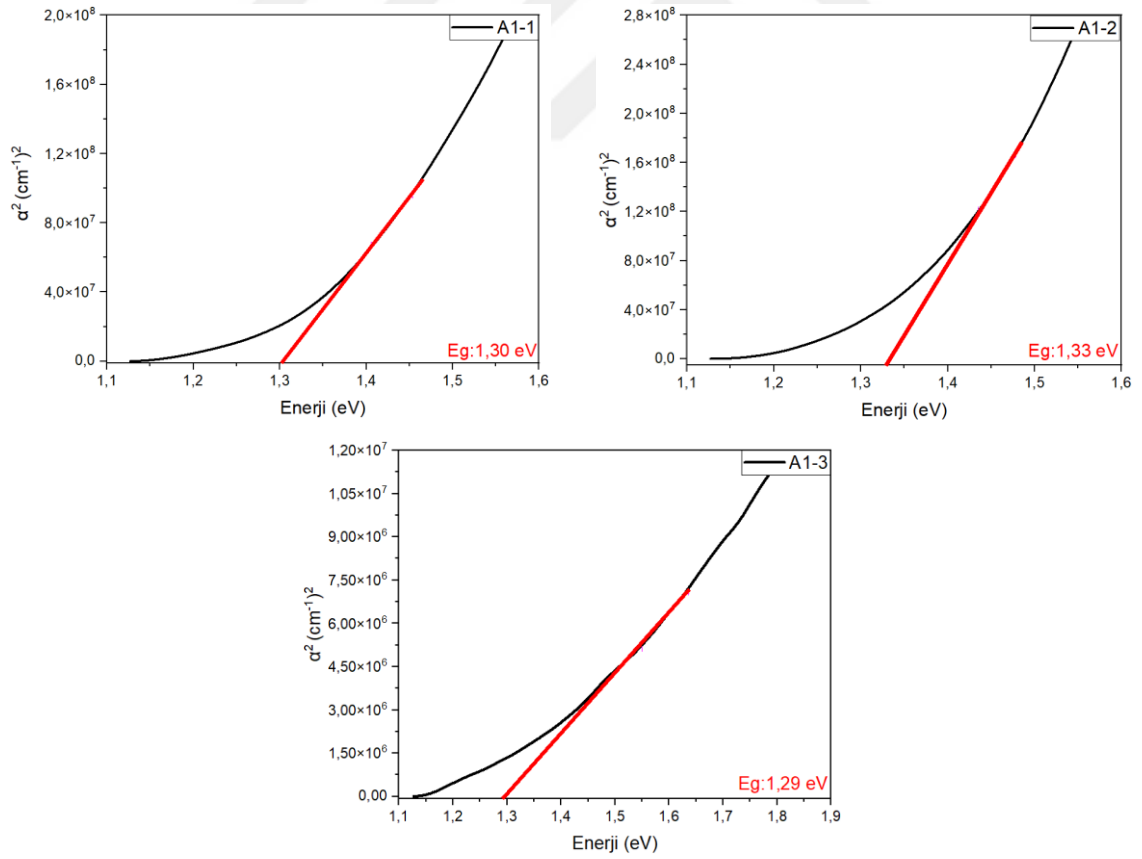
A1-CIGSe filmlerin AKM görüntüleri, SEM görüntüleri ile uyumludur. Ag miktarının diğer filmlere göre az olduğu A1-1 no'lu filmin yüzey pürüzlülüğü düşüktür. Fakat bölgesel kümelenmelerin olduğu A1-2 ve kümelenmelerin yüzey boyunca yayıldığı A1-3 no'lu filmleri, bu kümelenmelerden dolayı yüksek yüzey pürüzlülüklerine sahip olmuştur.

4.2.1.5. Soğurma spektrumları

A1-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.50'de verilmiştir. Soğurma verilerinden enerjiye karşı α^2 grafikleri çizdirilmiş olup Şekil 4.51'te yer almaktadır. Filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri kullanılarak optik bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca görünür bölge içerisinde maksimum duyarlılığın olduğu 550 nm dalga boyunda ve 700 nm dalga boyunda soğurma katsayıları belirlenmiştir. Filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları Çizelge 4.21'da verilmiştir.



Şekil 4.50 A1-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.51 A1-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri

Çizelge 4.21 A1-CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları

Film No	Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)	
	550 nm	700 nm
A1-1	6,1 x 10 ⁴	2,4 x 10 ⁴
A1-2	7,3 x 10 ⁴	3,1 x 10 ⁴
A1-3	0,4 x 10 ⁴	0,3 x 10 ⁴

Şekil 4.51'den görüldüğü üzere A1-1, A1-2 ve A1-3 no'lu filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 1,30 eV, 1,33 eV ve 1,29 eV'dur. Çizelge 4.24 incelendiğinde A1-1 ve A1-2 no'lu filmlerin soğurma katsayıları oldukça yüksektir. A1-3 no'lu filmin ise soğurma hem 550 nm hem de 700 nm'deki soğurma katsayısı çok düşük kalmıştır. Bunun nedeninin yapısal analiz sonuçlarından da görüldüğü gibi A1-3 no'lu filmde CIGSe kalkopirit tetragonal kristal yapısının oluşmamasıdır.

4.2.1.6. Özdirenç ölçümleri

A1-CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri, dört nokta uç yöntemi ile alınmış olup sonuçlar Çizelge 4.22'de verilmiştir.

Çizelge 4.22 A1-CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları

Film No	Özdirenç (Ω.cm)
A1-1	0,5
A1-2	0,4
A1-3	0,2

Sonuçlar incelendiğinde özdirenç değerlerinin diğer gruplardaki filmlere kıyasla oldukça düşük olduğu görülmektedir. Bunun nedeni filmlerde bulunan yüksek miktardaki Ag'dir. Soğurucularda düşük özdirenç istenilen bir özellik olup, düşük özdirenç bu filmlerde elde edilmiştir.

4.2.1.7. Kalınlık ölçümleri

A1-CIGSe filmlerin kalınlık ölçümleri optik profilometre ile gerçekleştirilmiştir. Filmlerin kalınlık değerleri Çizelge 4.23’de verilmiştir.

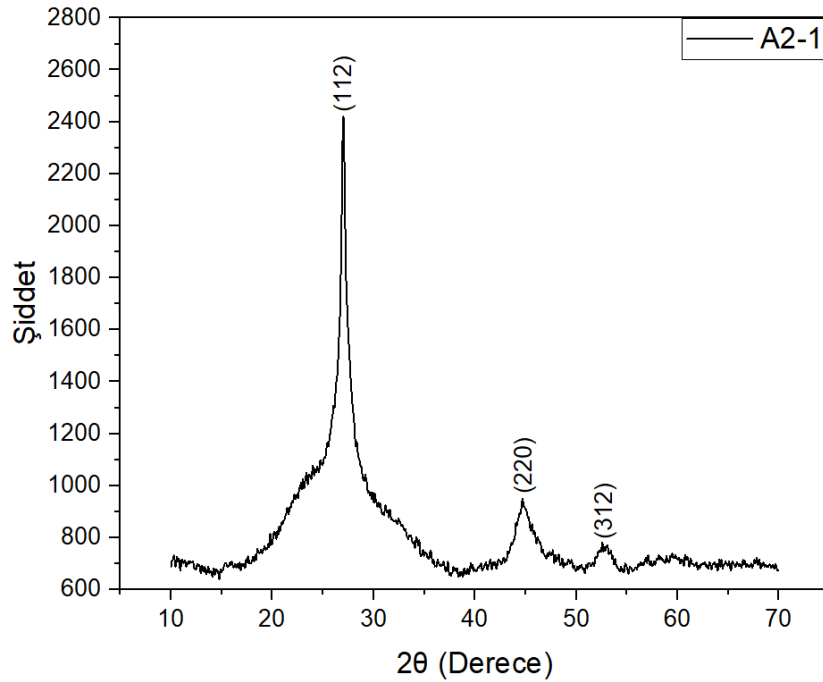
Çizelge 4.23 A1-CIGSe filmlerin kalınlık değerleri

Film No	Kalınlık (μm)
A1-1	0,343
A1-2	0,357
A1-3	0,384

4.2.2. A2-CIGSe filmlerin analizleri

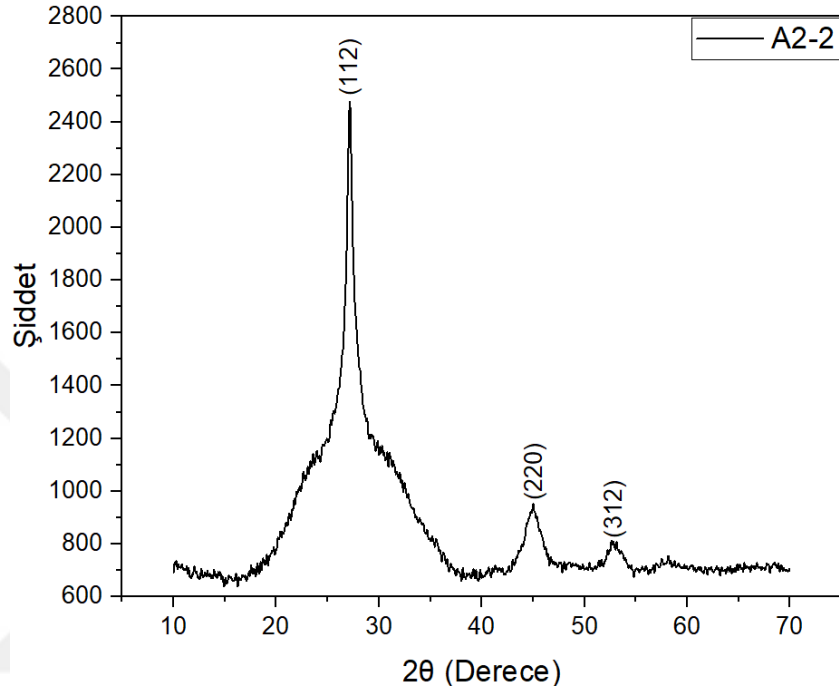
4.2.2.1. XRD sonuçları

A2-1 no’lu filmin XRD deseni Şekil 4.52’de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,0^\circ$, $44,6^\circ$ ve $52,7^\circ$ ’dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $1,04^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 4,42’dir. Tane büyüklüğü 8,2 nm olarak hesaplanmıştır.



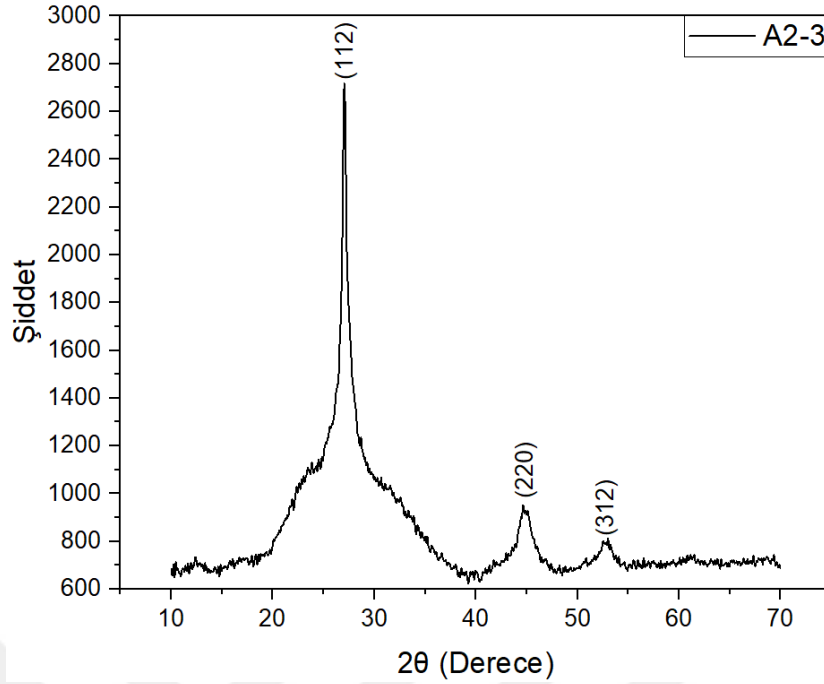
Şekil 4.52 A2-1 no’lu film XRD deseni

A2-2 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.53'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,2^\circ$, $45,0^\circ$ ve $52,8^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $1,36^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 4,98'dir. Tane büyüklüğü 6,3 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.53 A2-2 no'lu film XRD deseni

A2-3 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.54'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,0^\circ$, $44,6^\circ$ ve $52,9^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,98^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 8,50'dir. Tane büyüklüğü 8,7 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.54 A2-3 no'lu film XRD deseni

İkinci grup A-CIGSe filmlerinin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri JCPDS-35-1102 kartı ile birlikte Çizelge 4.24'de verilmiştir. Filmlerin her birinin pik konumları JCPDS verileriyle (35-1102) iyi bir şekilde eşleşmekte olup filmler, (112), (220) ve (312) düzlemlerinin kalkopirit tetragonal kristal yapısını sergilemektedir. Ag katkısı, pik konumlarında önemli bir kaymaya neden olmamıştır. Bunun nedeni numunelere yalnızca küçük miktarda Ag katkılanmış olmasıdır. Ayrıca, Ag katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.24 A2-CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri

Film No	(112)	(220)	(312)
JCPDS-35-1102	26,9°	44,6°	52,9°
A2-1	27,0°	44,6°	52,7°
A2-2	27,2°	45,0°	52,8°
A2-3	27,0°	44,6°	52,9°

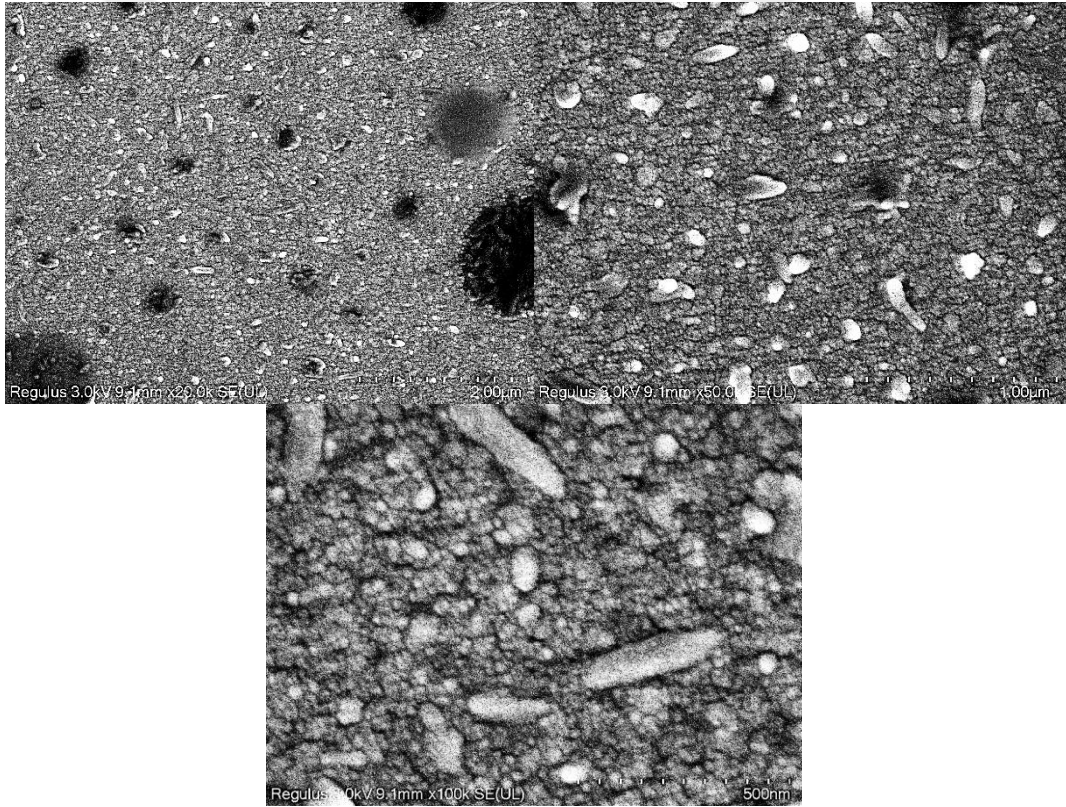
Filmlerin ana pikleri (112) için FWHM değeri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklüğü Çizelge 4.25'de verilmiştir. Bu değerlere göre en iyi kristal yapının A2-3 no'lu filmde elde edildiği yorumu yapılabilecektir.

Çizelge 4.25 A2-CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü

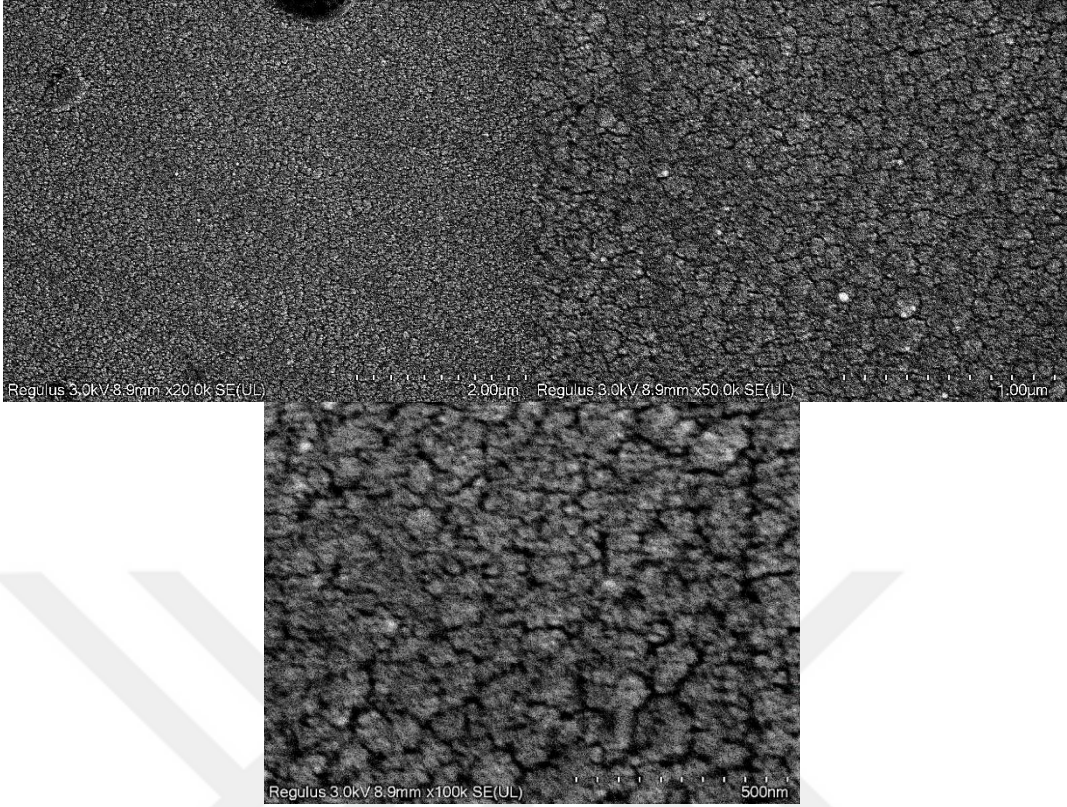
Film No	FWHM (°)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)
A2-1	1,04	4,42	8,2
A2-2	1,36	4,98	6,3
A2-3	0,98	8,50	8,7

4.2.2.2. SEM görüntüleri

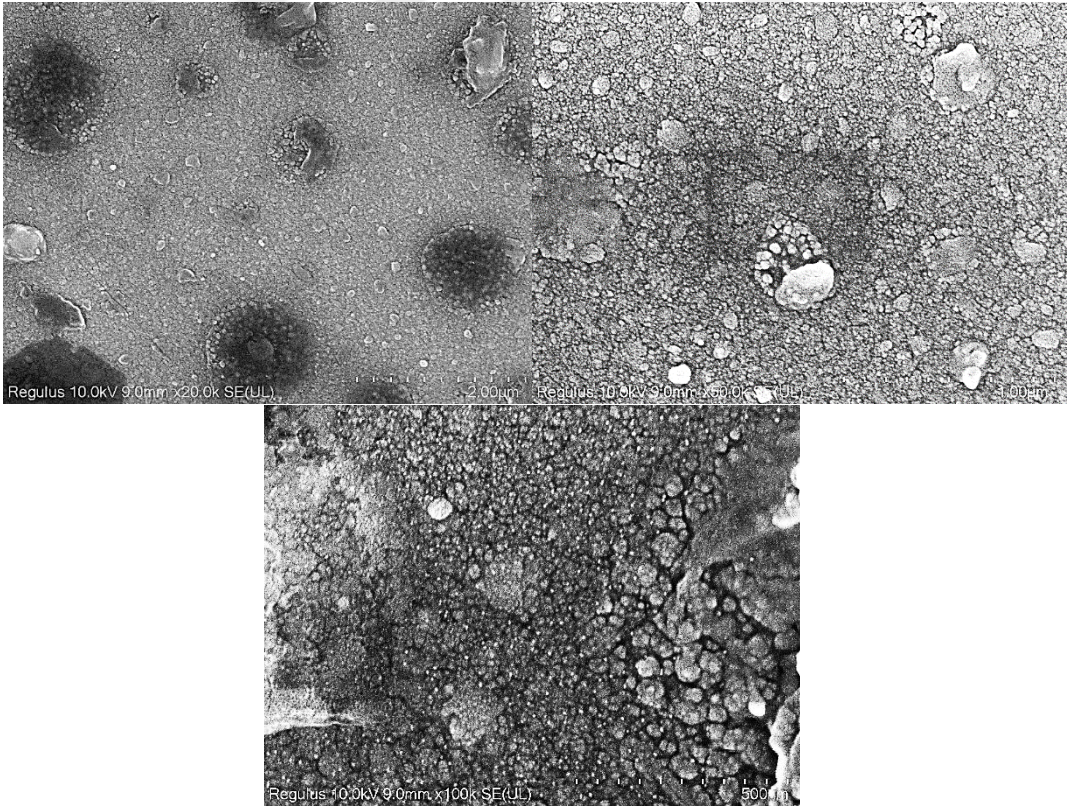
A2-CIGSe filmlerin SEM görüntüleri, 10 kV’de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmış olup A2-1, A2-2 ve A2-3 no’lu filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.55, Şekil 4.56 ve Şekil 4.57’de verilmiştir.



Şekil 4.55 A2-1 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.56 A2-2 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.57 A2-3 no'lu film SEM görüntüsü

Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde Ag katkısı ile birlikte tanecikler arasındaki gözenekliliğin büyük ölçüde ortadan kalktığı görülebilmektedir. A2-2 no'lu filmde yüzeyin tamamen homojen olduğu görülmektedir. A2-1 ve A2-3 no'lu filmler ise yüzeyin büyük bir bölümü homojen olsa da belli bölgelerde küçük kümelenmeler meydana gelmiştir.

4.2.2.3. Element analizleri

A2-CIGSe filmlerin element analizleri EDS ile gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.26'de verilmiştir. Filmlerin element analizleri sonucunda hesaplanan Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları değerleri ise Çizelge 4.27'de yer almaktadır.

Çizelge 4.26 A2-CIGSe filmlerin element analizleri

Film No	Cu (at.%)	Ag (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)
A2-1	27,2	0,7	18,4	7,0	46,7
A2-2	27,7	1,6	16,7	5,2	48,9
A2-3	27,3	1,9	17,4	6,7	46,7

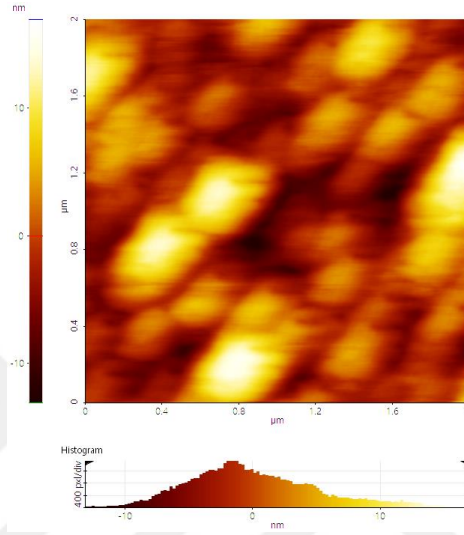
Çizelge 4.27 A2-CIGSe filmlerin Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları

Film No	Ga/In+Ga	Cu/In+Ga	Ag/Ag+Cu
A2-1	0,28	1,07	0,03
A2-2	0,24	1,27	0,06
A2-3	0,28	1,13	0,07

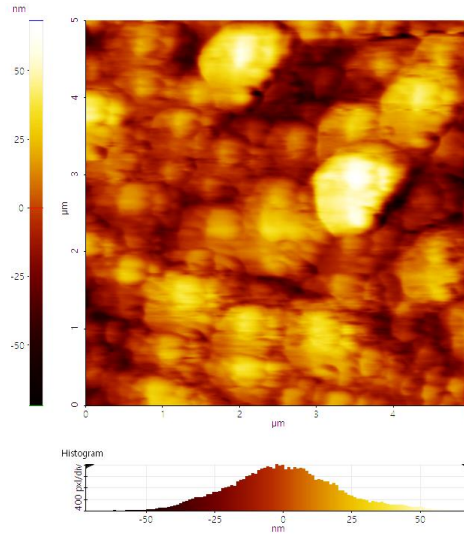
Bölüm 4.2.1'de sonuçları verilen A1-CIGSe filmlerinde eş saçırtma tekniği kullanılmıştır. Bu teknik ile filmlerde yüksek oranda Ag elde edilmiş ve yüksek Ag miktarı filmlerin kristal yapısını bozmuştur. A2-CIGSe filmlerinde ise farklı bir teknik kullanılmış ve Çizelge 4.26'den görüleceği üzere Ag miktarı istenilen seviyelere düşürülmüştür. Ag'nin büyütme süresi 10 sn'den 60 sn'ye arttırıldığında Ag miktarının ve buna bağlı olarak Ag/Ag+Cu oranının da arttığı görülmektedir. Ayrıca Ag katkılanması ile birlikte Cu miktarı stokiometrik orandan bir miktar fazla elde edilmiştir.

4.2.2.4. AKM görüntüleri

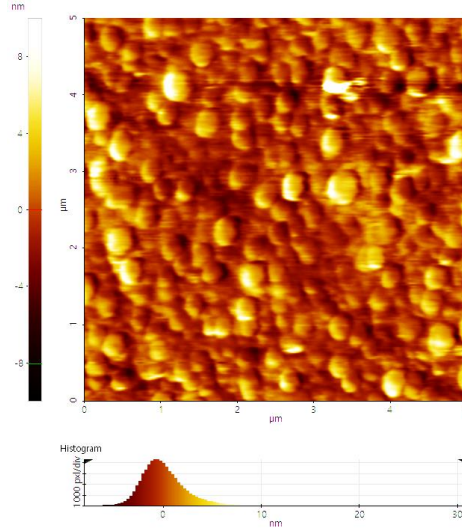
A2-CIGSe filmlerin yüzey özellikleri AKM ile incelenmiştir. İki boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.58, Şekil 4.59 ve Şekil 4.60’de verilmiştir. Ayrıca filmlerin “XEI 4.3.4” yazılımı üzerinden elde edilen R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 4.28’de yer almaktadır.



Şekil 4.58 A2-1 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.59 A2-2 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.60 A2-3 no'lu film AKM görüntüsü

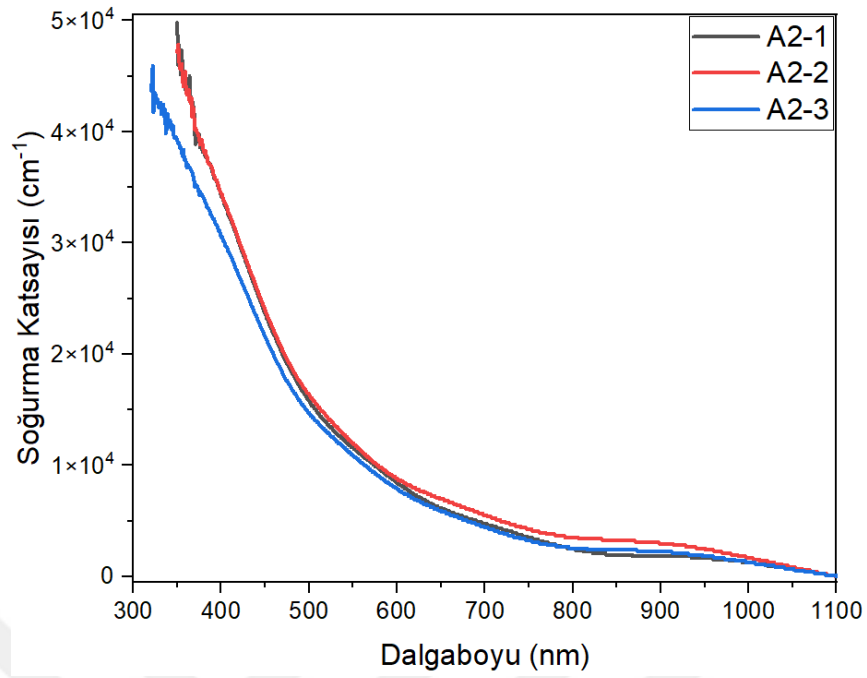
Çizelge 4.28 A2-CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri

Film No	Ra (nm)	Rq (nm)
A2-1	3,9	5,1
A2-2	13,7	17,6
A2-3	1,7	2,3

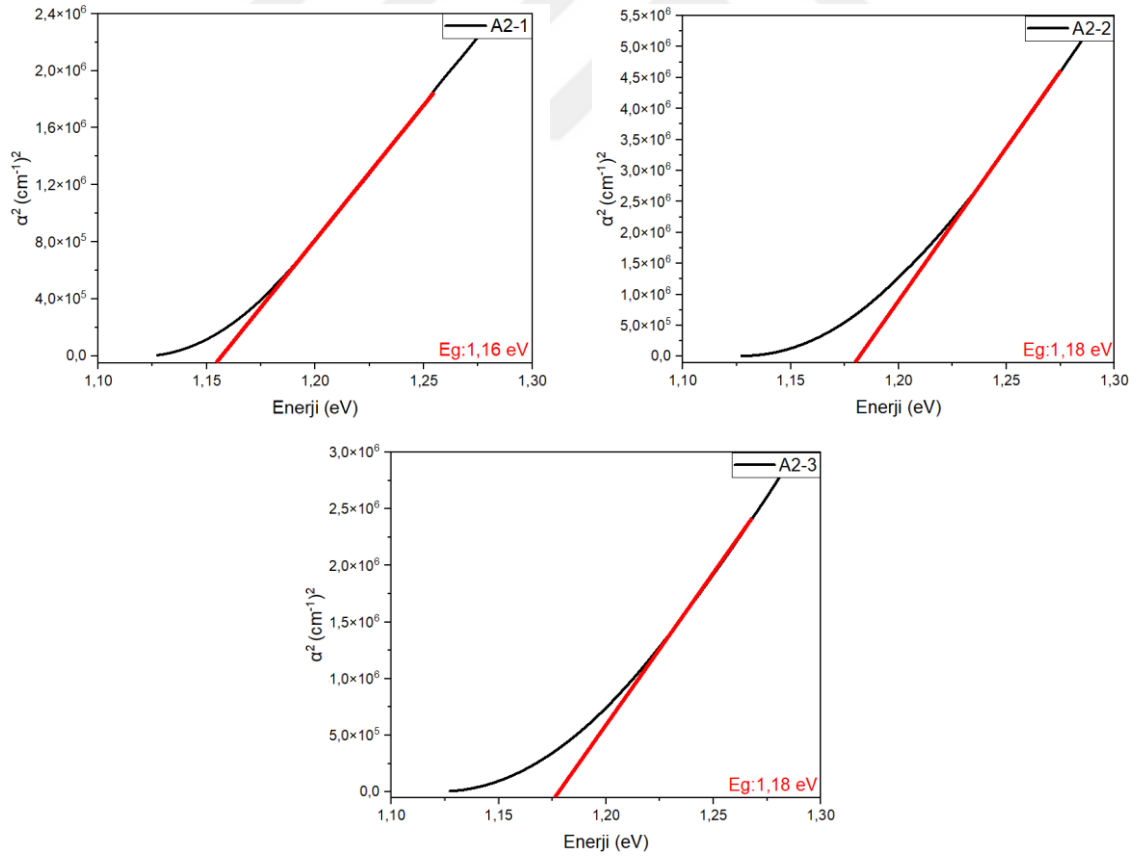
A2-CIGSe filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, A2-2 no'lu film haricinde diğer filmlerin yüzey pürüzlülüklerinin oldukça düşük olduğu görülebilmektedir. En düşük yüzey pürüzlülük değeri Ag büyütme süresinin 60 sn olduğu A2-3 no'lu filmde elde edilmiştir.

4.2.2.5. Soğurma spektrumları

A2-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.61'de verilmiştir. Soğurma verilerinden enerjiye karşı α^2 grafikleri çizdirilmiş olup Şekil 4.62'te yer almaktadır. Filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri kullanılarak optik bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca soğurucu tabakalar için önemli bir parametre olması nedeniyle görünür bölge içerisinde maksimum duyarlılığın olduğu 550 nm dalga boyunda ve 700 nm dalga boyunda soğurma katsayıları belirlenmiştir. Filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları Çizelge 4.29'de verilmiştir.



Şekil 4.61 A2-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.62 A2-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri

Çizelge 4.29 A2-CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları

Film No	Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)	
	550 nm	700 nm
A2-1	1,2 x 10 ⁴	0,5 x 10 ⁴
A2-2	1,2 x 10 ⁴	0,6 x 10 ⁴
A2-3	1,1 x 10 ⁴	0,4 x 10 ⁴

Şekil 4.62'dan görüldüğü üzere A2-1, A2-2 ve A2-3 no'lu filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 1,16 eV, 1,18 eV ve 1,18 eV'dur. Çizelge 4.29 incelendiğinde üç filmde hem 550 nm hem de 700 nm'deki soğurma katsayılarının birbirine yakın olduğu ve düşük seviyede kaldığı görülmektedir. Ag katkılanmak için kullanılan bu yöntem soğurma katsayılarını arttırmak için yeterli olmamıştır.

4.2.2.6. Özdirenç ölçümleri

A2-CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri, dört nokta uç yöntemi ile alınmış olup sonuçlar Çizelge 4.30'de verilmiştir.

Çizelge 4.30 A2-CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları

Film No	Özdirenç (Ω.cm)
A2-1	25,6
A2-2	29,1
A2-3	44,9

A1-CIGSe filmlerinde Ag fazlalığı nedeniyle çok düşük özdirenç değerleri elde edilebilmiştir. A2-CIGSe filmlerinde ise özdirenç değerleri A1-CIGSe filmlerine göre yüksektir. Bunun nedeni, Ag katkılanmasının çok düşük miktarda yapılmasıdır. Diğer yandan Ag büyütme süresinin arttırılması ile birlikte özdirenç değerlerinde artış olduğu görülmektedir. Fakat Ag miktarlarının çok düşük olması nedeniyle bu artışın Ag ile ilgili olmadığı, özdirençlerdeki bu farklılığın filmlerin yüzey özelliklerinden dolayı olduğu düşünülmektedir.

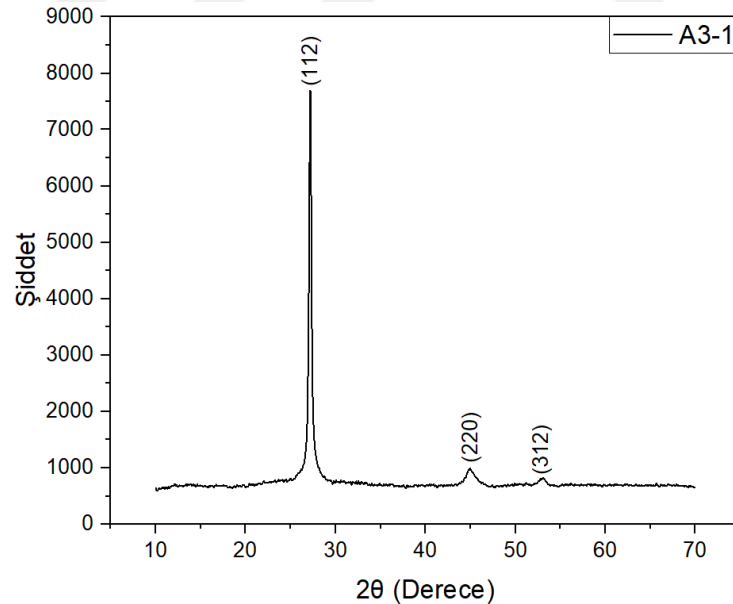
4.2.2.7. Kalınlık ölçümleri

A2-CIGSe filmlerin kalınlık ölçümleri kapsamında diğer parametrelerin aynı tutularak sadece Ag katkılama süresinin değiştirilmesi ve Ag katkılama sürelerinin de çok kısa olması nedeniyle sadece A2-1 no'lu filmin kalınlık ölçümü gerçekleştirilmiştir. A2-1 no'lu filmin kalınlığı optik profilometre ile 0,687 μm bulunmuştur. Diğer filmlerin kalınlığı A2-1 no'lu filmin kalınlığına eşittir.

4.2.3. A3-CIGSe filmlerin analizleri

4.2.3.1. XRD sonuçları

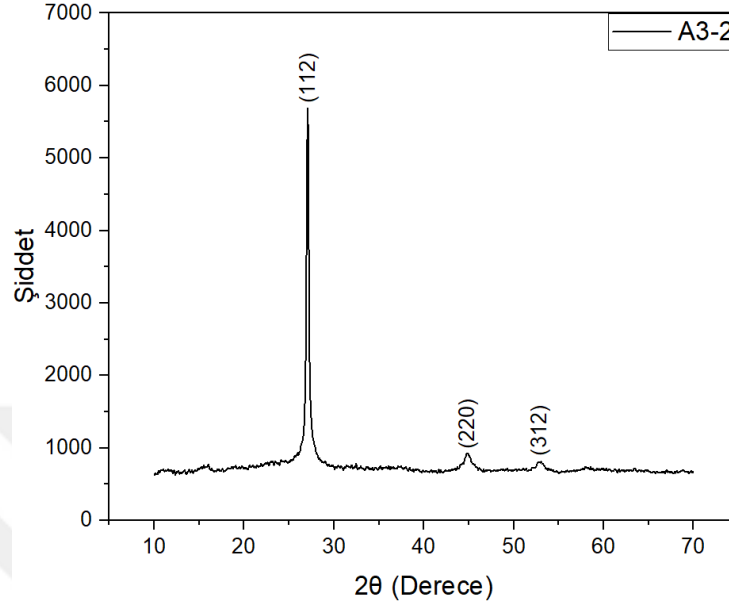
A3-1 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.63'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,2^\circ$, $44,9^\circ$ ve $53,0^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,32^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 1,82'dir. Tane büyüklüğü 26,7 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.63 A3-1 no'lu film XRD deseni

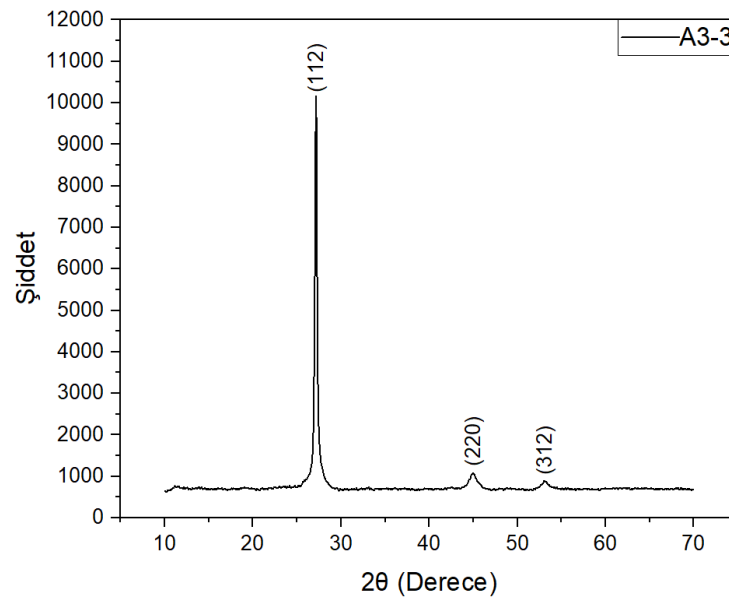
A3-2 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.64'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,1^\circ$, $44,9^\circ$ ve $52,9^\circ$ 'dir. Ana pik (112)

için FWHM değeri, $0,31^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 2,55'dir. Tane büyüklüğü 27,6 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.64 A3-2 no'lu film XRD deseni

A3-3 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.65'da verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,1^\circ$, $44,9^\circ$ ve $53,1^\circ$ dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,29^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,44'dir. Tane büyüklüğü 29,5 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.65 A3-3 no'lu film XRD deseni

A3-CIGSe filmlerinin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri JCPDS-35-1102 kartı ile birlikte Çizelge 4.31’de verilmiştir. Filmlerin her birinin pik konumları JCPDS verileriyle (35-1102) iyi bir şekilde eşleşmekte olup filmler, (112), (220) ve (312) düzlemlerinin kalkopirit tetragonal kristal yapısını sergilemektedir. Ag katkısı, pik konumlarında önemli bir kaymaya neden olmamıştır. Bunun nedeni numunelere yalnızca küçük miktarda Ag katkılanmış olmasıdır. Ayrıca, Ag katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.31 A3-CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri

Film No	(112)	(220)	(312)
JCPDS-35-1102	26,9°	44,6°	52,9°
A3-1	27,2°	44,9°	53,0°
A3-2	27,1°	44,8°	52,9°
A3-3	27,1°	44,9°	53,1°

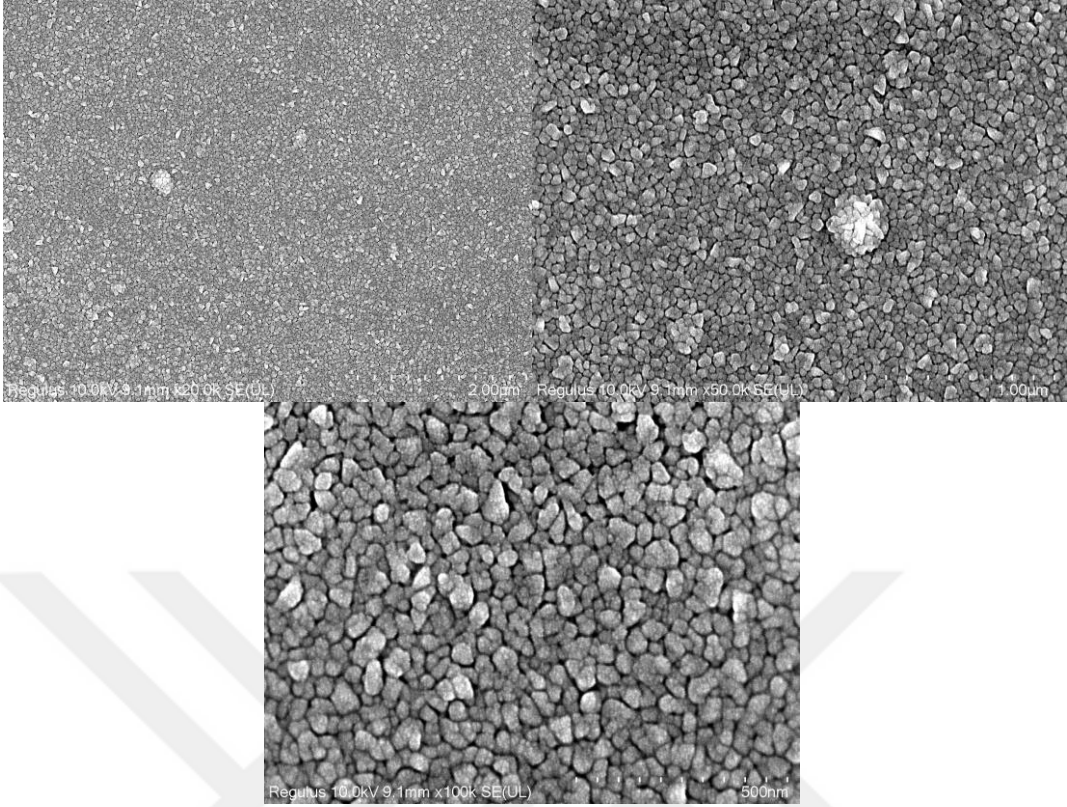
Filmlerin ana pikleri (112) için FWHM değeri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklüğü Çizelge 4.32’de verilmiştir. FWHM değerleri incelendiğinde üç film için de iyi bir kristal yapı elde edildiği görülmektedir. FWHM verilerine göre A3-CIGSe filmleri için kullanılan Ag katkılama yöntemi ile diğer yöntemlere kıyasla daha iyi kristal yapı elde edildiği anlaşılmıştır.

Çizelge 4.32 A3-CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü

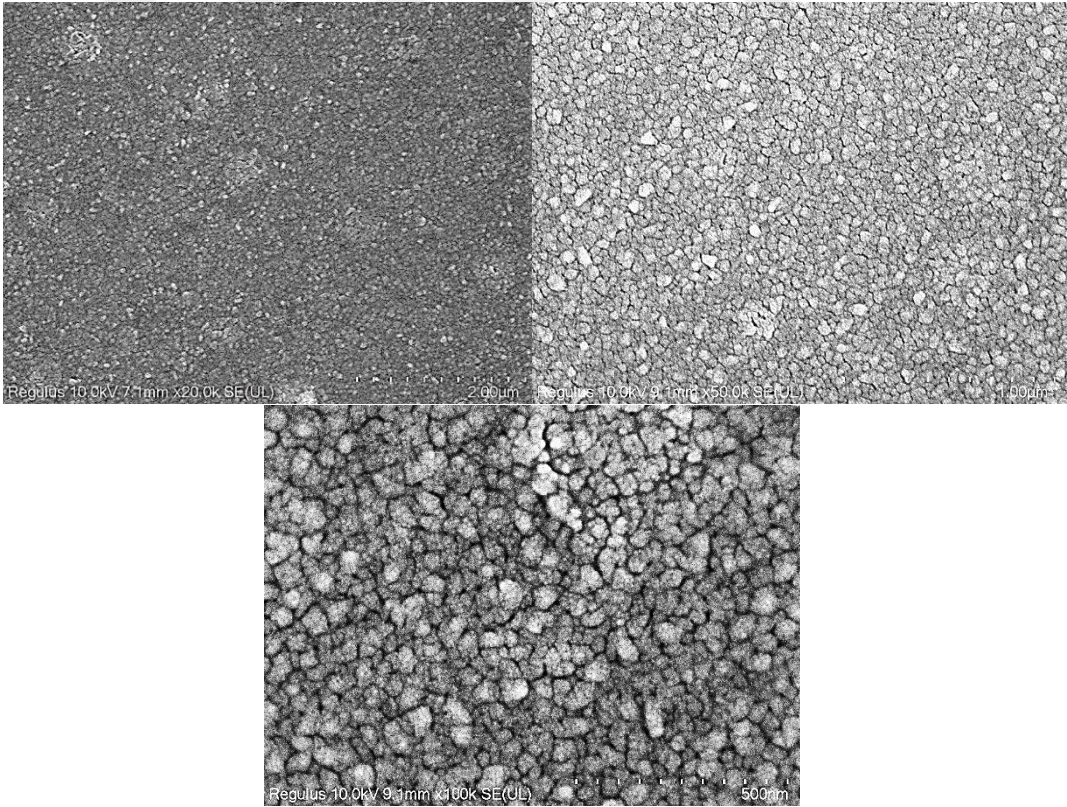
Film No	FWHM (°)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)
A3-1	0,32	1,82	26,7
A3-2	0,31	2,55	27,6
A3-3	0,29	3,44	29,5

4.2.3.2. SEM görüntüleri

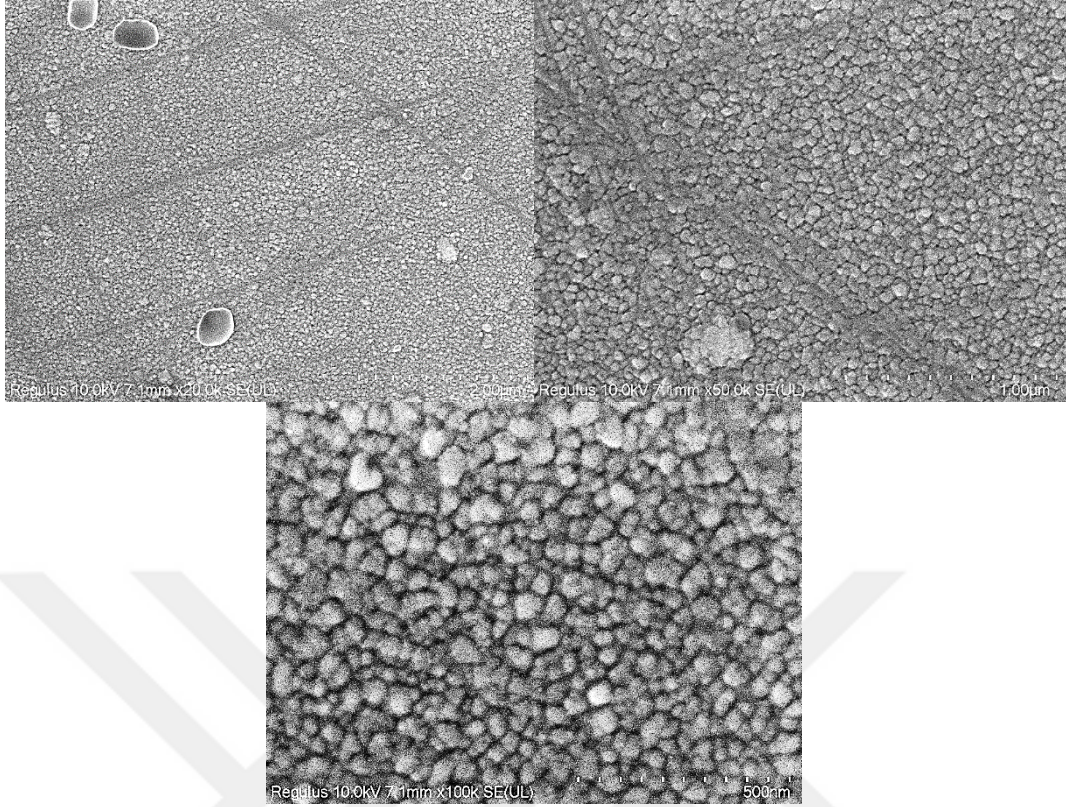
A3-CIGSe filmlerin SEM görüntüleri, 10 kV’de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmış olup A3-1, A3-2 ve A3-3 no’lu filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.66, Şekil 4.67 ve Şekil 4.68’de verilmiştir.



Şekil 4.66 A3-1 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.67 A3-2 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.68 A3-3 no'lu film SEM görüntüsü

Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde A2-CIGSe filmlerinde olduğu gibi Ag katkısı ile birlikte tanecikler arasındaki gözenekliliğin büyük ölçüde ortadan kalktığı görülebilmektedir. Üç filmin de yüzeylerinin tamamen homojen olduğu görülmektedir. Üç filmin tanecik boyutları arasında büyük bir fark görülmemektedir. Ag katkılama süresinin değişmesi tanecik boyutunu etkilememiştir.

4.2.3.3. Element analizleri

A3-CIGSe filmlerin element analizleri EDS ile gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.33'da verilmiştir. Filmlerin element analizleri sonucunda hesaplanan Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları değerleri ise Çizelge 4.34'de yer almaktadır.

Çizelge 4.33 A3-CIGSe filmlerin element analizleri

Film No	Cu (at.%)	Ag (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)
A3-1	28,4	1,2	18,3	6,3	45,8
A3-2	28,7	1,3	18,1	6,4	45,5
A3-3	28,1	1,8	21,0	5,2	43,8

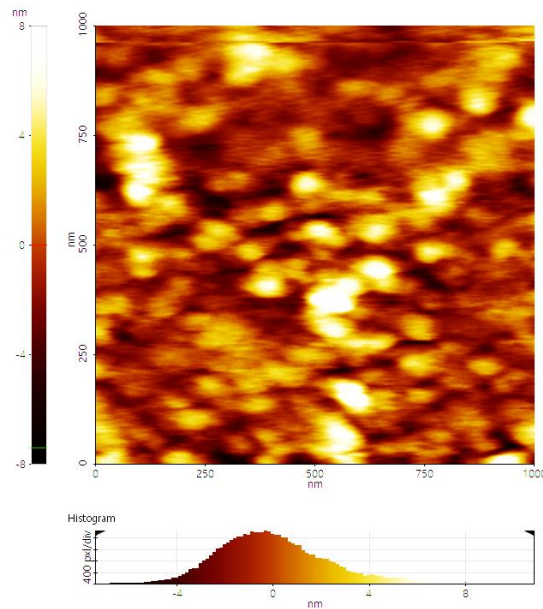
Çizelge 4.34 A3-CIGSe filmlerin Ga/In+Ga, Cu/In+Ga ve Ag/Ag+Cu oranları

Film No	Ga/In+Ga	Cu/In+Ga	Ag/Ag+Cu
A3-1	0,26	1,15	0,04
A3-2	0,26	1,17	0,04
A3-3	0,20	1,07	0,06

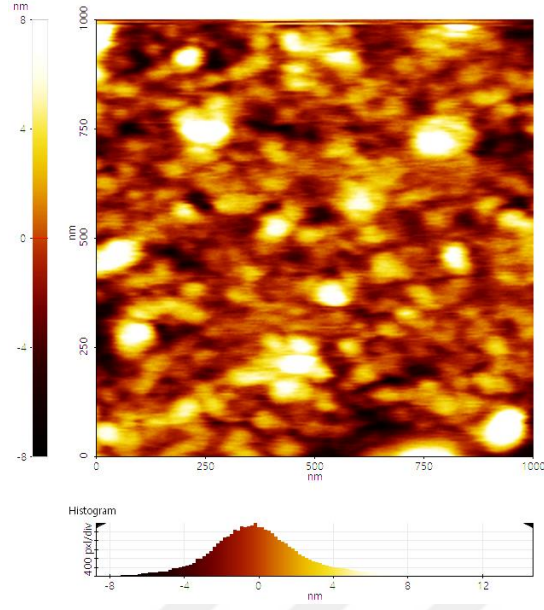
A2-CIGSe filmlerinde olduğu gibi Ag katkılama için farklı bir teknik kullanılmış ve Çizelge 4.33’den görüleceği üzere bu teknikle de Ag miktarı istenilen seviyelerde elde edilebilmiştir. Ag’nin büyütme süresi 10 sn’den 60 sn’ye artırıldığında Ag miktarının ve buna bağlı olarak Ag/Ag+Cu oranının da arttığı görülmektedir. Ayrıca Ag katkılanması ile birlikte Cu miktarı stokiyometrik orandan bir miktar fazla elde edilmiştir.

4.2.3.4. AKM görüntüleri

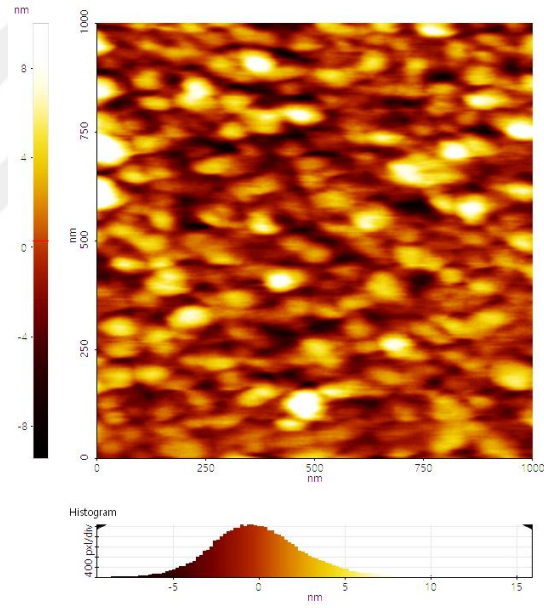
A3-CIGSe filmlerin yüzey özellikleri AKM ile incelenmiştir. İki boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.69, Şekil 4.70 ve Şekil 4.71’de verilmiştir. Ayrıca filmlerin “XEI 4.3.4” yazılımı üzerinden elde edilen R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 4.35’de yer almaktadır.



Şekil 4.69 A3-1 no’lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.70 A3-2 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.71 A3-3 no'lu film AKM görüntüsü

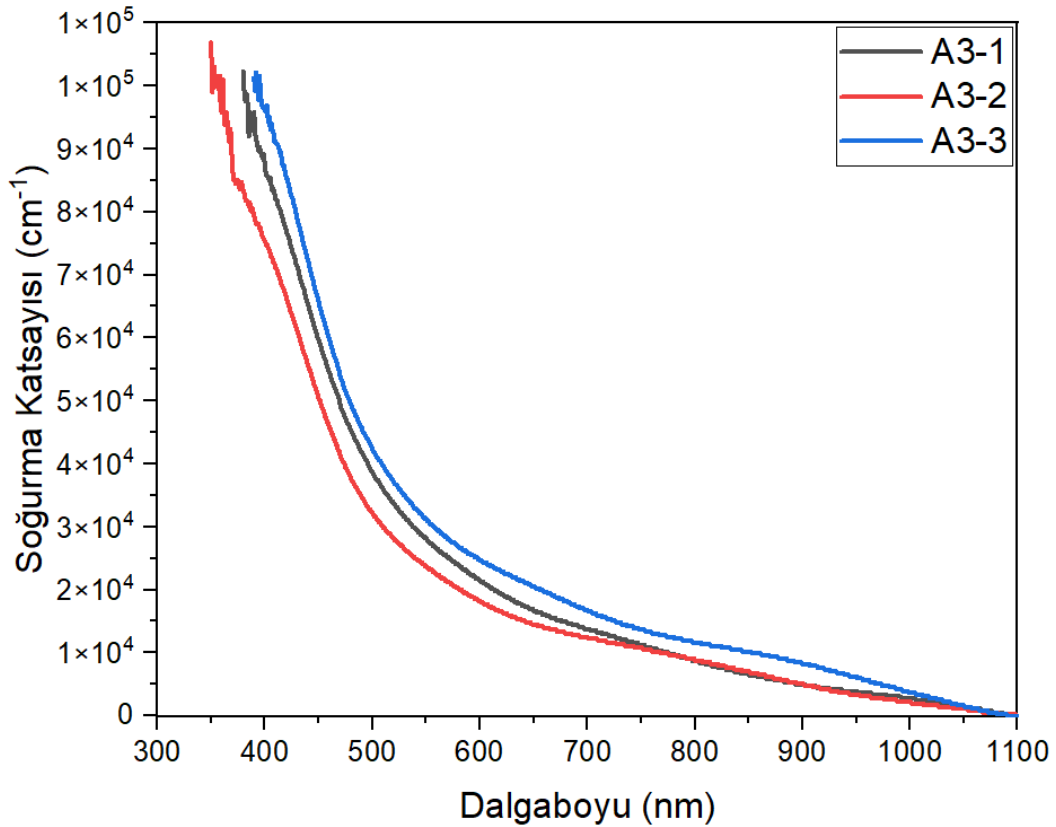
Çizelge 4.35 A3-CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri

Film No	Ra (nm)	Rq (nm)
A3-1	1,8	2,3
A3-2	1,9	2,6
A3-3	2,1	2,9

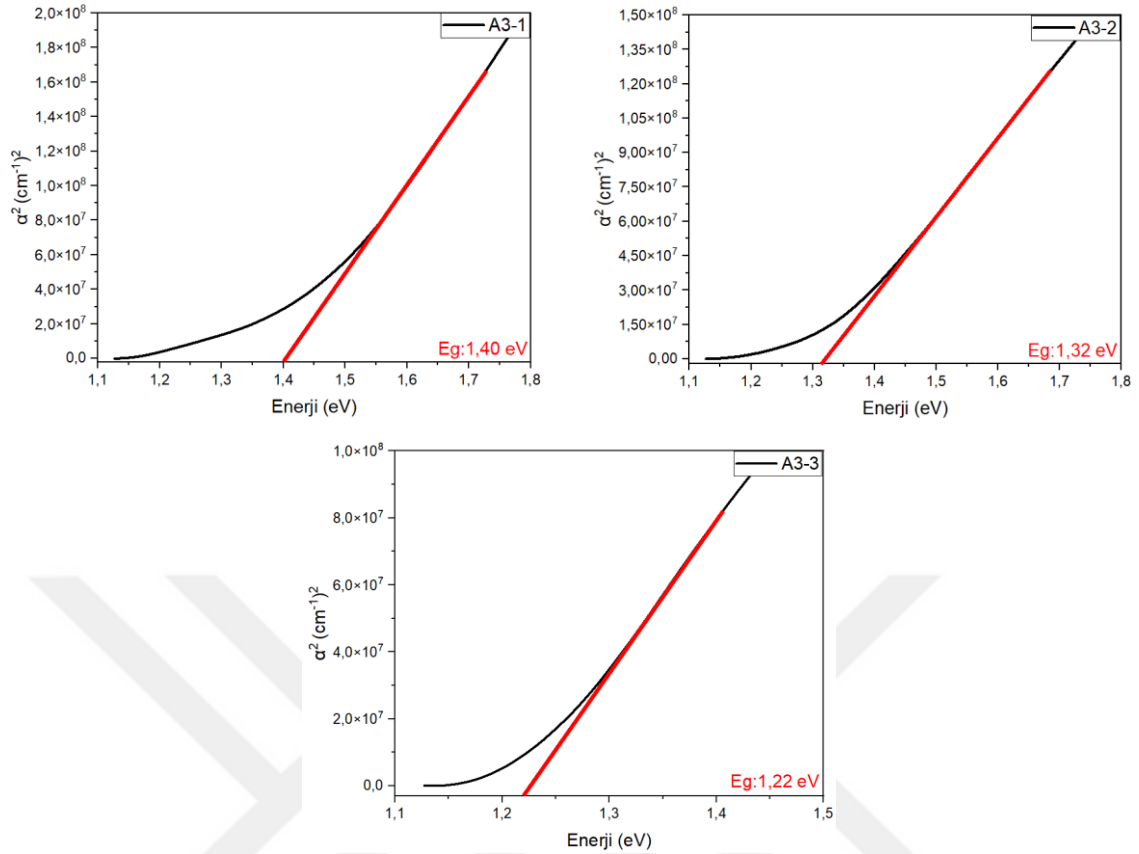
A3-CIGSe filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, yüzey pürüzlülüklerinin oldukça düşük olduğu görülebilmektedir. En düşük yüzey pürüzlülük değeri Ag büyütme süresinin 10 sn olduğu A3-1 no'lu filmde elde edilmiştir.

4.2.3.5. Soğurma spektrumları

A3-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.72'de verilmiştir. Soğurma verilerinden enerjiye karşı α^2 grafikleri çizdirilmiş olup Şekil 4.73'de yer almaktadır. Filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri kullanılarak optik bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca görünür bölge içerisinde maksimum duyarlılığın olduğu 550 nm dalga boyunda ve 700 nm dalga boyunda soğurma katsayıları belirlenmiştir. Filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları Çizelge 4.36'de verilmiştir.



Şekil 4.72 A3-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.73 A3-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri

Çizelge 4.36 A3-CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları

Film No	Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)	
	550 nm	700 nm
A3-1	2,8 x 10 ⁴	1,4 x 10 ⁴
A3-2	2,4 x 10 ⁴	1,3 x 10 ⁴
A3-3	3,1 x 10 ⁴	1,7 x 10 ⁴

Şekil 4.73'dan görüldüğü üzere A3-1, A3-2 ve A3-3 no'lu filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 1,40 eV, 1,32 eV ve 1,22 eV'dur. Çizelge 4.36 incelendiğinde en yüksek soğurma katsayılarının en yüksek Ag büyütme süresinin uygulandığı A3-3 no'lu filmde olduğu görülmektedir. Diğer gruplardaki filmlerde ile kıyaslandığında A1-CIGSe filmleri haricinde A3-3 no'lu filmin diğer filmlere göre soğurma katsayılarının yüksek olduğu görülmüştür.

4.2.3.6. Özdirenç ölçümleri

A3-CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri, dört nokta uç yöntemi ile alınmış olup sonuçlar Çizelge 4.37’de verilmiştir.

Çizelge 4.37 A3-CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları

Film No	Özdirenç ($\Omega.cm$)
A3-1	12,2
A3-2	24,2
A3-3	16,5

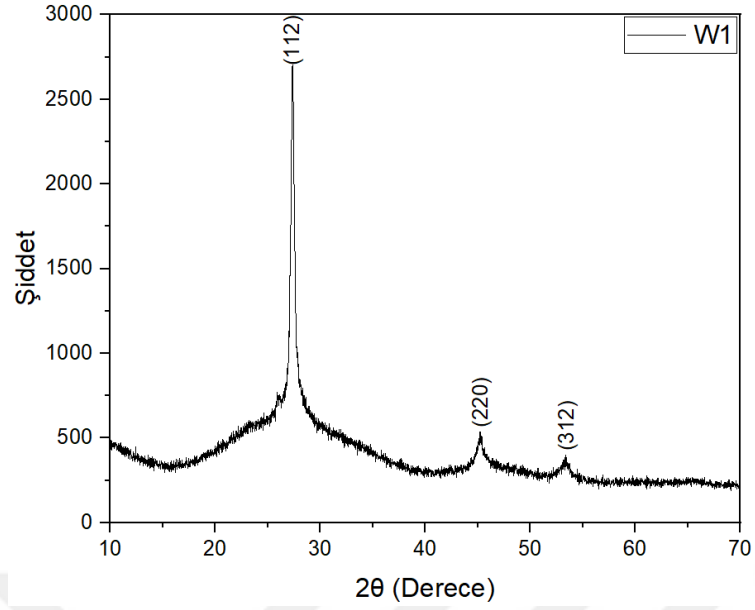
4.2.3.7. Kalınlık ölçümleri

A3-CIGSe filmlerin kalınlık ölçümleri kapsamında diğer parametrelerin aynı tutularak sadece Ag katkılama süresinin değiştirilmesi ve Ag katkılama sürelerinin de çok kısa olması nedeniyle sadece A3-1 no’lu filmin kalınlık ölçümü gerçekleştirilmiştir. A3-1 no’lu filmin kalınlığı optik profilometre ile 0,344 μm bulunmuştur. Diğer filmlerin kalınlığı A3-1 no’lu filmin kalınlığına eşittir.

4.3. Tungsten Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri

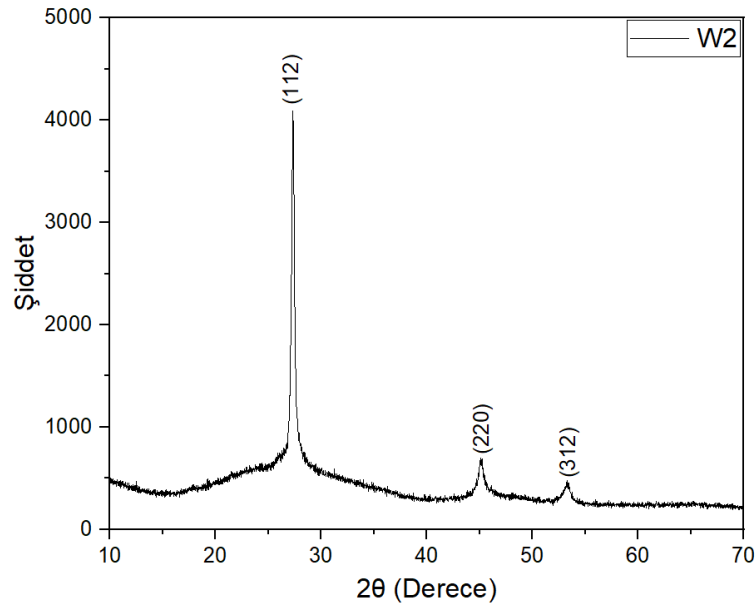
4.3.1. XRD sonuçları

W1 no’lu filmin XRD deseni Şekil 4.74’de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,3^\circ$, $45,3^\circ$ ve $53,4^\circ$ ’dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,49^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 4,38’dir. Tane büyüklüğü 17,4 nm olarak hesaplanmıştır.



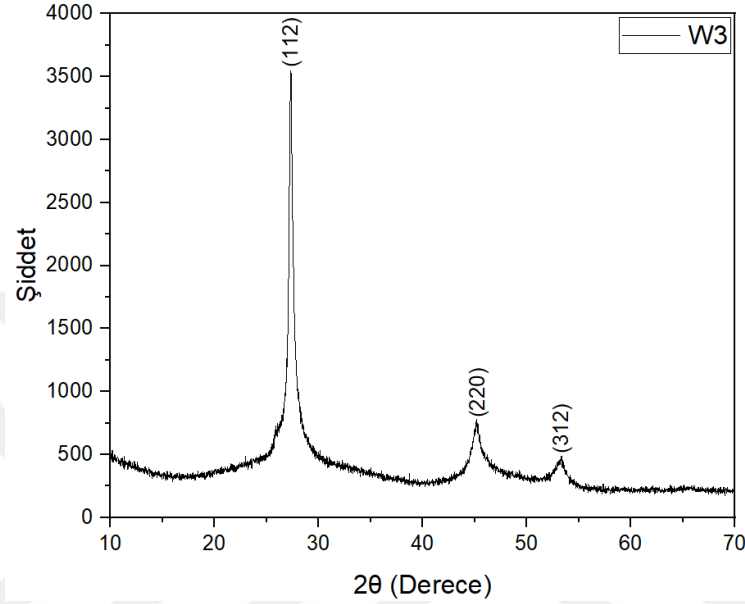
Şekil 4.74 W1 no'lu film XRD deseni

W2 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.75'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,3^\circ$, $45,1^\circ$ ve $53,4^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,35^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,37'dir. Tane büyüklüğü 24,4 nm olarak hesaplanmıştır.



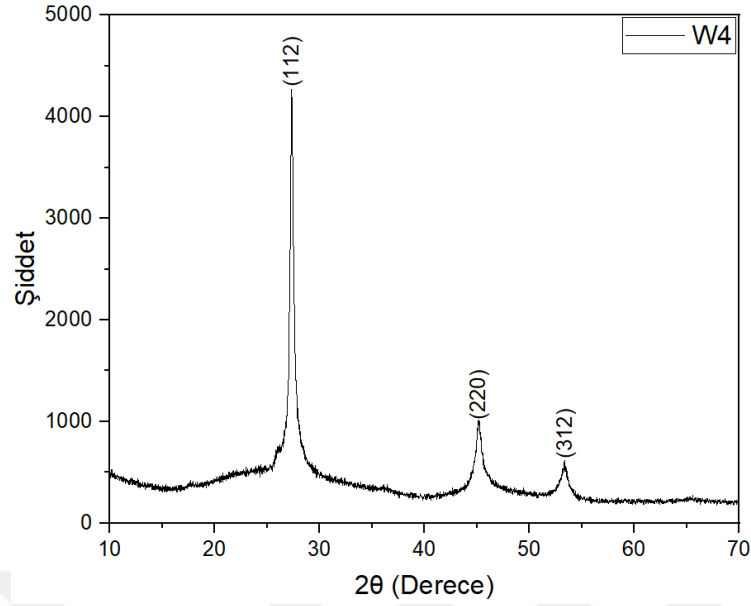
Şekil 4.75 W2 no'lu film XRD deseni

W3 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.76'da verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,3^\circ$, $45,2^\circ$ ve $53,3^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,49^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 2,58'dir. Tane büyüklüğü 17,4 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.76 W3 no'lu film XRD deseni

W4 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.77'de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,2^\circ$, $45,1^\circ$ ve $53,3^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,43^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 2,73'dür. Tane büyüklüğü 19,9 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.77 W4 no'lu film XRD deseni

Tungsten katkılı CIGSe filmlerinin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri JCPDS-35-1102 kartı ile birlikte Çizelge 4.38'de verilmiştir. Filmlerin her birinin pik konumları JCPDS verileriyle (35-1102) iyi bir şekilde eşleşmekte olup filmler, (112), (220) ve (312) düzlemlerinin kalkopirit tetragonal kristal yapısını sergilemektedir. W katkısı ve W2 ve W4 filmlerinde uygulanan ısıtma işlemi pik konumlarında önemli bir kaymaya neden olmamıştır. Ayrıca, W katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.38 Tungsten katkılı CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri

Film No	(112)	(220)	(312)
JCPDS-35-1102	26,9°	44,6°	52,9°
W1	27,3°	45,3°	53,4°
W2	27,3°	45,1°	53,4°
W3	27,3°	45,2°	53,3°
W4	27,2°	45,1°	53,3°

Filmlerin ana pikleri (112) için FWHM değeri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklüğü Çizelge 4.39'de verilmiştir. FWHM değerleri incelendiğinde dört film için de iyi bir kristal yapı elde edildiği görülmektedir. FWHM

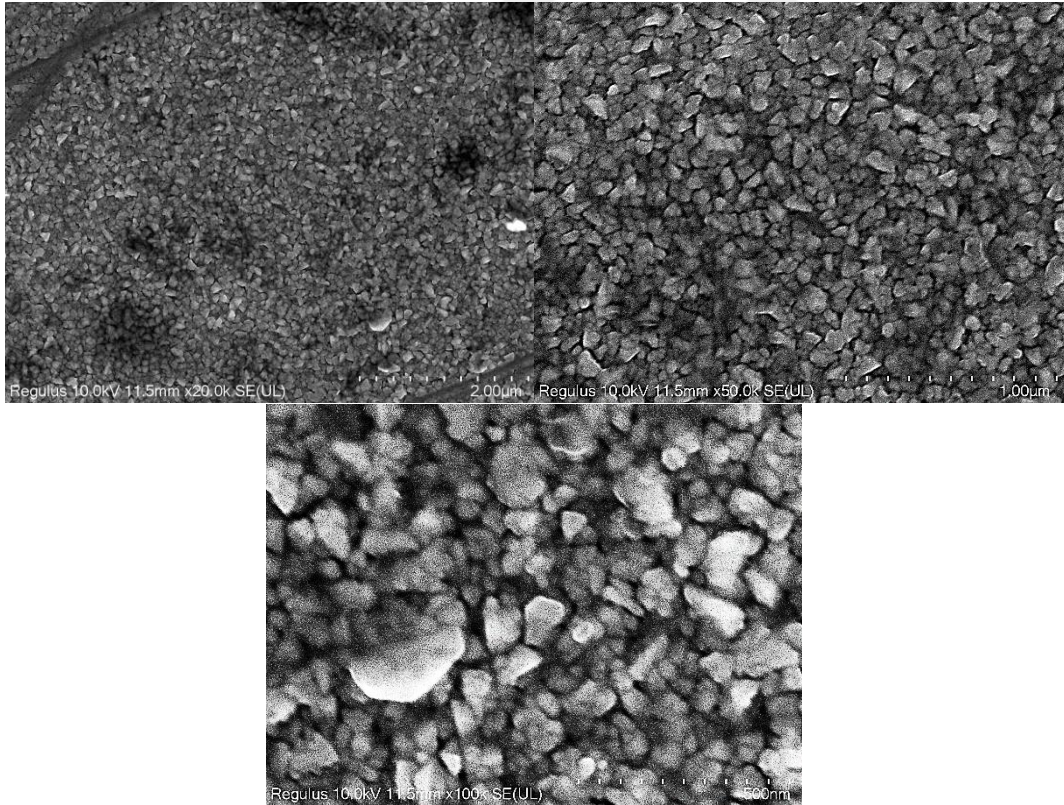
verilerine göre hem iki katmanlı (W1 ve W2) hem de üç katmanlı (W3 ve W4) filmlerde ısıtma işlemi ile birlikte kristal yapının iyileştiği söylenebilmektedir.

Çizelge 4.39 Tungsten katkılı CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü

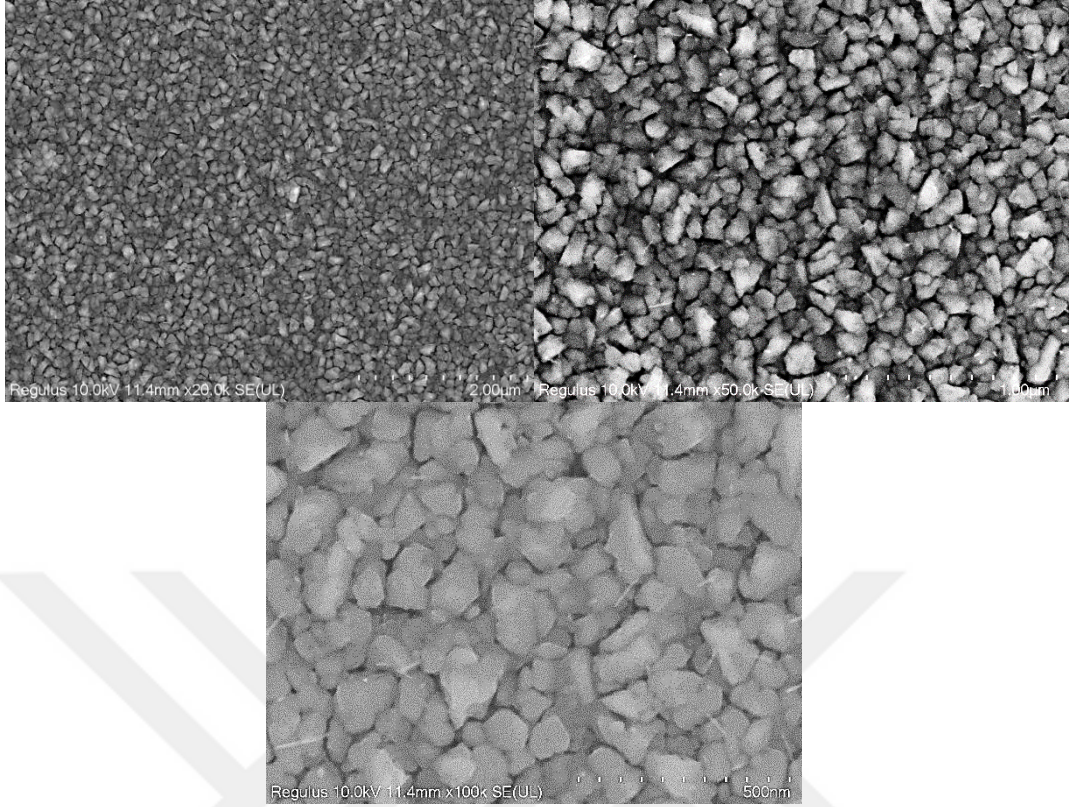
Film No	FWHM (°)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)
W1	0,49	4,38	17,4
W2	0,35	3,37	24,4
W3	0,49	2,58	17,4
W4	0,43	2,73	19,9

4.3.2. SEM görüntüleri

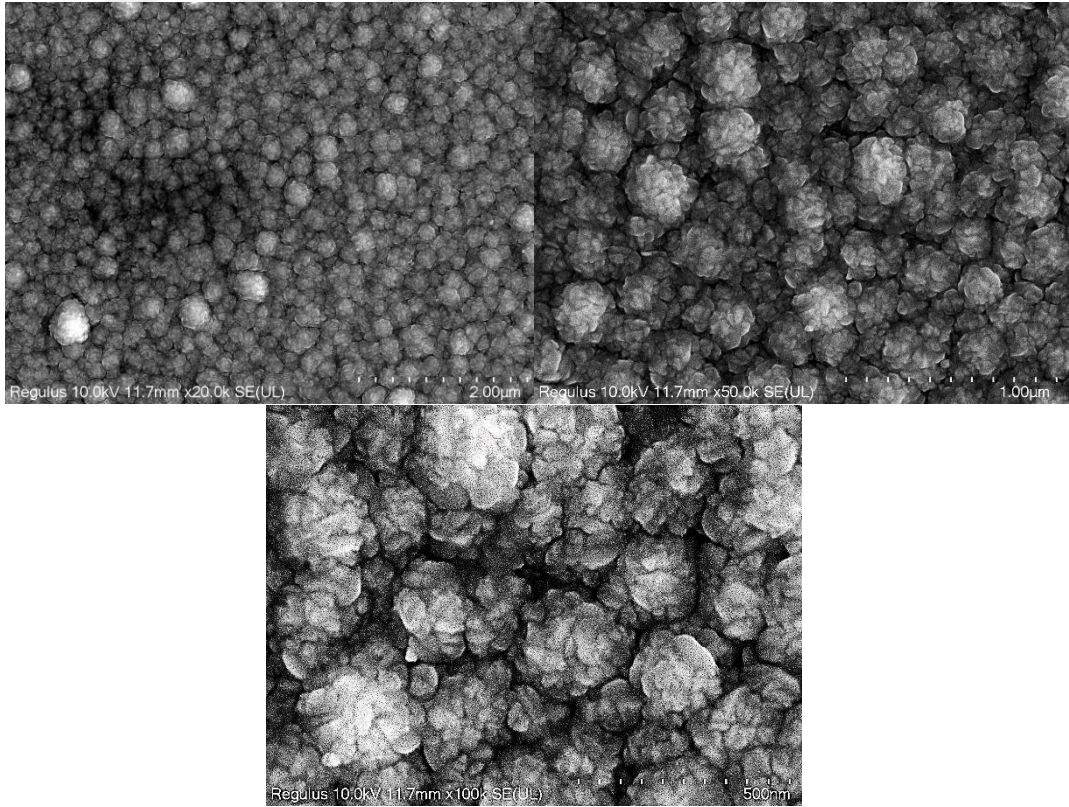
Tungsten katkılı CIGSe filmlerin SEM görüntüleri, 10 kV’de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmış olup W1, W2, W3 ve W4 no’lu filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.78, Şekil 4.79, Şekil 4.80 ve Şekil 4.81’de verilmiştir.



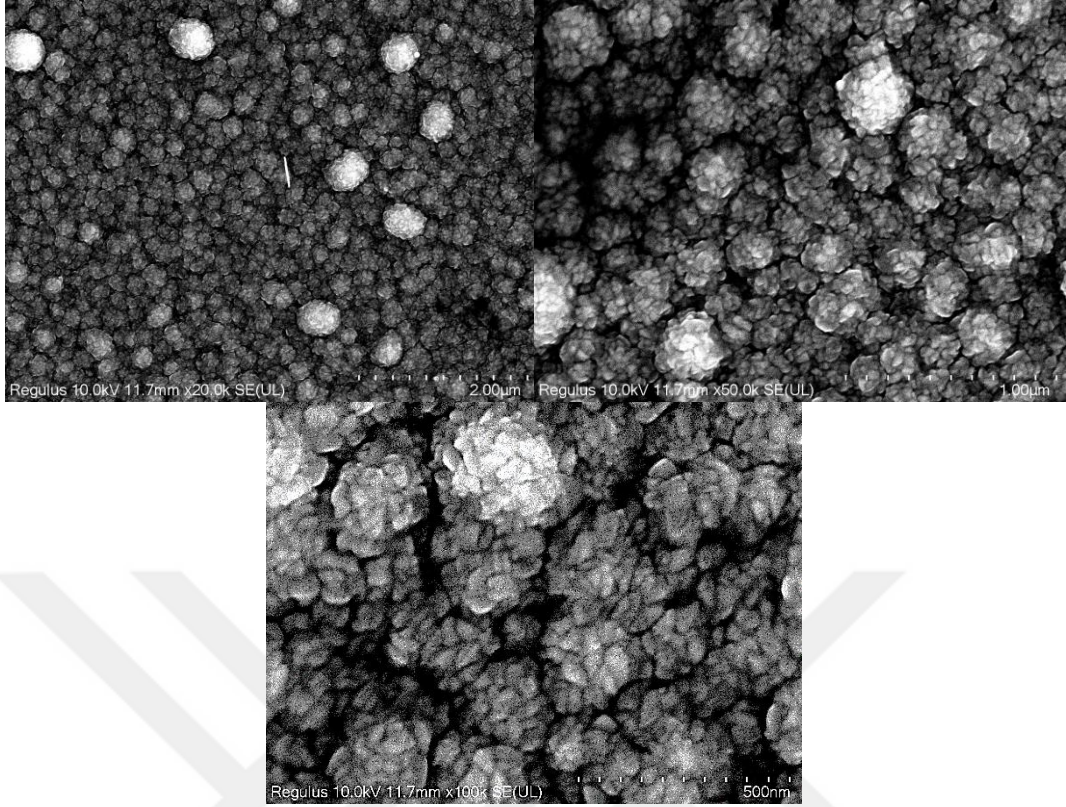
Şekil 4.78 W1 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.79 W2 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.80 W3 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.81 W4 no'lu film SEM görüntüsü

Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde dört filmin de yüzeylerinin homojen olduğu görülmektedir. W2, W1'in W4 de W3'ün ısıt işlem uygulanmış halidir. Bu kapsamda W1 ile W2 ve W3 ile W4 kıyaslandığında ısıt işlem ile tanecik boyutlarında bir değişiklik olmadığı görülmektedir. W1 ve W2, WSe₂ üst katman olacak şekilde iki katmanlı, W3 ve W4 de WSe₂ orta katman olacak şekilde üç katmanlıdır. Bu doğrultuda, üç katmanlı yapıların tanecik boyutlarının iki katmanlı yapılara göre daha büyük olduğu görülebilmektedir.

4.3.3. Element analizleri

Tungsten katkılı CIGSe filmlerin element analizleri EDS ile gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.40'de verilmiştir. Filmlerin element analizleri sonucunda hesaplanan Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları değerleri ise Çizelge 4.41'de yer almaktadır.

Çizelge 4.40 Tungsten Katkılı CIGSe filmlerin element analizleri

Film No	Cu (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)	W (at.%)
W1	21,2	17,0	6,4	54,7	0,7
W2	28,0	18,1	5,8	47,2	0,8
W3	21,3	18,6	6,6	51,8	1,6
W4	25,7	18,5	7,0	47,7	1,2

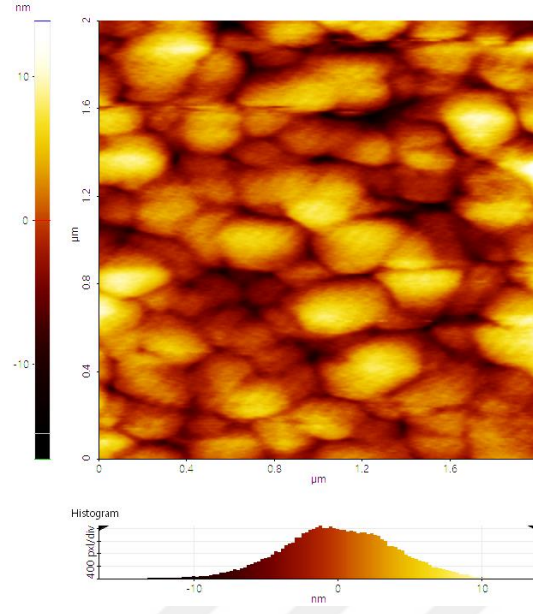
Çizelge 4.41 Tungsten Katkılı CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları

Film No	Ga/In+Ga	Cu/In+Ga
W1	0,27	0,91
W2	0,24	1,17
W3	0,26	0,85
W4	0,27	1,01

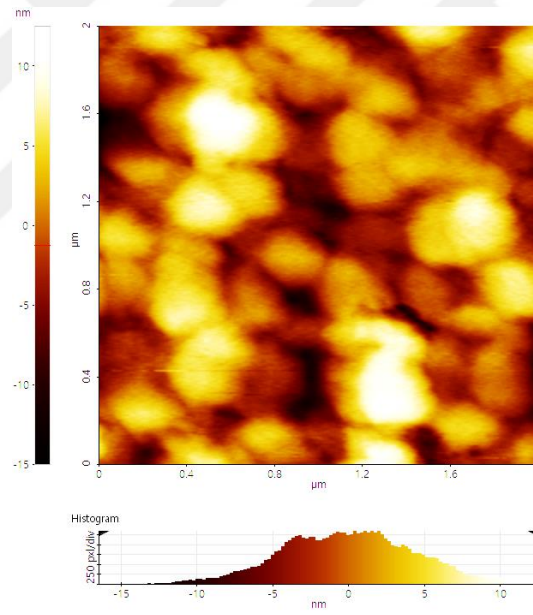
İki katmanlı olarak üretilen W1 ve W2 no'lu filmlerdeki W miktarı, üç katmanlı olarak üretilen W3 ve W4 no'lu filmlerdeki W miktarına kıyasla daha düşüktür. Bunun nedeninin katkılama yönteminden olduğu düşünülmektedir. Isıl işlem ile birlikte hem W2 hem de W4 no'lu filmde Se miktarı önemli ölçüde azalırken Cu miktarı da önemli ölçüde artış göstermiştir. Çizelge 4.34'de verilen kritik element oranları incelendiğinde ısıtma işlemi uygulanmamış W1 ve W3 no'lu filmlerde Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranlarının istenilen seviyelerde olduğu (Ga/In+Ga: 0,2 - 0,3, Cu/In+Ga: 0,8 – 0,9) görülmektedir. Diğer filmlerde ise fazla Cu miktarı nedeniyle Cu/In+Ga miktarı istenilen seviyenin dışındadır.

4.3.4. AKM görüntüleri

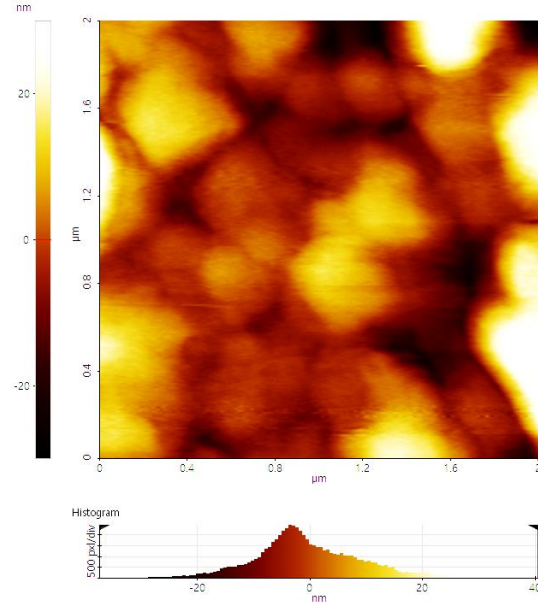
Tungsten katkılı CIGSe filmlerin yüzey özellikleri AKM ile incelenmiştir. İki boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.82, Şekil 4.83, Şekil 4.84 ve Şekil 4.85'de verilmiştir. Ayrıca filmlerin “XEI 4.3.4” yazılımı üzerinden elde edilen R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 4.42'da yer almaktadır.



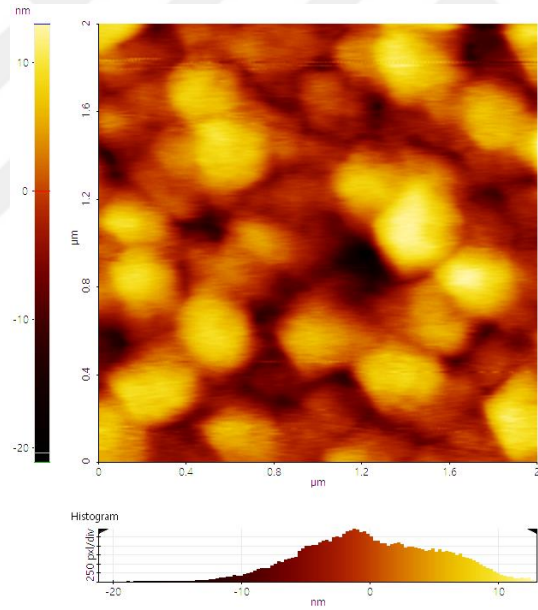
Şekil 4.82 W1 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.83 W2 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.84 W3 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.85 W4 no'lu film AKM görüntüsü

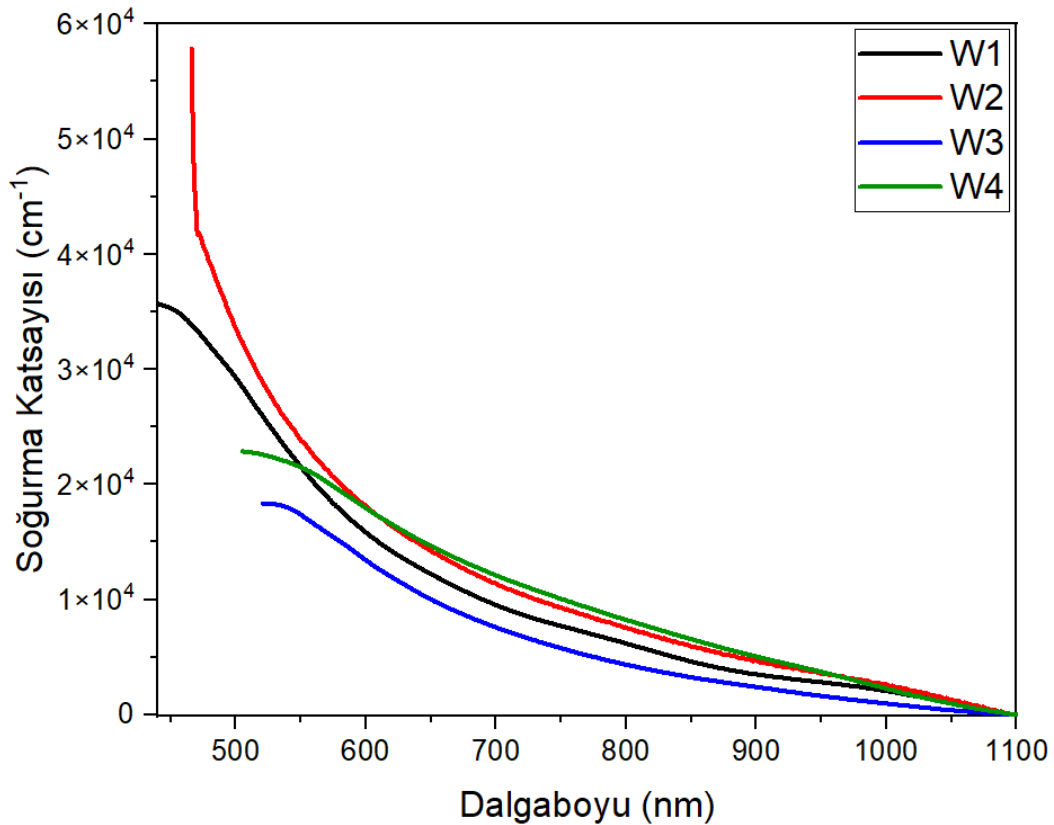
Çizelge 4.42 Tungsten katkılı CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri

Film No	Ra (nm)	Rq (nm)
W1	3,0	3,8
W2	3,5	4,3
W3	7,6	9,9
W4	4,2	5,2

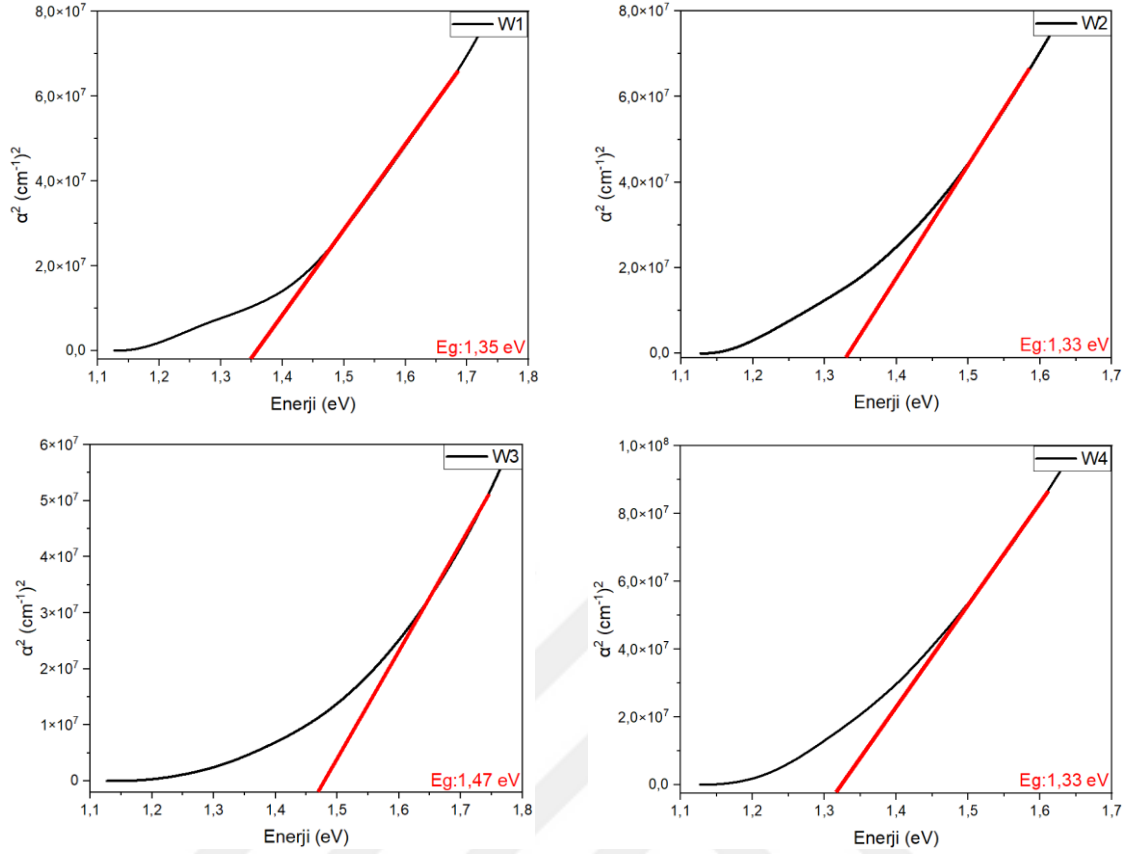
Tungsten katkılı CIGSe filmlerin AKM görüntüleri SEM görüntüleri ile uyumludur. Yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, yüzey pürüzlülüklerinin oldukça düşük olduğu görülebilmektedir. İki katmanlı W1 ve W2 filmlerinin pürüzlülüğü, üç katmanlı W3 ve W4 filmlerine göre daha düşüktür.

4.3.5. Soğurma spektrumları

Tungsten katkılı CIGSe filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.86’da verilmiştir. Soğurma verilerinden enerjiye karşı α^2 grafikleri çizdirilmiş olup Şekil 4.87’de yer almaktadır. Filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri kullanılarak optik bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca görünür bölge içerisinde maksimum duyarlılığın olduğu 550 nm dalga boyunda ve 700 nm dalga boyunda soğurma katsayıları belirlenmiştir. Filmlerin 550 nm ve 700 nm’deki soğurma katsayıları Çizelge 4.43’de verilmiştir.



Şekil 4.86 Tungsten katkılı CIGSe filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.87 Tungsten katkılı CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri

Çizelge 4.43 Tungsten katkılı CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm'deki soğurma katsayıları

Film No	Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)	
	550 nm	700 nm
W1	2,2 x 10 ⁴	0,9 x 10 ⁴
W2	2,4 x 10 ⁴	1,2 x 10 ⁴
W3	1,6 x 10 ⁴	0,8 x 10 ⁴
W4	2,1 x 10 ⁴	1,2 x 10 ⁴

Şekil 4.87'dan görüldüğü üzere W1, W2, W3 ve W4 no'lu filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 1,35 eV, 1,33 eV, 1,47 eV ve 1,33 eV'dur. Soğurma katsayıları ve optik bant aralıkları incelendiğinde ısıtım işlemi ile birlikte soğurma katsayılarının arttığı ve optik bant aralıklarının ise azaldığı görülmektedir.

4.3.6. Özdirenç ölçümleri

Tungsten katkılı CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri, dört nokta uç yöntemi ile alınmış olup sonuçlar Çizelge 4.44’de verilmiştir. En düşük özdirenç değerinin W3 no’lu filmde olduğu görülmektedir. Isıl işlem ile birlikte W4 no’lu filmde özdirenç değerinin büyük ölçüde arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.44 Tungsten katkılı CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları

Film No	Özdirenç ($\Omega.cm$)
W1	2,1
W2	2,8
W3	0,6
W4	16,9

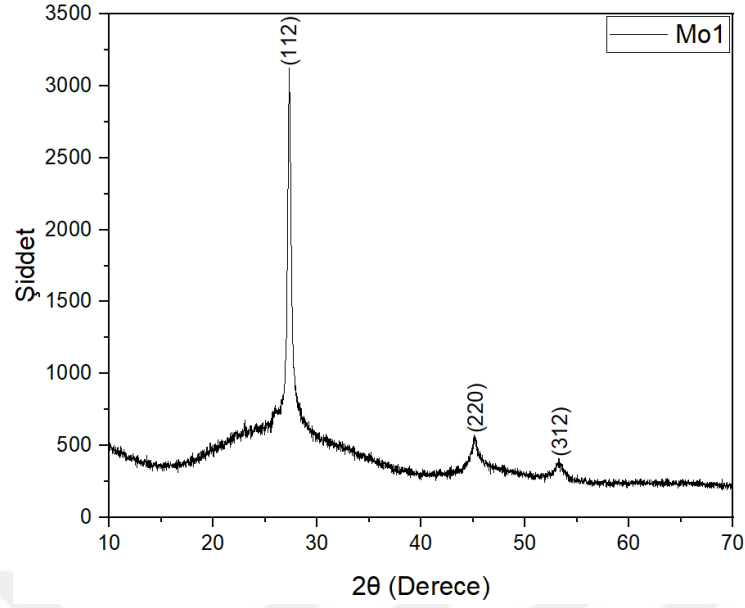
4.3.7. Kalınlık ölçümleri

Tungsten katkılı CIGSe filmlerin kalınlık ölçümleri kapsamında W2 ve W4 no’lu filmlerin W1 ve W3 no’lu filmlerin ısıtılma işlemi uygulanan hali olması nedeniyle sadece W1 ve W3 no’lu filmlerin kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. W1 ve W3 no’lu filmlerin kalınlığı optik profilometre ile sırasıyla 0,677 μm ve 1,645 μm bulunmuştur. W1 ile W2’nin ve W3 ile W4’ün kalınlıkları, üretim parametrelerinin aynı olması nedeniyle eşit kabul edilmektedir.

4.4. Molibden Katkılı CIGSe Soğurucu Tabakalarının Analizleri

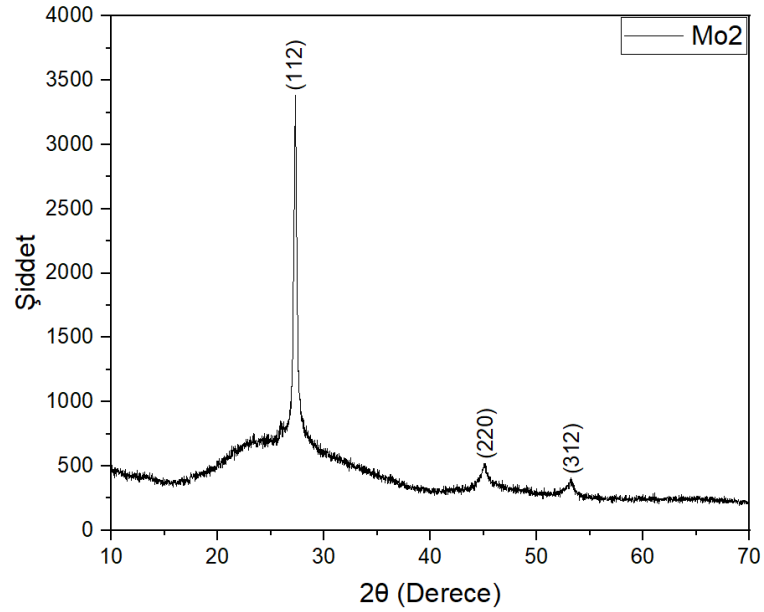
4.4.1. XRD sonuçları

Mo1 no’lu filmin XRD deseni Şekil 4.88’de verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla 27,3°, 45,1° ve 53,3°’dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, 0,42° olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,99’dur. Tane büyüklüğü 20,3 nm olarak hesaplanmıştır.



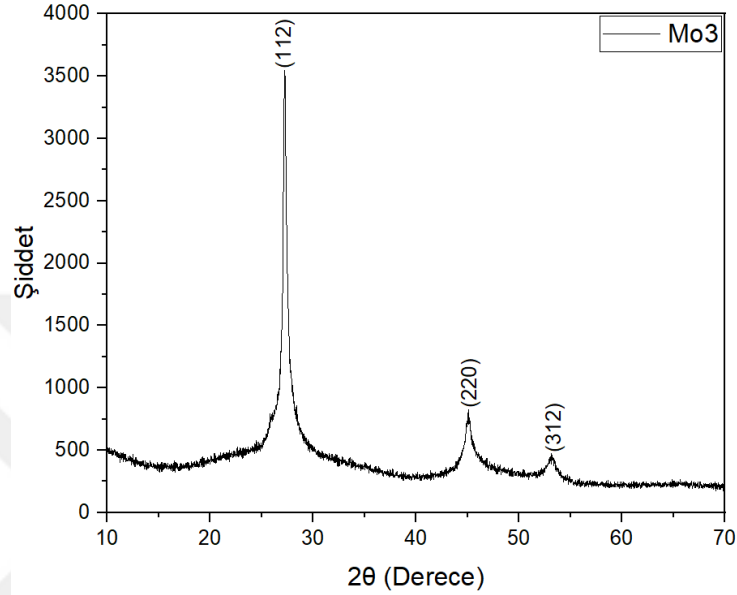
Şekil 4.88 Mo1 no'lu film XRD deseni

Mo2 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.89'da verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,4^\circ$, $45,1^\circ$ ve $53,2^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,38^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 3,57'dir. Tane büyüklüğü 22,5 nm olarak hesaplanmıştır.



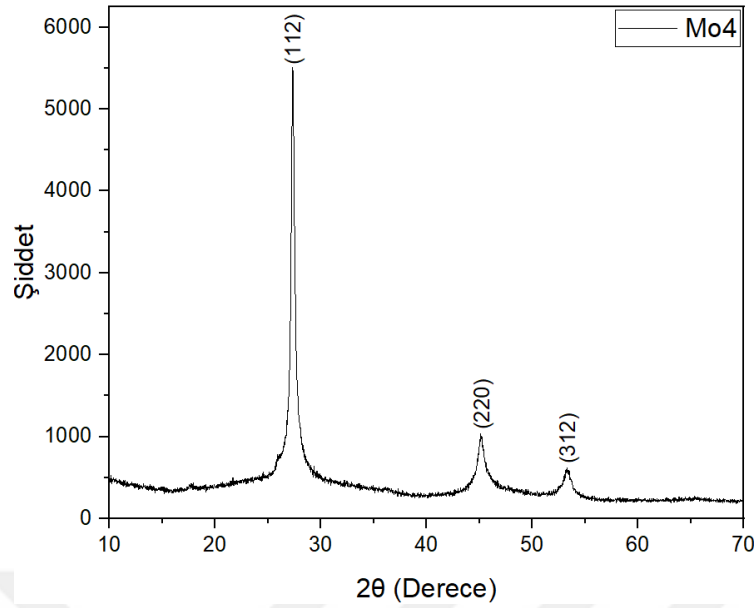
Şekil 4.89 Mo2 no'lu film XRD deseni

Mo3 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.90'da verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,2^\circ$, $45,2^\circ$ ve $53,1^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,48^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 2,30'dur. Tane büyüklüğü 17,8 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.90 Mo3 no'lu film XRD deseni

Mo4 no'lu filmin XRD deseni Şekil 4.91'da verilmiştir. (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri sırasıyla $27,3^\circ$, $45,2^\circ$ ve $53,3^\circ$ 'dir. Ana pik (112) için FWHM değeri, $0,41^\circ$ olarak hesaplanmıştır. (112) ve (220) piklerinin alanları oranı ise 2,36'dır. Tane büyüklüğü 20,8 nm olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.91 Mo4 no'lu film XRD deseni

Molibden katkılı CIGSe filmlerinin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri JCPDS-35-1102 kartı ile birlikte Çizelge 4.45’de verilmiştir. Filmlerin her birinin pik konumları JCPDS verileriyle (35-1102) iyi bir şekilde eşleşmekte olup filmler, (112), (220) ve (312) düzlemlerinin kalkopirit tetragonal kristal yapısını sergilemektedir. Mo katkısı ve Mo2 ve Mo4 no’lu filmlerde uygulanan ısıtma işlemi pik konumlarında önemli bir kaymaya neden olmamıştır. Ayrıca, Mo katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir.

Çizelge 4.45 Molibden katkılı CIGSe filmlerin (112), (220) ve (312) düzlemlerine karşılık gelen 2θ değerleri

Film No	(112)	(220)	(312)
JCPDS-35-1102	26,9°	44,6°	52,9°
Mo1	27,3°	45,1°	53,3°
Mo2	27,4°	45,1°	53,2°
Mo3	27,2°	45,2°	53,1°
Mo4	27,3°	45,2°	53,3°

Filmlerin ana pikleri (112) için FWHM değeri, (112) ve (220) piklerinin altında kalan alanları oranı ve tane büyüklüğü Çizelge 4.46’da verilmiştir. FWHM değerleri incelendiğinde üç film için de iyi bir kristal yapı elde edildiği görülmektedir. FWHM

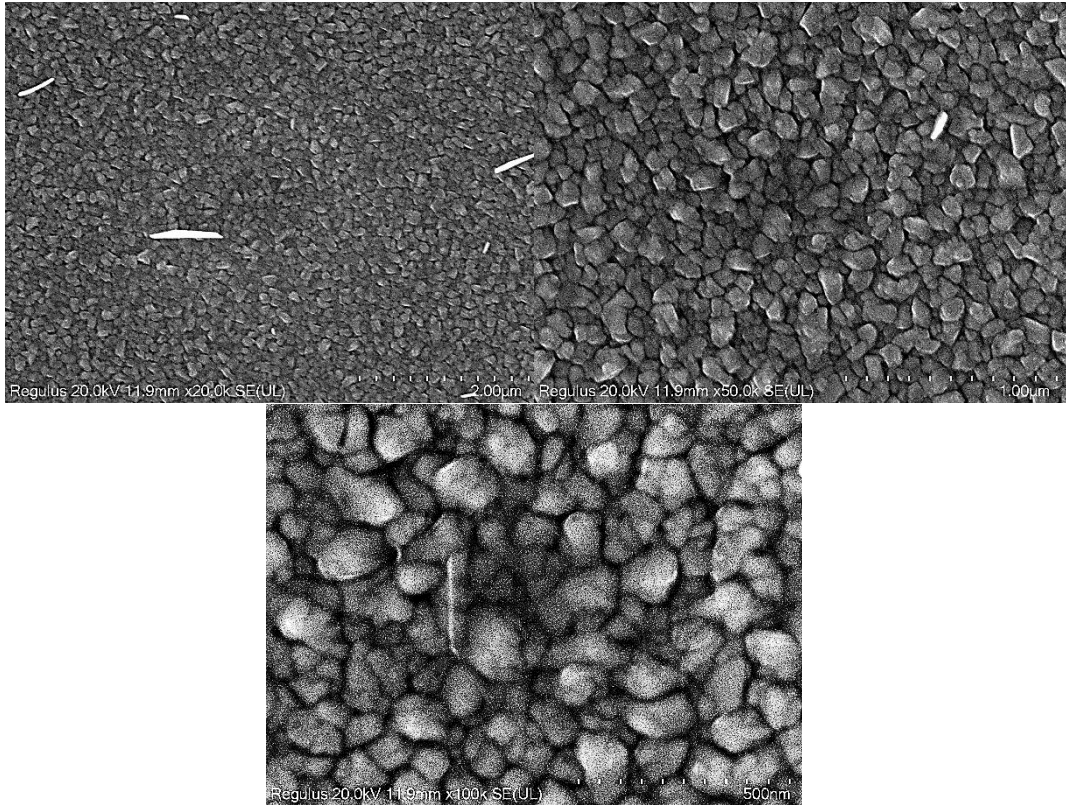
verilerine göre hem iki katmanlı (Mo1 ve Mo2) hem de üç katmanlı (Mo3 ve Mo4) filmlerde ısıtma işlemi ile birlikte kristal yapının iyileştiği söylenebilmektedir.

Çizelge 4.46 Molibden katkılı CIGSe filmleri FWHM değerleri, (112) ve (220) alanları oranı ve tane büyüklüğü

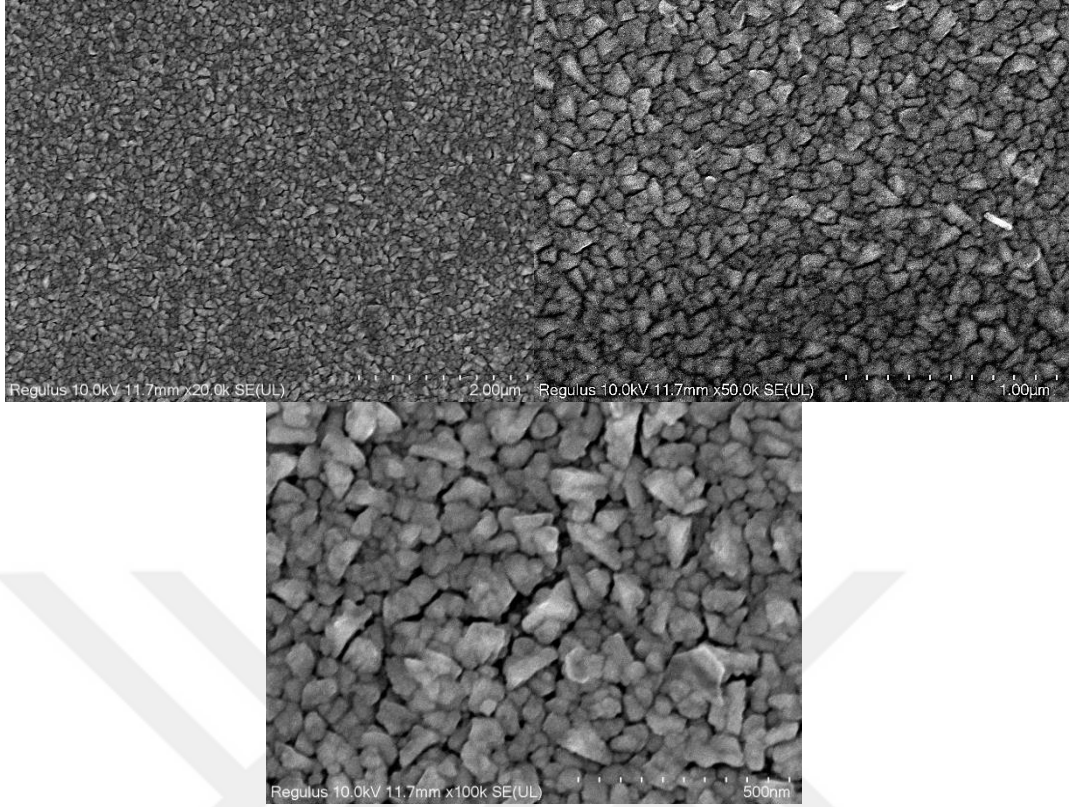
Film No	FWHM (°)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)
Mo1	0,42	3,99	20,3
Mo2	0,38	3,57	22,5
Mo3	0,48	2,30	17,8
Mo4	0,41	2,36	20,8

4.4.2. SEM görüntüleri

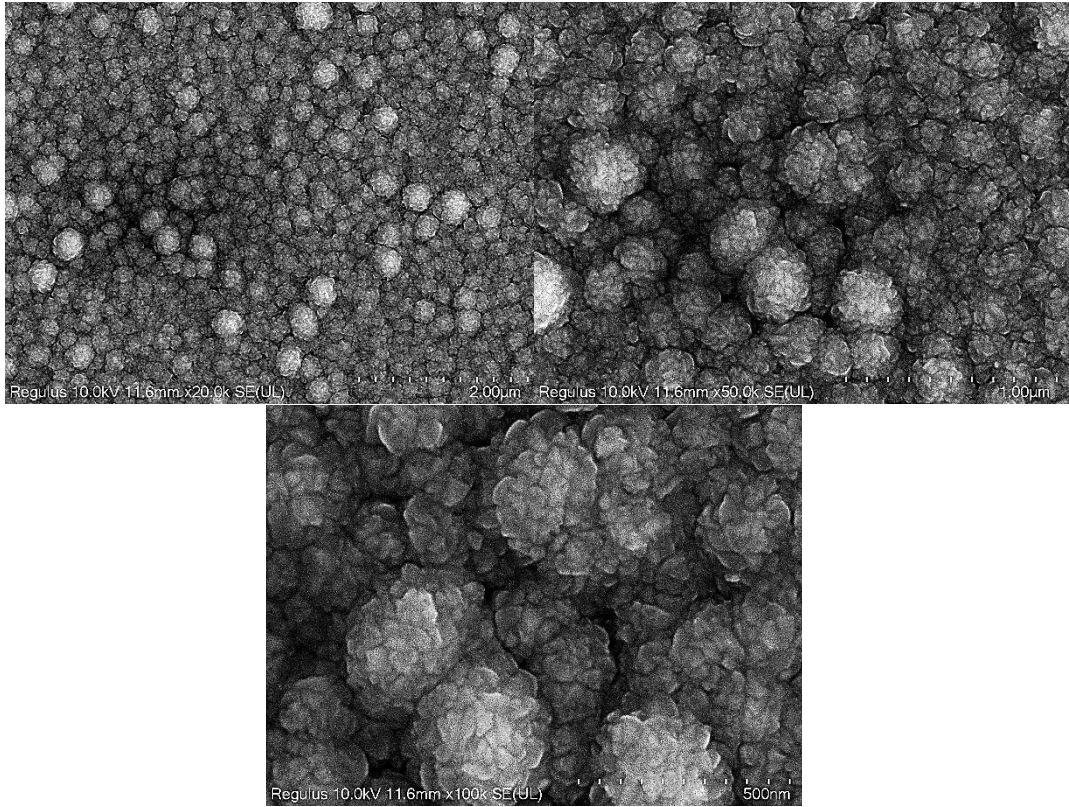
Molibden katkılı CIGSe filmlerin SEM görüntüleri, 10 kV'de 20k, 50k ve 100k yakınlaştırma ile alınmış olup Mo1, Mo2, Mo3 ve Mo4 no'lu filmlerin SEM görüntüleri sırasıyla Şekil 4.92, Şekil 4.93, Şekil 4.94 ve Şekil 4.95'de verilmiştir.



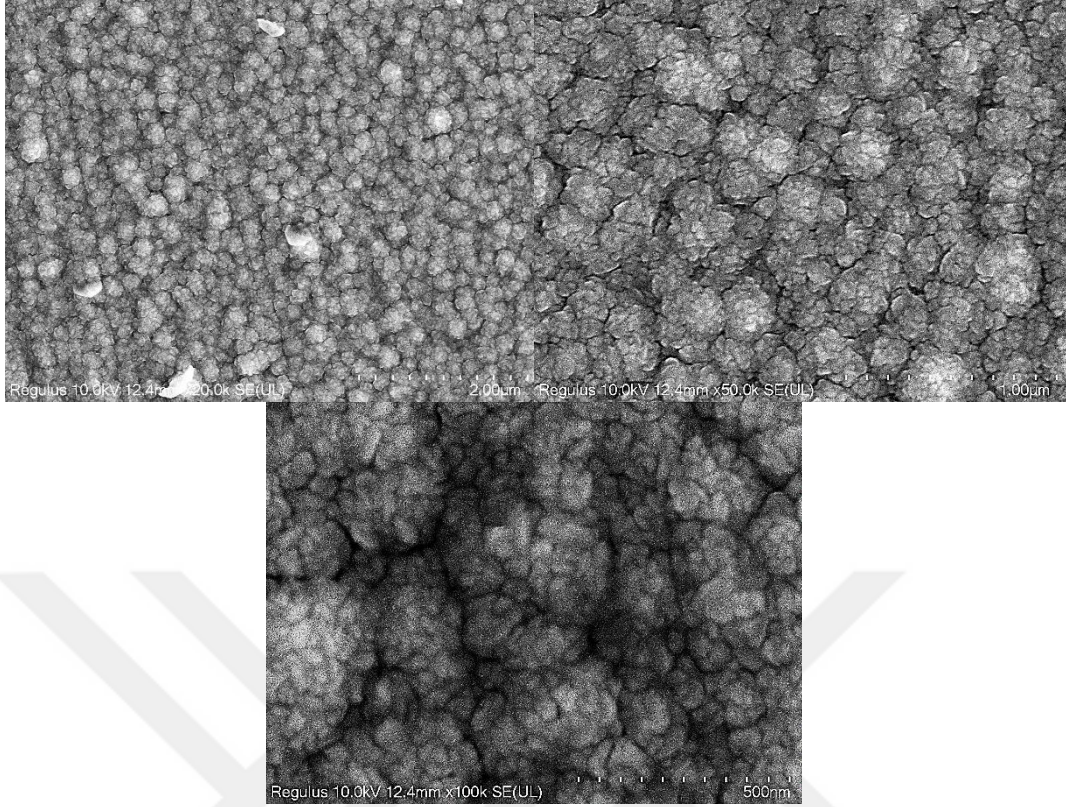
Şekil 4.92 Mo1 no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.93 Mo₂ no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.94 Mo₃ no'lu film SEM görüntüsü



Şekil 4.95 Mo4 no'lu film SEM görüntüsü

Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde dört filmin de yüzeylerinin homojen olduğu görülmektedir. Mo2, Mo1'in Mo4 de Mo3'ün ısıtma işlemi uygulanmış halidir. Bu kapsamda Mo1 ile Mo2 ve Mo3 ile Mo4 kıyaslandığında ısıtma işlemi ile tanecik boyutlarında büyük bir değişikliğin olmadığı görülmektedir. Mo1 ve Mo2, MoSe₂ üst katman olacak şekilde iki katmanlı, Mo3 ve Mo4 de MoSe₂ orta katman olacak şekilde üç katmanlıdır. Bu doğrultuda, üç katmanlı yapıların tanecik boyutlarının iki katmanlı yapılara göre daha büyük olduğu görülebilmektedir.

4.4.3. Element analizleri

Molibden katkılı CIGSe filmlerin element analizleri EDS ile gerçekleştirilmiş olup analiz sonuçları Çizelge 4.47'de verilmiştir. Filmlerin element analizleri sonucunda hesaplanan Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları değerleri ise Çizelge 4.48'de yer almaktadır.

Çizelge 4.47 Molibden katkılı CIGSe filmlerin element analizleri

Film No	Cu (at.%)	In (at.%)	Ga (at.%)	Se (at.%)	Mo (at.%)
Mo1	20,3	16,0	7,3	55,4	0,9
Mo2	19,9	19,6	6,1	52,8	1,7
Mo3	22,6	17,9	4,1	54,0	1,4
Mo4	24,6	19,8	6,7	48,3	0,6

Çizelge 4.48 Molibden katkılı CIGSe filmlerin Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranları

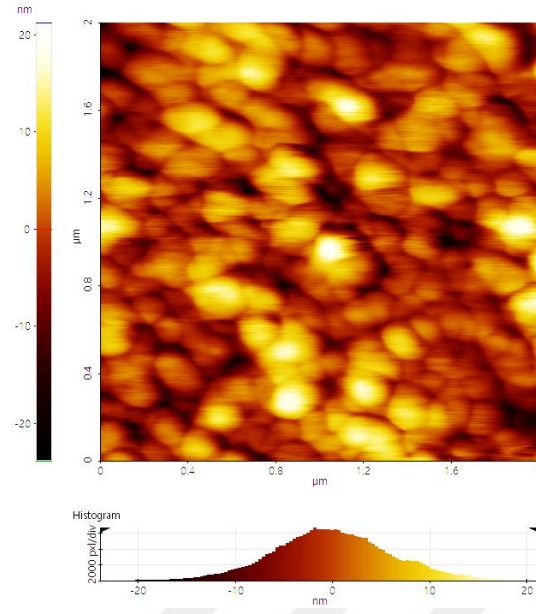
Film No	Ga/In+Ga	Cu/In+Ga
Mo1	0,31	0,87
Mo2	0,24	0,77
Mo3	0,19	1,03
Mo4	0,25	0,93

Mo2, Mo1'in Mo4 de Mo3'ün ısıt işlem uygulanmış halidir. Isıt işlem ile birlikte Se miktarlarında düşüş görülmüştür. İki katmanlı filmlerde (Mo1 ve Mo2) ısıt işlem ile birlikte Mo miktarı artarken Cu ve Se miktarı azalmıştır. Üç katmanlı filmlerde (Mo3 ve Mo4) ise ısıt işlem ile birlikte Cu miktarı artarken Mo ve Se miktarı azalmıştır.

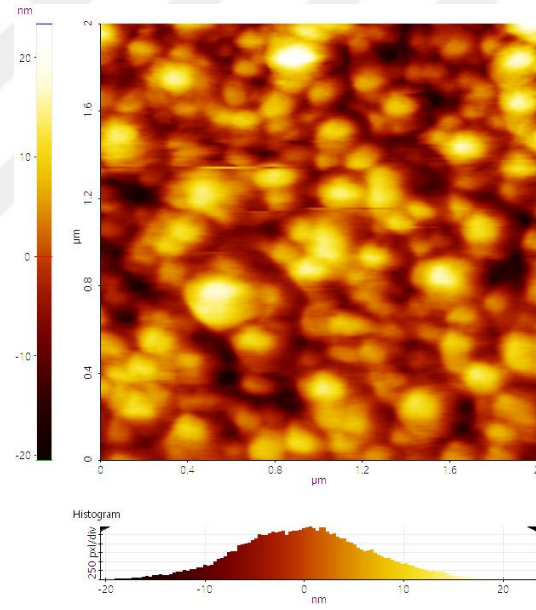
Çizelge 4.48'de verilen kritik element oranları incelendiğinde sadece Mo1 no'lu filmde Ga/In+Ga ve Cu/In+Ga oranlarının istenilen seviyelerde olduğu (Ga/In+Ga: 0,3, Cu/In+Ga: 0,8 – 0,9) görülmektedir.

4.4.4. AKM görüntüleri

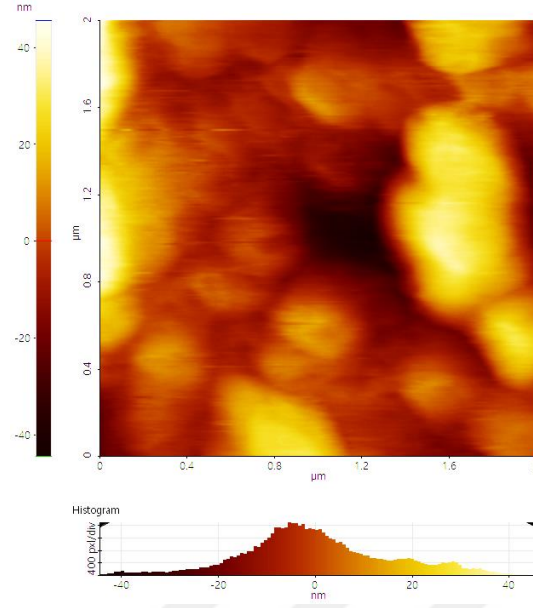
Molibden katkılı CIGSe filmlerin yüzey özellikleri AKM ile incelenmiştir. İki boyutlu AKM görüntüleri Şekil 4.96, Şekil 4.97, Şekil 4.98 ve Şekil 4.99'da verilmiştir. Ayrıca filmlerin "XEI 4.3.4" yazılımı üzerinden elde edilen R_a ve R_q pürüzlülük değerleri Çizelge 4.49'de yer almaktadır.



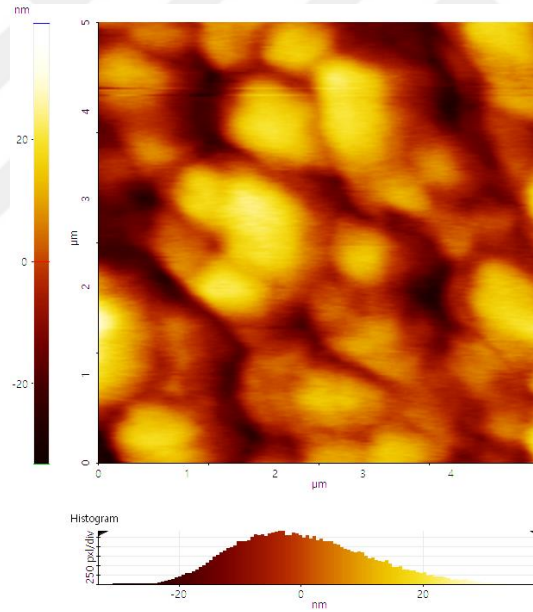
Şekil 4.96 Mo1 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.97 Mo2 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.98 Mo3 no'lu film AKM görüntüsü



Şekil 4.99 Mo4 no'lu film AKM görüntüsü

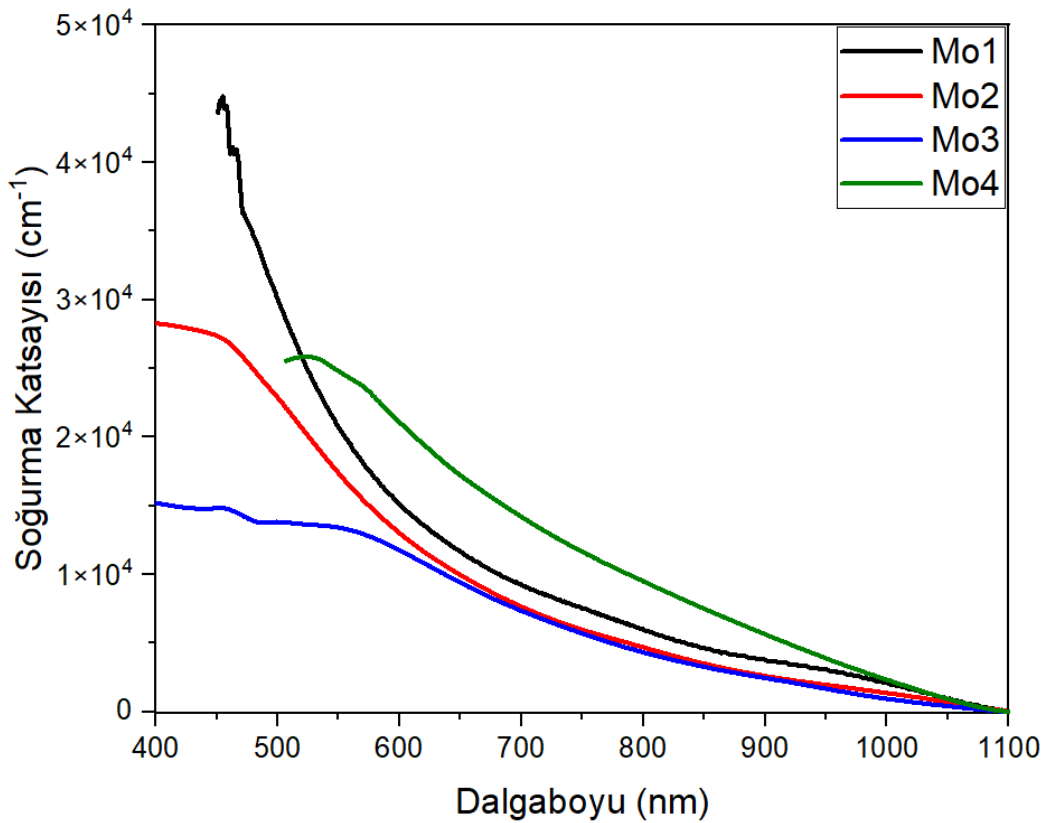
Çizelge 4.49 Molibden katkılı CIGSe filmlerin pürüzlülük verileri

Film No	Ra (nm)	Rq (nm)
Mo1	4,8	6,1
Mo2	5,1	6,4
Mo3	11,6	14,9
Mo4	8,4	10,7

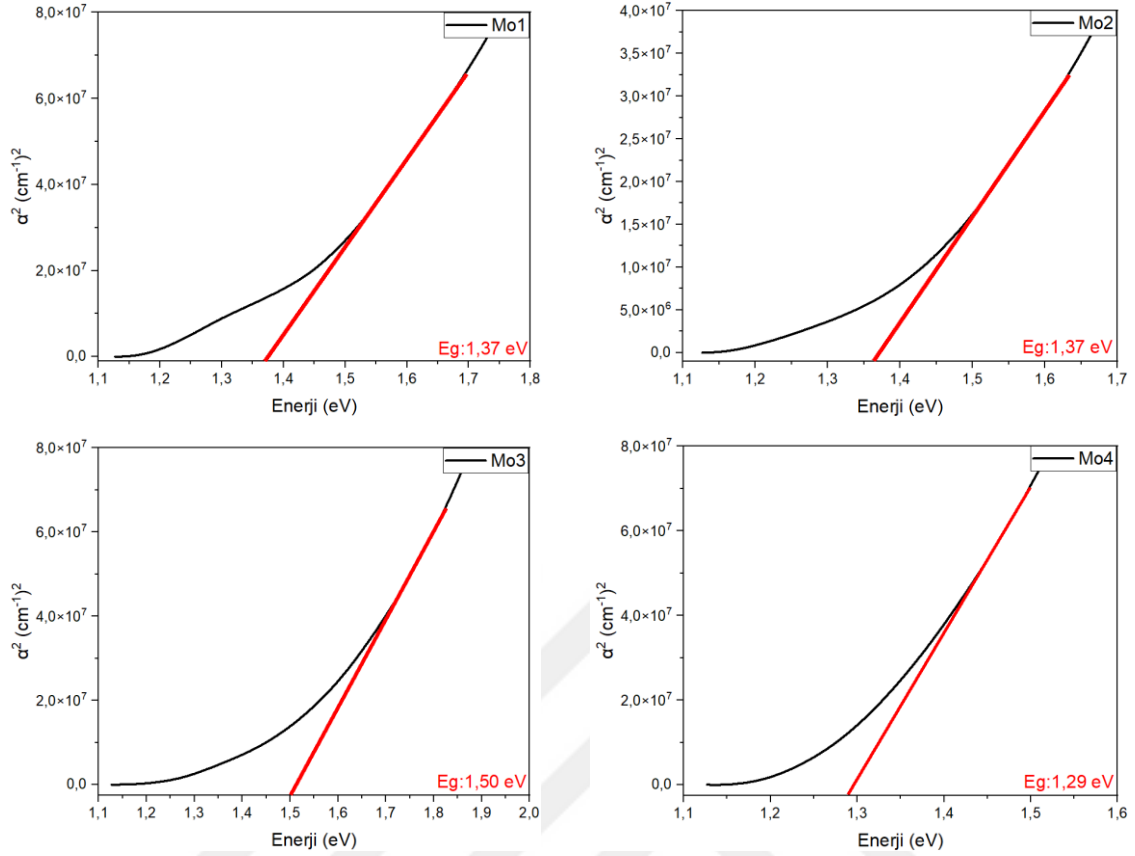
Molibden katkılı CIGSe filmlerin yüzey pürüzlülük değerleri incelendiğinde, yüzey pürüzlülüklerinin oldukça düşük olduğu görülebilmektedir.

4.4.5. Soğurma spektrumları

Molibden katkılı CIGSe filmlerin soğurma spektrumları Şekil 4.100’de verilmiştir. Soğurma verilerinden enerjiye karşı α^2 grafikleri çizdirilmiş olup Şekil 4.101’de yer almaktadır. Filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri kullanılarak optik bant aralıkları belirlenmiştir. Ayrıca görünür bölge içerisinde maksimum duyarlılığın olduğu 550 nm dalga boyunda ve 700 nm dalga boyunda soğurma katsayıları belirlenmiştir. Filmlerin 550 nm ve 700 nm’deki soğurma katsayıları Çizelge 4.50’da verilmiştir.



Şekil 4.100 Molibden katkılı A-CIGSe filmlerin soğurma spektrumları



Şekil 4.101 Molibden katkılı A-CIGSe filmlerin enerjiye karşı α^2 grafikleri

Çizelge 4.50 Molibden katkılı CIGSe filmlerin 550 nm ve 700 nm’deki soğurma katsayıları

Film No	Soğurma Katsayısı (cm^{-1})	
	550 nm	700 nm
Mo1	$2,1 \times 10^4$	$0,9 \times 10^4$
Mo2	$1,7 \times 10^4$	$0,8 \times 10^4$
Mo3	$1,3 \times 10^4$	$0,7 \times 10^4$
Mo4	$2,4 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$

Şekil 4.101’den görüldüğü üzere Mo1, Mo2, Mo3 ve Mo4 no’lu filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 1,37 eV, 1,37 eV, 1,50 eV ve 1,29 eV’dur. Soğurma katsayıları ve optik bant aralıkları incelendiğinde iki katmanlı filmlerde (W1 ve W2) ısıtım işlemi ile birlikte soğurma katsayılarının azaldığı ve optik bant aralıklarının değişmediği, üç katmanlı filmlerde (W3 ve W4) ise soğurma katsayılarının arttığı ve optik bant aralıklarının azaldığı görülmektedir.

4.4.6. Özdirenç ölçümleri

Molibden katkılı CIGSe filmlerin özdirenç ölçümleri, dört nokta uç yöntemi ile alınmış olup sonuçlar Çizelge 4.51’de verilmiştir. En düşük özdirenç değerinin Mo3 no’lu filmde olduğu görülmektedir. Isıl işlem ile birlikte Mo2 ve Mo4 no’lu filmde özdirenç değerinin büyük ölçüde arttığı görülmektedir.

Çizelge 4.51 Molibden katkılı CIGSe filmlerin özdirenç ölçüm sonuçları

Film No	Özdirenç ($\Omega.cm$)
Mo1	1,8
Mo2	5,6
Mo3	0,9
Mo4	12,3

4.4.7. Kalınlık ölçümleri

Molibden katkılı CIGSe filmlerin kalınlık ölçümleri kapsamında Mo2 ve Mo4 no’lu filmlerin Mo1 ve Mo3 no’lu filmlerin ısıtıl işlem uygulanan hali olması nedeniyle sadece Mo1 ve Mo3 no’lu filmlerin kalınlık ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Mo1 ve Mo3 no’lu filmlerin kalınlığı optik profilometre ile sırasıyla 0,769 μm ve 1,493 μm bulunmuştur. Mo1 ile Mo2’nin ve Mo3 ile Mo4’ün kalınlıkları, üretim parametrelerinin aynı olması nedeniyle eşit kabul edilmektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında, RF magnetron saçtırma tekniği ile büyütülen CIGSe filmlerin üretim parametreleri ve katkılama teknikleri konusu araştırılmıştır. Tek adımlı teknik ve farklı katkılama yöntemleri ile CIGSe filmlerin optik bant aralığı, yüzey özellikleri ve özdirenç gibi soğurucu özelliklerini etkileyen önemli özelliklerinin geliştirilmesi üzerine çalışmalar gerçekleştirilmiştir. Bu çalışmalar çerçevesinde, parametrelere ve büyütme yöntemlerine göre gruplandırılan 7 farklı grup CIGSe filmi elde edilmiş ve analizleri yapılmıştır.

Birinci grup CIGSe filmleri, filmlerin 2 mTorr gibi düşük basınç altında büyütüldüğü ve sonrasında bir film haricinde diğer filmlere farklı sıcaklık ve sürelerde ısıtılmasının uygulandığı filmlerdir. Birinci grup ile düşük basıncın filmler üzerinde ne gibi etkileri olduğu ve ısıtılmasının soğurucu özellikleri üzerine olan etkileri araştırılmıştır. Birinci grup CIGSe filmlerinin tez kapsamında elde edilen özellikleri Çizelge 5.1’de verilmiştir.

Çizelge 5.1 Birinci grup CIGSe filmlerinin özellikleri

Film No	Özdirenç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	E_g (eV)	Soğurma Katsayısı (cm^{-1})		FWHM ($^\circ$)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)	Ra (nm)
			550 nm	700 nm				
C1-1	3352,9	1,68	$1,0 \times 10^4$	$0,4 \times 10^4$	11,55	3,85	0,7	1,2
C1-2	59,9	1,15	$2,0 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	0,49	16,43	17,4	12,2
C1-3	42,1	1,21	$2,1 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	0,39	40,12	21,9	10,9
C1-4	87,1	1,21	$1,8 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	0,54	15,56	15,8	22,5
C1-5	65,2	1,14	$1,7 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	0,35	49,84	24,4	15,5
C1-6	79,4	1,18	$1,8 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	0,53	15,77	16,1	12,5
C1-7	34,1	1,21	$1,7 \times 10^4$	$1,1 \times 10^4$	0,35	60,65	24,4	2,4

Yapılan incelemelerin sonucunda, düşük basınçta ısıtılma işlemi olmadan istenilen soğurucu özelliklerinin sağlanamadığı görülmüştür. Isıtılma işlemi uygulanan filmlerde ise Bölüm 4.1.1’den de görüleceği üzere iyi bir kalkopirit tetragonal kristal yapısı elde edilebilmiş ve herhangi bir safsızlık fazı görülmemiştir. Tüm filmlerin kristal yapısı iyi olmasına rağmen filmler arasındaki en iyi kristal yapı, ısıtılma işlemi süresi fark etmeksizin 500 °C’de ısıtılma işlemi uygulandığı filmlerde meydana gelmiştir. Bunun yanı sıra ısıtılma işlemi uygulanmadığı filmde optik bant aralığı yüksek iken ısıtılma işlemi uygulandıktan sonra tüm filmler için optik bant aralıkları düşmüştür. Bölüm 1’de bahsedildiği gibi literatürde en verimli laboratuvar hücreleri yaklaşık olarak %23 olup, bu yaklaşık 1.15 eV’luk bir optik bant aralığına denk gelmektedir. Isıtılma işlemi uygulandığı bu filmlerde optik bant aralığı minimum 1,14 eV, maksimum 1,21 eV elde edilmiştir. Bu değerler, CIGSe filmleri için istenilen (1 – 1,7 eV) aralıkta olup, %23’lük verimin elde edildiği bant aralığı değerine değere yakındır. Ayrıca ısıtılma işlemi sıcaklığının ve süresinin değişmesi optik bant aralığını dikkate değer bir şekilde etkilememiştir. Isıtılma işlemi uygulanmadığı filmde öz direnç değeri çok yüksektir. Isıtılma işlemi sonrasında filmlerin öz direncinde ciddi bir azalış meydana gelmiştir. Isıtılma işlemi sıcaklığının artışı ile öz direnç değeri azalma gözlemlenmiştir. Bu filmler arasından öz direnç ve kristal yapı özellikleri ile C1-7 no’lu film öne çıkmaktadır. Bu çalışma, üretim sırasında toksik bir gaz olan H₂Se’nin kullanılmaması ve ısıtılma işlem parametrelerinin değerlendirilmesi açısından literatüre katkı sağlamaktadır.

İkinci grup CIGSe filmleri, daha yüksek basınçlar altında büyütülen ve sonrasında herhangi bir ısıtılma işlemi uygulamasının olmadığı filmlerdir. Bu gruptaki filmler ile bir ısıtılma işlemi uygulanmaksızın tek adımlı olarak iyi soğurucu özelliklerine sahip filmlerin elde edilmesi amaçlanmıştır. Ayrıca bu grup ile birinci grup filmler birlikte değerlendirilerek büyütme sırasında uygulanan güç ve büyütme basıncı parametreleri araştırılmıştır. İkinci grup CIGSe filmlerinin tez kapsamında elde edilen özellikleri Çizelge 5.2’de verilmiştir.

Çizelge 5.2 İkinci grup CIGSe filmlerinin özellikleri

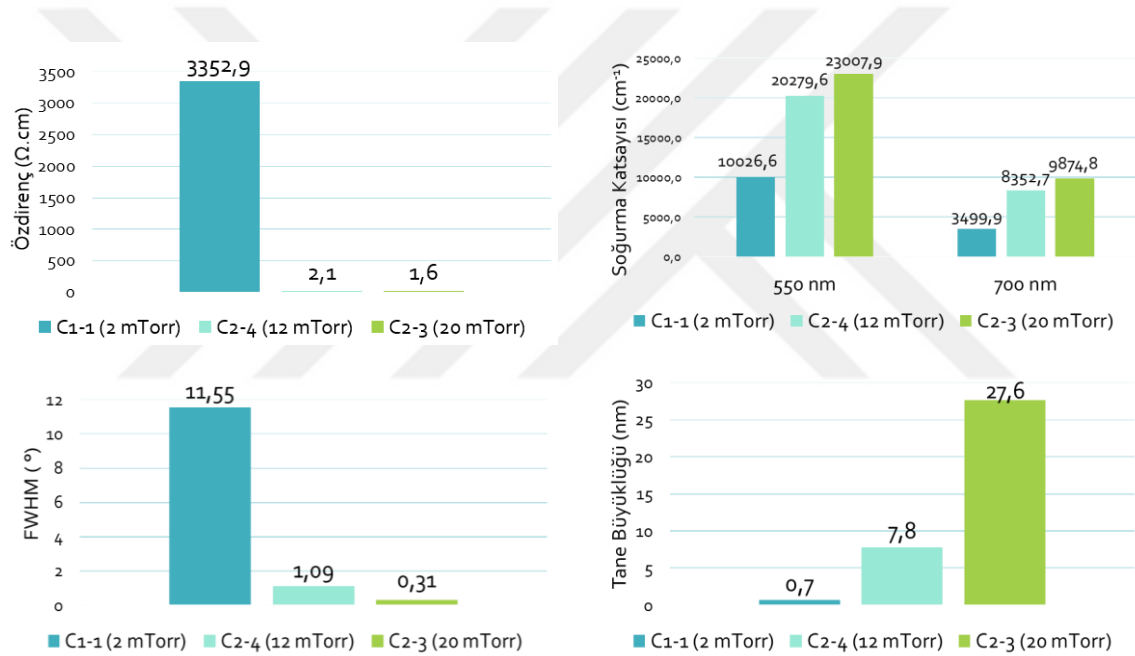
Film No	Özdirenç (Ω.cm)	E _g (eV)	Soğurma Katsayısı (cm ⁻¹)		FWHM (°)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)	Ra (nm)
			550 nm	700 nm				
C2-1	10,6	1,26	2,4 x 10 ⁴	1,1 x 10 ⁴	0,34	3,64	25,1	3,9

Film No	Özdirenç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Eg (eV)	Soğurma Katsayısı (cm^{-1})		FWHM ($^\circ$)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)	Ra (nm)
			550 nm	700 nm				
C2-2	1,6	1,18	$2,2 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	0,40	3,68	21,4	4,5
C2-3	1,6	1,38	$2,3 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	0,31	4,65	27,6	2,6
C2-4	2,1	1,32	$2,0 \times 10^4$	$0,8 \times 10^4$	1,09	3,65	7,8	3,3

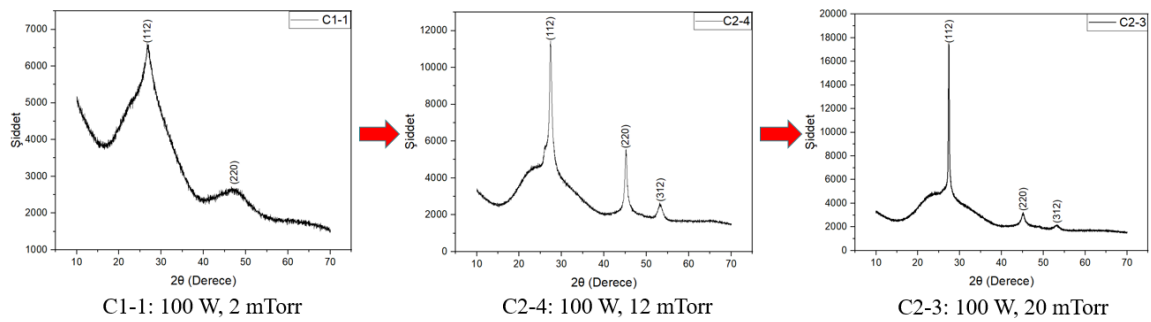
Birinci grup filmlerde istenilen kalkopirit tetragonal kristal yapısı, ısı işlem sonrası oluşmuştur. İkinci grup filmlerde ise bir ısı işlem uygulanmaksızın tek adımlı yöntem ile kalkopirit tetragonal kristal yapı elde edilmiştir. Ayrıca herhangi bir safsızlık fazı görülmemektedir. Filmlerin XRD desenlerinden elde edilen FWHM değerleri yakın olsa da en iyi kristal yapının C2-3 no'lu filmde olduğu söylenebilmektedir. 12 mTorr basınç altında üretilen C2-4 no'lu filmin FWHM değeri diğer filmlere göre oldukça yüksektir. Bu sonuç, basınç düştüğünde kristal yapının kötüleştiğini göstermiştir. Soğurma katsayıları incelendiğinde güç değeri değişiminin çok fazla etkilemediği görülmektedir. Bölüm 1'de bahsedildiği üzere CIGSe güneş pilleri için maksimum teorik verimlilik $\sim 1,35$ eV optik bant aralığı ile $\sim 31\%$ 'dir. İkinci grup CIGSe filmlerinden C2-3 ve C2-4 no'lu filmlerin ise bant aralıkları sırasıyla 1,38 eV ve 1,32 eV'dur. Bu değerler, maksimum teorik verimlilik için verilen değere çok yakındır. İkinci grup CIGSe filmleri ile özdirenç değerleri de iyi seviyelere getirilebilmiştir. En düşük özdirenç değerleri C2-2 ($1,6 \Omega\cdot\text{cm}$) ve C2-3 ($1,6 \Omega\cdot\text{cm}$) no'lu filmlerde elde edilmiştir. 12 mTorr basınç altında büyütülen C2-4 no'lu film haricinde 20 mTorr basınç altında üretilen diğer filmlerin yüzey özellikleri iyi olup, SEM ve AKM görüntülerinden de görüleceği üzere tanecikler arası gözeneklilikler büyük ölçüde ortadan kalkmıştır. C2-2 ve C2-3 no'lu filmler, iyi yüzey özelliklerine sahip olması, özdirenç ve optik bant aralığı değerlerinin istenilen seviyelerde olması nedeniyle ön plana çıkmaktadır. Bu sonuçlardan yola çıkılarak C2-2 ve C2-3 no'lu filmin güneş pilleri için kullanımının uygun olduğu yorumu yapılabilecektir. Sonuç olarak, bu özelliklerin tek adımlı üretim tekniği ile elde edilmiş olması, düşük alttaş sıcaklığının kullanılması ve toksik bir gaz olan H_2Se 'nin kullanılmasına ihtiyaç duyulmaması literatüre katkı sağlamaktadır.

İkinci grup CIGSe filmlerinde, birinci grup CIGSe filmlerinden farklı olarak tek adımlı teknik kullanılmış ve filmler daha düşük kalınlıklarda büyütülmüştür. Tek adımlı

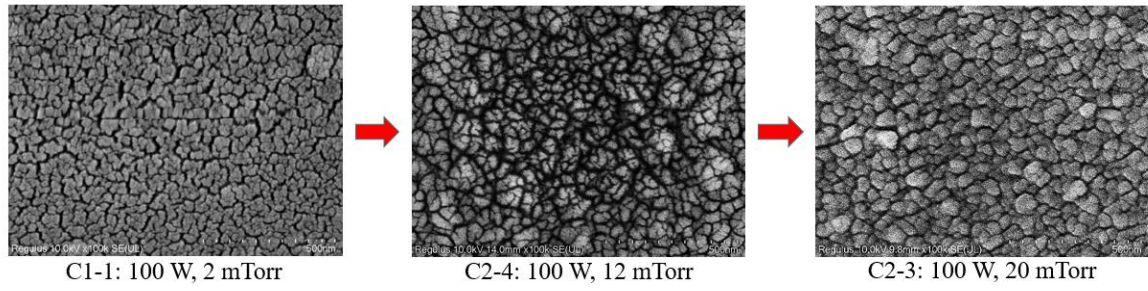
teknik ve düşük kalınlıklar ile birinci grup CIGSe filmlere kıyasla daha iyi yüzey özellikleri ve özdirenç özellikleri elde edilmiştir. Ayrıca bu iki grup film ile birlikte basınç parametresinin film özellikleri üzerine önemi ortaya çıkmıştır. 100 W güç değerinde 2 mTorr (C1-1), 12 mTorr (C2-4) ve 20 mTorr (C2-3) basınç uygulanarak üretilen filmler kıyaslandığında Şekil 5.1’de verilen grafiklerdeki özellik değişimleri ortaya çıkmaktadır. Basınç değeri arttırıldığında (2 mTorr’dan 20 mTorr’a) özdirenç ve FWHM değerleri önemli ölçüde azalmıştır. Soğurma katsayısı ve tane büyüklüğü değerleri ise artış göstermiştir. Ayrıca basınç değerinin artması ile birlikte yüzey (Şekil 5.3) ve kristal yapı (Şekil 5.2) özellikleri dikkate değer bir şekilde iyileşmiştir. Buradan iyi bir soğurucu tabaka elde etmek için yüksek basınç uygulamasının gerekli olduğu anlaşılmıştır.



Şekil 5.1 Basınç değerinin özellikler üzerine etkisi



Şekil 5.2 Basınç değerinin kristal yapı üzerine etkisi



Şekil 5.3 Basınç değerinin yüzey özellikleri üzerine etkisi

İlk iki grup CIGSe filmleri ile yapılan çalışmaların ardından diğer üç grupta soğurma ve öz direnç özelliklerini geliştirmek amacıyla Ag katkılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Bu katkılama çalışmaları çerçevesinde tek adımlı ve iki adımlı olmak üzere 2 farklı üretim yöntemi çalışılmış ve 9 adet film elde edilmiştir. Ag katkılı filmlerin tez kapsamında elde edilen özellikleri Çizelge 5.3’de verilmiştir.

Çizelge 5.3 Gümüş katkılı CIGSe filmlerinin özellikleri

Film No	Özdirenç ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Eg (eV)	Soğurma Katsayısı (cm^{-1})		FWHM ($^\circ$)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)	Ra (nm)
			550 nm	700 nm				
A1-1	0,5	1,30	$6,1 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$	1,18	3,75	7,24	8,6
A1-2	0,4	1,33	$7,3 \times 10^4$	$3,1 \times 10^4$	0,58	3,10	14,7	290
A1-3	0,2	1,29	$0,4 \times 10^4$	$0,3 \times 10^4$	-	4,16	-	187
A2-1	25,6	1,16	$1,2 \times 10^4$	$0,5 \times 10^4$	1,04	4,42	8,2	3,9
A2-2	29,1	1,18	$1,2 \times 10^4$	$0,6 \times 10^4$	1,36	4,98	6,3	13,7
A2-3	44,9	1,18	$1,1 \times 10^4$	$0,4 \times 10^4$	0,98	8,50	8,7	1,7
A3-1	12,2	1,40	$2,8 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	0,32	1,82	26,7	1,8
A3-2	24,2	1,32	$2,4 \times 10^4$	$1,3 \times 10^4$	0,31	2,55	27,6	1,9
A3-3	16,5	1,22	$3,1 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	0,29	3,44	29,5	2,1

A1-CIGSe filmleri, eş saçırma tekniği ile büyütülmüştür. Bu kapsamda Ag büyütülmesi için 3 farklı güç değeri kullanılmıştır. Üç filmde de yüksek Ag miktarları elde edilmiştir. Filmlerde A1-1 no’lu film haricinde Ag fazlalığı nedeniyle Ag, Cu yerine yerleşememiş ve istenilen kristal yapı elde edilememiştir. A1-1 no’lu filmde ise çok küçük

Ag piki olsa da kalkopirit tetragonal kristal yapı elde edilebilmiştir. Ag fazlalığı A1-2 ve A1-3 no'lu filmlerde XRD desenlerinde yüksek Ag piklerinin görülmesine yol açmıştır. Filmlerde Ag miktarının yüksek olması nedeniyle Cu miktarı çok düşük kalmıştır. Bu durum Ga ve Se miktarlarını da etkilemiş ve istenilen seviyelerden düşük kalmasına neden olmuştur. Ayrıca SEM görüntülerinden görüldüğü üzere A1-1 no'lu film haricinde film yüzeylerinde kümelenmeler oluşmuş ve bu kümelenmeler yüksek pürüzlülüğü meydana getirmiştir. Her üç filmde de düşük özdirenç değerleri elde edilebilmiştir. Filmlerin optik bant aralıkları, maksimum teorik verimliliğin elde edildiği 1,35 V değerine oldukça yakındır. Ayrıca A1-1 ve A1-2 no'lu filmler yüksek soğurma katsayısına sahiptir. A1-3 no'lu filmde ise istenilen kristal yapı oluşturulamadığı için soğurma katsayısı çok düşük seviyede kalmıştır. Sonuç olarak A1-CIGSe filmlerinden özellikleri ile A1-1 no'lu film öne çıkmaktadır. A1-1 no'lu film, yüzey, özdirenç ve soğurma özelliklerinin iyi seviyede olması nedeniyle soğurucu tabakalarda kullanımı değerlendirilebilecektir.

A2-CIGSe filmleri, Ag ara katman olacak şekilde 3 katmanlı yapıda büyütülmüştür. Bu yöntemde bir parametre olarak güç değerinin yerine 10 sn, 30 sn ve 60 sn olacak şekilde Ag büyütme süresi değiştirilmiştir. Büyütme sonrasında Ag'nin difüze olabilmesi için ısıtım işlemi uygulanmıştır. Filmlerin her birinde kalkopirit tetragonal kristal yapısı oluşmuştur. Ayrıca, Ag katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir. XRD desenlerine göre en iyi kristal yapının A2-3 no'lu filmde elde edildiği görülmüştür. A1-CIGSe filmlerdeki yüksek Ag miktarı bu yöntem ile daha düşük seviyelere düşürülmüştür. Ag'nin büyütme süresi 10 sn'den 60 sn'ye arttırıldığında Ag miktarının ve buna bağlı olarak Ag/Ag+Cu oranının da arttığı görülmektedir. Ayrıca filmlerin yüzey pürüzlülükleri düşük seviyede olup birinci grupta A1-1 no'lu film haricinde karşılaşılan yüksek pürüzlülük sorunu bu filmlerde görülmemiştir. A1-CIGSe ve A3-CIGSe filmlerinde özellikle özdirenç ve soğurma özellikleri nedeniyle öne çıkan filmler mevcuttur. Fakat A2-CIGSe filmlerinde olumsuz sonuçlar elde edilmemiş olsa da diğer filmlere göre öne çıkan bir film olmamıştır. Bu nedenle A2-CIGSe filmlerinin üretimi için kullanılan üretim tekniği önerilmemektedir.

A3-CIGSe filmleri, Ag üst katman olacak şekilde 2 katmanlı yapıda büyütülmüştür. Bu yöntemde, ikinci grup A-CIGSe filmlerinde olduğu gibi güç değerinin yerine 10 sn, 30 sn ve 60 sn olacak şekilde Ag büyütme süresi değiştirilmiştir. Büyütme sonrasında Ag'nin

difüze olabilmesi için ısıtıl işlem uygulanmıştır. Filmlerin her birinde kalkopirit tetragonal kristal yapısı oluşmuştur. Ayrıca, Ag katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir. XRD desenlerine göre A3-CIGSe filmleri için kullanılan Ag katkılama yöntemi ile A2-CIGSe filmlerinde kullanılan yöntemle kıyasla daha iyi kristal yapı elde edildiği anlaşılmıştır. Filmlerin SEM görüntüleri incelendiğinde Ag katkısı ile birlikte tanecikler arasındaki gözenekliliğin büyük ölçüde ortadan kalktığı görülebilmektedir. Üç filmin tanecik boyutları arasında büyük bir fark görülmemektedir. Ag katkılama süresinin değişmesi tanecik boyutunu etkilememiştir. A2-CIGSe filmlerinde olduğu gibi bu teknikle de Ag miktarı daha düşük seviyelerde elde edilebilmiştir. Ag'nin büyütme süresi 10 sn'den 60 sn'ye arttırıldığında Ag miktarının ve buna bağlı olarak Ag/Ag+Cu oranının da arttığı görülmektedir. İkinci grup A-CIGSe filmlerinde olduğu gibi bu gruptaki filmlerinde yüzey pürüzlülükleri düşüktür. Filmlerin optik bant aralıkları sırasıyla 1,40 eV, 1,32 eV ve 1,22 eV'dur. Bu kapsamda maksimum teorik verimliliğin elde edildiği 1,35 V değerine yakın optik bant aralığı değerleri A3-1 ve A3-2 no'lu filmler için elde edilebilmiştir. Filmlerin özdirenç değerleri, ikinci grup CIGSe filmleri ve A1-CIGS filmleri kadar düşük elde edilememiştir. Fakat değerler kabul edilebilir seviyededir. Ayrıca yüksek soğurma katsayıları elde edilebilmiştir. Sonuç olarak, kristal yapı ve soğurma özellikleri ile A3-1 ve A3-3 no'lu filmler bu filmler arasından öne çıkmaktadır. A2-CIGSe filmleri için kullanılan 3 katmanlı üretim tekniğinin aksine bu filmler için kullanılan 2 katmanlı üretim tekniği önerilebilmektedir. Üç grup halinde üretilen Ag katkılı filmler değerlendirildiğinde Ag katkılama için farklı yöntemlerin çalışılması ve iyi seviyede soğurma ve özdirenç özelliklerinin sağlanabilmesi açısından literatüre katkı sağlanmaktadır.

Katkılama çalışmaları kapsamında Tungsten katkılama çalışmaları gerçekleştirilmiştir. Katkılama için WSe₂'nin üst katman olduğu iki katmanlı ve ara katman olduğu üç katmanlı üretim teknikleri kullanılmıştır. W1 ve W3 no'lu filmlerde üretim sonrası ek ısıtıl işlem bulunmazken W2 ve W4 no'lu filmlere ısıtıl işlem uygulanmıştır. W katkılı filmlerin tez kapsamında elde edilen özellikleri Çizelge 5.4'de verilmiştir.

Çizelge 5.4 Tungsten katkılı CIGSe filmlerinin özellikleri

Film No	Özdirenç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Eg (eV)	Soğurma Katsayısı (cm^{-1})		FWHM ($^\circ$)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)	Ra (nm)
			550 nm	700 nm				
W1	2,1	1,35	$2,2 \times 10^4$	$0,9 \times 10^4$	0,49	4,38	17,4	3,0
W2	2,8	1,33	$2,4 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	0,35	3,37	24,4	3,5
W3	0,6	1,47	$1,6 \times 10^4$	$0,8 \times 10^4$	0,49	2,58	17,4	7,6
W4	16,9	1,33	$2,1 \times 10^4$	$1,2 \times 10^4$	0,43	2,73	19,9	4,2

Tungsten katkılama çalışmalarında amaç filmlerin özdirencinin düşürülerek iletkenliğinin artırılmasıdır. Özdirenç düşürülürken aynı zamanda diğer özelliklerin de kötüleşmemesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda W3 filminde kullanılan üretim tekniği ile özdirenç azaltılabilmektedir. Aynı zamanda W katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir. SEM görüntülerinden görüleceği üzere taneler yüzeye homojen olarak dağılmıştır. Aynı zamanda yüzey pürüzlülüğü çok düşük seviyededir. Buradan iyi bir yüzey özelliğinin de elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Sonuç olarak W3 filminde CIGSe yapısı elde edilirken aynı zamanda özdirenç düşürülebilmektedir. W1 ve W2 no'lu filmlerinde özdirenç değeri diğer gruplardaki filmler ile kıyaslandığında düşüktür. Fakat W3 no'lu filmin seviyesinde değildir. Tungsten katkılama amacı kapsamında bu gruptaki 4 filmden özdirenç özelliği sayesinde W3 no'lu film öne çıkmaktadır.

Molibden katkılama çalışmaları, Tungsten katkılama çalışmalarına benzer şekilde gerçekleştirilmiştir. Katkılama için MoSe_2 'nin üst katman olduğu iki katmanlı ve ara katman olduğu üç katmanlı üretim teknikleri kullanılmıştır. Mo1 ve Mo3 no'lu filmlerde üretim sonrası ek ısıtım işlemi bulunmazken Mo2 ve Mo4 no'lu filmlere ısıtım işlemi uygulanmıştır. Mo katkılı filmlerin tez kapsamında elde edilen özellikleri Çizelge 5.5'de verilmiştir.

Çizelge 5.5 Molibden katkılı CIGSe filmlerinin özellikleri

Film No	Özdirenç ($\Omega\cdot\text{cm}$)	Eg (eV)	Soğurma Katsayısı (cm^{-1})		FWHM ($^\circ$)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)	Ra (nm)
			550 nm	700 nm				
Mo1	1,8	1,37	$2,1 \times 10^4$	$0,9 \times 10^4$	0,42	3,99	20,3	4,8
Mo2	5,6	1,37	$1,7 \times 10^4$	$0,8 \times 10^4$	0,38	3,57	22,5	5,1
Mo3	0,9	1,50	$1,3 \times 10^4$	$0,7 \times 10^4$	0,48	2,30	17,8	11,6
Mo4	12,3	1,29	$2,4 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	0,41	2,36	20,8	8,4

Molibden katkılama çalışmalarında da W katkılama çalışmalarında olduğu gibi amaç filmlerin özdirencinin düşürülerek iletkenliğinin artırılmasıdır. Özdirenç düşürülürken aynı zamanda diğer özelliklerin de kötüleşmemesi hedeflenmiştir. Bu kapsamda Mo3 filminde kullanılan üretim tekniği ile özdirenç azaltılabilmektedir. Aynı zamanda Mo katkısı safsızlık fazlarının ortaya çıkmasına neden olmamış ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir. SEM görüntülerinden görüleceği üzere taneler yüzeye homojen olarak dağılmıştır. Aynı zamanda yüzey pürüzlülüğü çok düşük seviyededir. Buradan iyi bir yüzey özelliğinin de elde edilebildiği anlaşılmaktadır. Sonuç olarak Mo3 filminde CIGSe yapısı elde edilirken aynı zamanda özdirenç düşürülebilmektedir. Mo1 no'lu filmin de özdirenç değeri diğer gruplardaki filmler ile kıyaslandığında düşüktür. Fakat Mo3 no'lu filmin seviyesinde değildir. Molibden katkılama amacı kapsamında bu gruptaki 4 filmten özdirenç özelliği sayesinde Mo3 no'lu film öne çıkmaktadır.

Hem Tungsten hem de Molibden katkılama çalışmalarında amaç aynıdır. Her iki katkılama da üç katmanlı ve ısıtılma işleminin uygulanmadığı üretim tekniği öne çıkmıştır. Her ikisinde de iki katmanlı ve üç katmanlı üretim tekniğinde ısıtılma işlemi ile birlikte özdirenç değerleri artmıştır. Sonuç olarak bu çalışmalarda benzer sonuçlar elde edilmiştir.

Tez kapsamında elde edilen farklı gruplardan öne çıkan filmlerin özellikleri bir arada olacak şekilde Çizelge 5.6'da verilmiştir. C2-3 no'lu film, tek adımlı üretim tekniği ile büyütülmesi ve H_2Se gibi toksik bir gazın üretimden kaldırılması açısından önemlidir. A1-1 filmi, soğurma ve özdirenç özellikleri bakımından tezin en iyi özelliklere sahip filmidir. Saf kalkopirit fazı elde edilmese de bir soğurucu tabaka olarak önemli bir malzemedir. A3-1 ve

A3-3 no'lu filmlerde üretim tekniği ön plana çıkmaktadır. Kullanılan 2 katmanlı yöntem ile Ag yapıya CIGSe kristal yapısını bozmadan katkılanabilmiş ve saf kalkopirit fazı elde edilebilmiştir. Soğurucu özellikleri bakımından da iyi özelliklere sahip filmlerdir. W3 ve Mo3 no'lu filmlerin soğurma özellikleri diğer filmler kadar iyi olmasa da saf CIGSe yapısının korunarak öz direnç değerlerinin azaltılabilmesi ve şimdiye kadar literatürde bu amaç ile hiç çalışılmamış olması nedeniyle önemli filmlerdir. Bu filmler, güneş pillerinde soğurucu olarak kullanılmak üzere önerilebilmektedir.

Çizelge 5.6 Filmlerin analiz sonuçları özet tablosu

Film No	Özdirenç ($\Omega.cm$)	Eg (eV)	Soğurma Katsayısı (cm^{-1})		FWHM ($^{\circ}$)	(112)/(220)	Tane Büyüklüğü (nm)	Ra (nm)
			550 nm	700 nm				
C2-3	1,6	1,38	$2,3 \times 10^4$	$1,0 \times 10^4$	0,31	4,65	27,6	2,6
A1-1	0,5	1,30	$6,1 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$	1,18	3,75	7,24	8,6
A3-1	12,2	1,40	$2,8 \times 10^4$	$1,4 \times 10^4$	0,32	1,82	26,7	1,8
A3-3	16,5	1,22	$3,1 \times 10^4$	$1,7 \times 10^4$	0,29	3,44	29,5	2,1
W3	0,6	1,47	$1,6 \times 10^4$	$0,8 \times 10^4$	0,49	2,58	17,4	7,6
Mo3	0,9	1,50	$1,3 \times 10^4$	$0,7 \times 10^4$	0,48	2,30	17,8	11,6

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Abrahams, S., & Bernstein, J. (1974). *Piezoelectric Nonlinear Optic CuGaS₂ and CuInS₂ Crystal Structure: Sublattice Distortion in A^IB^{III}C^{IV} 2 and A^{II}B^{IV}C^V 2 Type Chalcopyrites*. The Journal of Chemical Physics, 61, 1140-1146.
- Bhattacharya, R., Wiesner, H., Berens, T., Matson, R., Keane, J., Ramanathan, K., Swartzlander, A., Mason, A., & Noufi, R. (1997). *12.3% Efficient CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Based Device from Electrodeposited Precursor*. Journal of The Electrochemical Society, 144, 1376-1379.
- Birkholz, M. (2006). *Principles of X-Ray Diffraction, Thin Film Analysis by X-Ray Scattering* içinde. Wiley-VCH.
- Bodnar, I. V., Viktorov, I. A., & Sergeev-Nekrasov, S. L. (1998). *Cu_{1-x}Ag_xInSe₂ Solid Solutions*. Crystal Research & Technology, 33, 885-890.
- Boyle, J. (2014). *Characterization of The (Ag,Cu)(In,Ga)Se₂ Thin Film Alloy System For Solar Cells* [Doktora Tezi, The University of Delaware]. ProQuest LLC.
- Businesswire. (2024). *Stion Demonstrates 23.2% Efficiency Thin Film With “Simply Better TM” Tandem Technology*. Erişim: <https://www.businesswire.com/news/home/20140227006363/en/Stion-Demonstrates-23.2-Efficiency-Thin-Film-With-%E2%80%9CSimply-BetterTM%E2%80%9D-Tandem-Technology>, Erişim Tarihi: 31.05.2024.
- Chaisitsak, S., Yamada, A., & Konagai, M. (2002). *Preferred Orientation Control of Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ (x≈0.28) Thin Films and Its Influence on Solar Cell Characteristics*. Japanese Journal of Applied Physics, 41, 507.
- Chen, S., Gong, X. G., & Wei, S.H. (2007). *Band-Structure Anomalies Of The Chalcopyrite Semiconductors CuGaX₂ Versus AgGaX₂ (X=S and Se) and Their Alloys*. Physical Review B, 75, 205209.
- Chirilă, A., Buecheler, S., Pianezzi, F., Bloesch, P., Gretener, C., Uhl, A., Fella, C., Kranz, L., Perrenoud, J., Seyrling, S., Verma, R., Nishiwaki, S., Romanyuk, Y. E., Bilger, G., & Tiwari, A. N. (2011). *Highly Efficient Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Grown On Flexible Polymer Films*. Nature Materials, 10, 857-861.
- Chirilă, A., Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., Kranz, L., Keller, D., Gretener, C., Hagendorfer, H., Jaeger, D., Erni, R., Nishiwaki, S., Buecheler, S., & Tiwari, A. N. (2013). *Potassium-Induced Surface Modification of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films for High-Efficiency Solar Cells*. Nature Materials, 12, 1107-1111.
- Contreras, M. A., Mansfield, L. M., Egaas, B., Li, J., Romero, M., Noufi, R., Rudiger-Voigt, E., & Mannstadt, W. (2012). *Wide Bandgap Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells with Improved Energy Conversion Efficiency*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20, 843-850.
- Cullity, B., & Stock, S. (2001). *Diffraction Measurements, Elements of X-Ray Diffraction: Third Edition* içinde. Prentice Hall.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Cullity, B., & Stock, S. (2001). *Properties of X-Rays, Elements of X-Ray Diffraction: Third Edition* içinde. Prentice Hall.
- Dhere, N. (2006). *Present Status and Future Prospects of CIGSS Thin Film Solar Cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 90, 2187-2190.
- Dimmler, B., Grunwald, F., Schmid, D., & Schock, H. (1991). *Analysis of UHV Prepared CIS Films with Surface and Bulk Sensitive Methods*. 22nd IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 1088-1093.
- Dirnstorfer, I., Wagner, M., Hofmann, D.M., Lampert, M., Karg, F., & Meyer, B. (1998). *Physical Characterization of CuIn(Ga)Se₂ Thin Films*. Physica Status Solidi A, 163-175.
- Fraunhofer Institute. (2024). *Photovoltaics Report*. Erişim: <https://www.ise.fraunhofer.de/content/dam/ise/de/documents/publications/studies/P hotovoltaics-Report.pdf>, Erişim Tarihi: 31.05.2024.
- Garbato, L., Ledda, F., & Rucci, A. (1987). *Structural Distortions and Polymorphic Behaviour in ABC₂ and AB₂C₄ Tetrahedral Compound*. Progress in Crystal Growth and Characterization, 15(1), 1-41.
- Gao, L., Xue, Y.Y., Chen, F., Xiong, Q., Meng, R. L., Ramirez, D., Chu, C.W., Eggert, J. H., Mao H. K. (1994). *Superconductivity up to 164 in HgBa₂Ca_{m-1}Cu_mO_{2m+2-δ} (m=1, 2, 3), under pressure*. Physical Review. B50, 4260–4263.
- Gödecke, T., Haalboom, T., & Ernst, F. (2000). *Phase Equilibria of Cu-In-Se I. Stable States and Nonequilibrium States of The In₂Se₃-Cu₂Se Subsystem*. International Journal of Materials Research, 910802.
- Gray, R. (2017). *The Biggest Energy Challenges Facing Humanity*. Erişim: <https://www.bbc.com/future/article/20170313-the-biggest-energy-challenges-facing-humanity>, Erişim Tarihi: 30.05.2024.
- Green, M. A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., & Dunlop, E. D. (2014). *Solar Cell Efficiency Tables (Version 43)*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 22, 1-9.
- Grundmann, M. (2016). *The Physics of Semiconductors*. Springer.
- Gržeta-Plenković, B., Popović, S., Čelustka, B., & Šantić, B. (1980). *Crystal Data for AgGa_xIn_{1-x}Se₂ and CuGa_xIn_{1-x}Se₂*. Journal of Applied Crystallography, 13, 311-315.
- Haarstrich, J., Metzner, H., Oertel, M., Ronning, C., Rissom, T., Kaufmann, C. A., Unold, T., Schock, H.W., Windeln, J., Mannstadt, W., & Rudigier-Voigt, E. (2011). *Increased Homogeneity and Open-Circuit Voltage of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Due To Higher Deposition Temperature*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 95, 1028-1030.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Hahn, H., Frank, G., Klinger, W., Meyer, A. K., & Störger, G. (1953). *Untersuchungen Über Ternäre Chalkogenide. V. Über Einige Ternäre Chalkogenide Mit Chalkopyritstruktur*. Z. Anorg. Allg. Chem., 271, 153-170.
- Hanket, G. M., Thompson, C. P., Larsen, J. K., Eser, E., & Shafarman, W. N. (2012). *Control of Ga Profiles in (AgCu)(InGa)Se₂ Absorber Layers Deposited on Polyimide Substrates*. Conference Record of the 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 662-667.
- Hariskos, D., Menner, R., Jackson, P., Paetel, S., Witte, W., Wischmann, W., Powalla, M., Bürkert, L., Kolb, T., Oertel, M., Dimmler B., & Fuchs, B. (2012). *New Reaction Kinetics for a High-Rate Chemical Bath Deposition of The Zn(S,O) Buffer Layer For Cu(In,Ga)Se₂-Based Solar Cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20, 534-542.
- Hergert, F. (2007). *Chemical Formation Reactions for Cu(In,Ga)Se₂ and Other Chalcopyrite Compounds: An In-situ X-Ray Diffraction Study and Crystallographic Models* [Doktora Tezi, Friedrich-Alexander University].
- Hutchins, M. (2019). *Solar Frontier Hits New CIS Cell Efficiency Record*. Erişim: <https://www.pv-magazine.com/2019/01/21/solar-frontier-hits-new-cis-cell-efficiency-record/>, Erişim Tarihi: 30.05.2024.
- Ishizuka, S., Yamada, A., Fons, P., & Niki, S. (2013). *Texture and Morphology Variations in (In,Ga)₂Se₃ and Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Grown with Various Se Source Conditions*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 544-553.
- Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., & Powalla, M. (2011). *New World Record Efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Solar Cells Beyond 20%*. Progress in Photovoltaics, 19, 894-897.
- Jackson, P., Hariskos, D., Wuerz, R., Wischmann, W., & Powalla, M. (2014). *Compositional Investigation of Potassium Doped Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With Efficiencies Up To 20.8%*. Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters, 8(3), 219-222.
- Jackson, P., Würz, R., Rau, U., Mattheis, J., Kurth, M., Schlötzer, T., Bilger, G., & Werner, J. H. (2007). *High Quality Baseline For High Efficiency, Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ Solar Cells*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 15, 507-519.
- Jaffe, J., & Zunger, A. (1984). *Theory of The Band-Gap Anomaly in ABC₂ Chalcopyrite*. Physical Review B, 29, 1882-1906.
- Kamikawa-Shimizu, Y., Komaki, H., Yamada, A., Ishizuka, S., Iioka, M., Higuchi, H., Takano, M., Matsubara, K., Shibata, H., & Niki, S. (2013). *Highly Efficient Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Film Submodule Fabricated Using a Three-Stage Process*. Applied Physics Express, 6, 112303.
- Kazmerski, L. L., Hallerdt, M., Ireland, P. J., Mickelsen, R. A., & Chen, W. S. (1983). *Optical Properties and Grain Boundary Effects in CuInSe₂*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 1, 395-398.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Kazmerski, L. L., White, F., & Morgan, G. (1976). *Thin-Film CuInSe₂/CdS Heterojunction Solar Cells*. Applied Physics Letters, 29(4), 268-270.
- Kobayashi, T., Yamaguchi, H., & Nakada, T. (2014). *Effects of Combined Heat and Light Soaking on Device Performance of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells With ZnS(O,OH) Buffer Layer*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 22, 115-121.
- Lindahl, J., Zimmermann, U., Szaniawski, P., Torndahl, T., Hultqvist, A., Salome, P., Platzer-Björkman, C., & Edoff, M. (2013). *Inline Cu(In,Ga)Se₂ Co-Evaporation for High-Efficiency Solar Cells and Modules*. IEEE Journal of Photovoltaics, 3, 1100-1105.
- Longyue, Z., Songyuan, D., Weiwei, X., & Kongji, W. (2006). *Dye-Sensitized Solar Cells Based on ZnO Films*. Plasma Science and Technology, 8, 172-175.
- Luceño-Sánchez, J., Díez-Pascual, A., & Capilla, R. (2019). *Materials for Photovoltaics: State of Art and Recent Developments*. International Journal of Molecular Sciences, 20(4), 976.
- Moriwaki, K., Nomoto, M., Yuuya, S., Murakami, N., Ohgoh, T., Yamane, K., Ishizuka, S., & Niki, S. (2013). *Monolithically Integrated Flexible Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells and Submodules Using Newly Developed Structure Metal Foil Substrate With a Dielectric Layer*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 112, 106-111.
- Nakamura, M., Kouji, Y., Chiba, Y., Hakuma, H., Kobayashi, T., & Nakada, T. (2013). *Achievement of 19.7% Efficiency With a Small-Sized Cu(InGa)(SeS)₂ Solar Cells Prepared By Sulfurization After Selenizaion Process With Zn-Based Buffer*. Conference Record of The 39th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 849-852.
- NanoScience. (2024). *What is Scanning Electron Microscopy?*. Erişim: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/#:~:text=It%20is%20a%20type%20of,nanometer%20up%20to%20several%20nanometers>, Erişim Tarihi: 30.05.2024.
- Pamplin, B. (1981). *The Adamantine Family of Compounds*. Progress in Crystal Growth and Characterization, 3, 179-192.
- Pankove, J. (1971). *Relationships Between Optical Constants, Optical Processes in Semiconductors (s. Bölüm 4)* içinde. Dover.
- Pankove, J., & Moustakas T.D. (1998). *Gallium Nitride I, Semiconductors and Semimetals (Cilt:50)*. Academic Press.
- Park, S., Lee, S. K., Lee, J. Y., Kim, J., Park, H. Y., Park, H., Lim, H., & Kim, W. (1992). *p-d Hybridization of The Valence Bands of Ag_xCu_{1-x}GaSe₂ Compounds*. Journal of Physics: Condensed Matter, 4, 579-586.
- Paulson, P., Birkmire, R., & Shafarman, W. (2003). *Optical Characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Alloy Thin Films By Spectroscopic Ellipsometry*. Journal of Applied Physics, 94, 879-888.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2009). *Fundamentals of Diffraction, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials: Second Edition* içinde. Springer.
- Pecharsky, V., & Zavalij, P. (2009). *Properties, Sources, and Detection of Radiation, Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials: Second Edition* içinde. Springer.
- Petrova-Koch, V., Hezel, R., & Goetzberger, A. (Eds). (2020). *High Efficient Low Cost Photovoltaics Recent Developments Second Edition* (Cilt 140). Springer Nature Switzerland.
- Powalla, M., Jackson, P., Witte, W., Hariskos, D., Paetel, S., Tschamber, C., & Wischmann, W. (2013). *High-Efficiency Cu(In,Ga)Se₂ Cells and Modules*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 119, 51-58.
- Reinhard, P., Buecheler, S., & Tiwari, A. (2013). *Technological Status of Cu(In,Ga)(Se,S)₂-Based Photovoltaics*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 119, 287-290.
- 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, 16, 235-239.
- Richter, C., Lincot, D., & Christian A. , G. (Eds). (2013). *Solar Energy*. Springer.
- Ritchie, H., Roser, M., & Rosado, P. (2024). *Renewable Energy*. Erişim: <https://ourworldindata.org/renewable-energy#article-citation>, Erişim Tarihi: 30.05.2024
- Robbins, M., Phillips, J., & Lambrecht, V. (1973). *Solid Solution Formation in The Systems CuM^{III}X₂-AgM^{III}X₂ Where M^{III}=Al, Ga, In and X₂=S, Se*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 34(7), 1205-1209.
- Rockett, A. (2008). *Engineering Electronic Structure, The Materials Science of Semiconductors* içinde. Springer.
- Rowe, J., & Shay, J. (1971). *Extension of The Quasicubic Model to Ternary Chalcopyrite Crystals*. Physical Review B, 3, 451-453.
- Scheer, R., & Schock, H. W. (2011). *Chalcogenide Photovoltaics: Physics, Technologies, and Thin Film Devices*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Schmid, D., Ruckh, M., Grunwald, F., & Schock, H. W. (1993). *Chalcopyrite/Defect Chalcopyrite Heterojunctions on The Basis of CuInSe₂*. Journal of Applied Physics, 73, 2902-2909.
- Schock, H. W., & Noufi, R. (2000). *CIGS-Based Solar Cells for The Next Millennium*. Progress in Photovoltaics, 161-160.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Shay, J., & Wernick, J. (1975). *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications*. Pergamon.
- Shockley, W., & Queisser, H. (1961). *Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cell*. Journal of Applied Physics, 32, 510-519.
- Stanbery, B. (2002). *Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices*. Critical Review in Solid State and Materials Sciences, 27, 73-117.
- Suri, D. K., Nagpal, K. C., & Chadha, G. K. (1989). *X-Ray Study of $\text{CuGa}_x\text{In}_{1-x}\text{Se}_2$ Solid Solutions*. Journal of Applied Crystallography, 22, 578-583.
- Todorov, T., Gunawan, O., Gokmen, T., & Mitzi, D. (2013). *Solution-Processed Cu(In,Ga)(S,Se)_2 Absorber Yielding a 15.2% Efficient Solar Cell*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 21, 82-87.
- TSMC Solar. (2013). *TSMC Solar Commercial-size Modules (1.09 Square Meters) Set CIGS 15.7% Efficiency Record*. Erişim: <https://www.prnewswire.com/news-releases/tsmc-solar-commercial-size-modules-109-square-meters-set-cigs-157-efficiency-record-211932801.html>, Erişim Tarihi: 30.05.2024.
- Turcu, M., & Rau, U. (2003). *Fermi level Pinning at $\text{CdS/Cu(In, Ga)(Se, S)}_2$ Interfaces: Effect of Chalcopyrite Alloy*. J. Phys. Chem. Solids, 64, 1591-1595.
- Valdes, N., Lee, J., & Shafarman, W. (2019). *Comparison of Ag and Ga Alloying in Low Bandgap CuInSe_2 -Based Solar Cells*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 195, 155-159.
- Verma, S. (2016). *Next Generation Solar Cells: The Future of Renewable Energy*. Akshay Urja, 10(2), 21-25.
- Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P., & Kasper, H. M. (1974). *$\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ Heterojunction Photovoltaic Detectors*. Applied Physics Letters, 25, 434-435.
- Wallin, E., Malm, U., Jarmar, T., Edoff, O. L., & Stolt, L. (2012). *World-Record Cu(In,Ga)Se_2 -Based Thin-Film Sub-Module With 17.4% Efficiency*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications, 20, 851-854.
- Wiedeman, S., Albright, S., Britt, J. S., Schoop, U., Schuler, S., Stoss, W., & Verebelyi, D. (2010). *Manufacturing Ramp-up of Flexible CIGS PV*. Conference Record of The 35th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 3485-3490.
- Williams, D. B., & Carter, C. B. (2009). *Transmission Electron Microscopy*. Springer.
- Wilson, D., McCandless, B., Birkmire, R., & Shafarman, W. (2009). *In-situ Post-Deposition Thermal Annealing of Co-Evaporated Cu(InGa)Se_2 Thin Films Deposited at Low Temperatures*. Conference Record of 34th IEEE Conference Photovoltaic Specialists, 1144-1148.

KAYNAKLAR DİZİNİ

- Xsunx. (2011). *16.3% Supports Technology Approach of Small Area Processing to Produce Commercially Viable Results*. Erişim: <https://xsunx.com/news13.php?nid=309>, Erişim Tarihi: 31.05.2024.
- Yacobi, B. G. (2004). *Semiconductor Materials - An Introduction to Basic Principles*. Kluwer Academic Publishers.
- Yu, P., & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of Semiconductors*. Springer.
- Zaidi, B. (2018). *Solar Panels and Photovoltaic Materials*. IntechOpen.
- Zhai, J., Cao, H., Zhao, M., Wang, C., Li, Y., Tong, H., Li, Z., Yin, S., & Zhuang, D. (2021). *Smooth and Highly-Crystalline Ag-Doped CIGS Films Sputtered From Quaternary Ceramic Targets*. *Ceramics International*, 47, 2288-2293.
- Zhang, L., Zhang, J., Sun, A., & Liu, H. (Eds). (2012). *Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion*. Wiley-VCH.
- Zhang, S. B., Wei, S. H., & Zunger, A. (1997). *Stabilization of Ternary Compounds via Ordered Arrays of Defect Pairs*. *Physical Review Letters*, 78, 4059-4062.
- Zhang, X., Kobayashi, M., & Yamada, A. (2017). *Comparison of Ag(In,Ga)Se₂/Mo and Cu(In,Ga)Se₂/Mo Interfaces in Solar Cells*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 16215-16220.
- Zhao, Y., Yuan, S., Kou, D., Zhou, Z., Wang, X., Xiao, H., Deng, Y., Cui, C., Chang, Q., & Wu, S. (2020). *High Efficiency CIGS Solar Cells by Bulk Defect Passivation Through Ag Substituting Strategy*. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 12717-12726.
- Zhou, J., & Li, C. (2021). *Research on Copper Indium Gallium Selenide (CIGS) Thin-Film*. *E3S Web of Conferences*, 267, 02031.
- Zhou, W., Apkarian, R., Wang, Z. L., & Joy, D. (2007). *Fundamentals of Scanning Electron Microscopy (SEM), Scanning Microscopy for Nanotechnology içinde (s.1-40)*. Springer.
- Zott, S., Leo, K., Ruckh, M., & Schock, H. (1997). *Radiative Recombination in CuInSe₂ Thin Films*. *Journal of Applied Physics*, 82(1), 356-367.
- Zunger, A. (1987). *Order-Disorder Transformation in Ternary Tetrahedral Semiconductors*. *Applied Physics Letters*, 50, 164-166.