

KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

KÜKÜRT KATKILI Cu(In,Ga)(Te,S)_2 İNCE FİLMLERİN FARKLI $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$
ORANLARINDA BÜYÜTÜLEREK YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ

TRABZON



KARADENİZ TEKNİK ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**KÜKÜRT KATKILI Cu(In,Ga)(Te,S)₂ İNCE FİLMLERİN FARKLI [Ga]/([Ga]+[In])
ORANLARINDA BÜYÜTÜLEREK YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN
İNCELENMESİ**

ORCID : - - -

Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde

Unvanı Verilmesi İçin Kabul Edilen Tezdir.

Tezin Enstitüye Verildiği Tarih : / /

Tezin Savunma Tarihi : / /

Tez Danışmanı :
ORCID : - - -

Trabzon

ÖNSÖZ

Yenilenebilir enerjiye olan küresel talep hızla artmaktadır. Alternatif enerji kaynaklarının küresel üretim payının artırılması, çevresel faydalar sağlamasının yanında enerji arzını çeşitlendirerek genel enerji güvenliği imkânı sunmaktadır. Sürdürülebilir bir enerji kaynağı olan güneşten enerji elde etmek ve fotovoltaik etki ile doğrudan elektrik enerjisi üretmek için günümüzde birçok teknoloji seçeneği bulunmaktadır. Bunların arasında, ince film güneş hücreleri soğurma malzemesi olarak $\text{Cu(In,Ga)(S,Se,Te)}_2$ 'nin olası yüksek verimliliği ve düşük güç/maliyet oranıyla önemli bir ivme kazanmıştır. CIGS söz konusu olduğunda, birçok üretici kuruluş GW ölçeğinde üretim kapasitesi için yol göstermektedir. CIGS teknolojisi pazar payını artırmaya devam ettikçe diğer teknolojilerle rekabet etme yeteneğini potansiyel olarak etkileyecektir. Yüksek verimli CIGS hücreleri üretmenin bir yolu ise, Ga'nın homojen dağılımı ile önemli bir verimlilik sergilemesidir. Bu tez çalışması kapsamında, paslanmaz çelik altlıklar üzerine iki aşamalı yöntemle üretilen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Te,S})_2$ ince film soğurma katmanlarında farklı oranlarda Ga dağılımının etkisi üzerine araştırmalar gerçekleştirildi.

İnce filmlerin deneysel üretim çalışmaları Karadeniz Teknik Üniversitesi Fen Fakültesi Fizik Bölümü Katıhal Fiziği Araştırma Laboratuvarı'nda, analiz ve karakterizasyon çalışmaları ise Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi Merkezi Araştırma Laboratuvarı, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi Nanoteknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi Laboratuvarı ve Eurofins-EAG laboratuvarlarında gerçekleştirildi.

Doktora eğitimim boyunca ilham verici bilgi ve deneyimleriyle her zorluğun üstesinden gelmemi sağlayan değerli hocam Prof. Dr. Emin BACAKSIZ'a, çalışmalarımda engin görüş ve yardımlarını esirgemeyen değerli hocam Dr. Bülent Mehmet BAŞOL'a, öncül katmanların hazırlanmasındaki katkılarından dolayı Dr. Serdar Aksu'ya, film üretiminin deneysel çalışmalarında her türlü yardımlarını esirgemeyen Prof. Dr. Tayfur KÜÇÜKÖMEROĞLU'na, karakterizasyon işlemleri için Prof. Dr. Murat TOMAKİN'e, Dr. Temel Büyüklimanlı'ya, Dr. Gary Goodman'e, Doç. Dr. M. Mehmet Ali OLĞAR'a ve değerli katkılarıyla Prof. Dr. Ugur KÖLEMEN'e, Dr. Öğr. Üyesi Yavuz ATASOY'a, Öğr. Gör. Dr. Ali ÇİRİŞ'e, Öğr. Gör. Dr. Zekeriya KARAAHMET'e ve Serkan ERKAN'a teşekkürlerimi bir borç bilirim.

Çalışmaların gerçekleştirilmesi için sağladıkları olanaklardan dolayı K.T.Ü. Fizik Bölümü'ne ayrıca teşekkür ederim.

Abdullah KARACA

Trabzon 2023

TEZ ETİK BEYANNAMESİ

Doktora Tezi olarak sunduğum “Kükürt katkılı Cu(In,Ga)(Te,S)_2 ince filmlerin farklı $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranlarında büyütülerek yapısal ve optik özelliklerinin incelenmesi” başlıklı bu çalışmayı baştan sona kadar danışmanım Prof. Dr. Emin BACAŞIZ’ın sorumluluğunda tamamladığımı, deneyleri ve analizleri ilgili laboratuvarlarda yaptığımı, başka kaynaklardan aldığım bilgileri metinde ve kaynakçada eksiksiz olarak gösterdiğimi, çalışma sürecinde bilimsel araştırma ve etik kurallara uygun olarak davrandığımı ve aksinin ortaya çıkması durumunda her türlü yasal sonucu kabul ettiğimi beyan ederim. 26/09/2023

Abdullah KARACA

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa No</u>
ÖNSÖZ	III
TEZ ETİK BEYANNAMESİ.....	III
İÇİNDEKİLER.....	V
ÖZET	VII
SUMMARY	VIII
ŞEKİLLER DİZİNİ	IX
TABLolar DİZİNİ.....	xiii
SEMBOLLER DİZİNİ	xiv
1. GENEL BİLGİLER.....	1
1.1. Giriş.....	1
1.2. Güneş Hücreleri Teknolojisi	5
1.3. İnce Film Güneş Hücreleri	6
1.3.1. Altlık Malzemesi ve Arka Kontak.....	9
1.3.2. Tampon ve Pencere Malzemeleri	13
1.3.3. İnce Film Soğurma Katmanları	17
1.4. CIGTS(e) Soğurma Katmanı.....	19
1.4.1. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$ 'nin Kristal Yapısı	21
1.4.2. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$ 'nin Elektriksel Özellikleri	24
1.4.3. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$ 'nin Brillouin Bölgesi ve Optiksel Özellikleri	26
1.5. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$ İnce Film Üretim Yöntemleri	29
1.5.1. Eş Zamanlı Buharlaştırma Yöntemi	31
1.5.2. İki Aşamalı Buharlaştırma Yöntemi.....	34
1.5.3. Diğer Soğurma Katmanı Büyütme Yöntemleri	36
1.6. Cu-In-Ga-(Te,S) Faz Diyagramları	38
1.6.1. İkili Metalik Faz Davranışı.....	39
1.6.2. Metal - Sulfür Faz Davranışları.....	42
1.6.3. Metal - Tellür Faz Davranışı	49
1.6.4. Cu - Fakiri ve Cu - Zengini CIGSSeTe Soğurma Katmanları	52
1.6.5. CIGS Yapısında Ga'nın Dağılımı	54
1.6.6. Literatür Özeti	56
2. İNCE FİMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU	60

2.1.	Giriş.....	60
2.2.	$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Te,S})_2$ İnce Film Soğurma Katmanlarının Büyütülmesi.....	60
2.3.	Hızlı Tavlama Yöntemi	64
2.4.	Üretilen Numuneler İçin Karakterizasyon Teknikleri.....	64
2.4.1.	X-Işınlari Kırınımı (XRD) Spektroskopisi.....	64
2.4.2.	Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) Spektroskopisi.....	71
2.4.3.	Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS).....	74
2.4.4.	Fotoluminesans Spektroskopisi (PL).....	76
2.4.5.	Raman Spektroskopisi	81
2.4.6.	İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMs).....	85
3.	BULGULAR VE TARTIŞMALAR	89
3.1.	Metal Prekürsör Katmanlarının XRD Analizleri.....	89
3.2.	CIGTS Yapılarında S ve Te Film Katmanlarının Optimizasyonu ve XRD Analizleri	91
3.2.1.	CIGT Yapılarında Te Film Katmanı Optimizasyonu ve XRD Analizleri.....	92
3.2.2.	CIGS Yapılarında S Miktarı Optimizasyonu ve XRD Analizleri	96
3.2.3.	CIGTS Yapılarında (Te,S) Miktarının Optimizasyonu ve XRD Analizleri.....	98
3.3.	$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ Serisi İnce Filmlerin XRD Analizleri	100
3.4.	$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ Serisi İnce Filmlerin XRD Analizleri	105
3.5.	$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ İnce Filmlerinin SEM ve EDS Ölçüm Analizleri	113
3.6.	$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ İnce Filmlerin SIMs Analizi	119
3.7.	$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ İnce Filmleri İçin Teorik Gibbs Enerji Değeri Hesaplamaları	121
3.8.	Raman Spektroskopisi Ölçüm Analizleri	124
3.9.	Fotoluminesans (PL) Spektroskopisi Ölçüm Analizleri.....	129
4.	SONUÇLAR	130
5.	ÖNERİLER	133
6.	KAYNAKLAR.....	134
ÖZGEÇMİŞ		

Doktora Tezi

ÖZET

KÜKÜRT KATKILI Cu(In,Ga)(Te,S)_2 İNCE FİLMLERİN FARKLI $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ ORANLARINDA BÜYÜTÜLEREK YAPISAL VE OPTİK ÖZELLİKLERİNİN İNCELENMESİ

Abdullah KARACA

Karadeniz Teknik Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı
Danışman: Prof. Dr. Emin BACAŞIZ
2023, 154 Sayfa

Bu çalışmada, iki aşamalı teknik kullanarak $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ atomik oranları 0,3 ve 0,5 olan Cu(In,Ga)(Te,S)_2 (CIGTS) ince filmleri üretildi. Tekniğin ilk aşamasında; Cu, In ve Ga katmanları, Mo kaplı paslanmaz çelik (SS) altlık üzerine elektro - depolama yöntemiyle kaplandı. Daha sonra SS/Mo/Cu/In/Ga öncül katmanlar üzerine Te katmanları ise, elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanarak stokiometrik oran korunacak şekilde optimum kalınlıkta kaplandı. İkinci aşamada, $\text{Cu(In,Ga)}\text{S}_2$ (CIGS) ince filmi üretmek için SS/Mo/Cu/In/Ga öncül katmanlar S tozu ile inert atmosferde ve Cu(In,Ga)Te_2 (CIGT) yapısını üretmek için ise SS/Mo/Cu/In/Ga/Te katmanları inert atmosferde tavlandı. CIGTS ince filmleri ise CIGT filmler üretildikten sonra S atmosferinde ısıtım işlemi uygulandı. S atmosferinde tavlanan SS/Mo/Cu/In/Ga öncül katmanlarda kalınlık boyunca Ga-In gradyente sahip CIGS soğurma katmanı olduğu görüldü. Sülfürsüz ortamda ısıtım reaksiyona giren SS/Mo/Cu/In/Ga/Te öncül katmanlarda ise hemen hemen stokiometrik CuInGaTe_2 yarıiletken bileşiğin olduğu tespit edildi. Ancak, S katkılı CIGT bileşiklerde CIGTS yerine CIGS bileşiğini oluşturduğu belirlendi. S atomlarının Te atomlarının yerine yerleştiği ve ısıtım sürecinde Te atomlarının buharlaştığı EDS ölçümleri ile belirlendi. Farklı $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranlarında S katkısız CIGT ve S katkılı CIGTS örneklerin yapısal ve optik özellikleri X-ışını kırınımı (XRD), EDS, ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS), Raman ve Fotoluminesans (PL) ölçümleri alınarak incelendi. Gibbs serbest enerji hesaplamalarında, CIGTS reaksiyonu için S ve Te birlikte katkılındığında, Te'nin metalik faza ayrışabileceği ve baskın CIGS fazının tercih edilen reaksiyon sonucunda oluşabileceği öngörüldü.

Anahtar Kelimeler: İki aşamalı büyütmeye, kalkopirit, CIGS, CIGTS, ince film, esnek altlıklar, RTA.

PhD. Thesis

SUMMARY

INVESTIGATION OF THE STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF SULFUR-DOUPTEED Cu(In,Ga)(Te,S)_2 THIN FILMS BY ENLARGING AT DIFFERENT $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ RATIOS.

Abdullah KARACA

Karadeniz Technical University
The Graduate School of Natural and Applied Sciences
Physics Graduate Program
Supervisor: Prof. Dr. Emin BACAŞIZ
2023, 154 Pages

In this study, Cu(In,Ga)(Te,S)_2 (CIGTS) thin films with $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ atomic ratios of 0.3 and 0.5 were produced using a two-step technique. In the first stage of the technique; Cu, In and Ga layers were deposited on Mo coated stainless steel (SS) substrate by electrodeposition. Then, Te layers were coated on the SS/Mo/Cu/In/Ga precursor layers at optimum thickness using electron beam evaporation method, keeping the stoichiometric ratio. In the second step, SS/Mo/Cu/In/Ga precursor layers were annealed in S powder and inert atmosphere to produce Cu(In,Ga)S_2 (CIGS) thin films. The same way SS/Mo/Cu/In/Ga/Te layers to produce Cu(In,Ga)Te_2 (CIGT) structure were annealed in an inert atmosphere. CIGTS thin films were annealed in S atmosphere after the CIGT films were produced. It was observed that CIGS absorption layer with Ga-In gradient was formed throughout the thickness in SS/Mo/Cu/In/Ga precursor layers annealed in S atmosphere. It was determined that almost stoichiometric CuInGaTe_2 semiconductor compound was formed in the SS/Mo/Cu/In/Ga/Te precursor layers that reacted thermally without S-doupt. However, it was determined that S doped CIGT compounds formed CIGS instead of CIGTS. It was also determined by EDS measurements that the S atoms replaced the Te atoms and the Te atoms evaporated during the annealed process. Structural and optical properties of S-undoped CIGT and S-doped CIGTS samples at different $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ ratios X-ray diffraction (XRD), EDS, secondary ion mass spectrometry (SIMs), Raman and Photoluminescence (PL) measurements were taken and examined. In the Gibbs free energy calculations, it was predicted that when S and Te are doped together for the CIGTS reaction, Te can decompose into the metallic phase and the dominant CIGS phase can be formed as a result of the preferred reaction.

Key Words: Two-stage growth, chalcopyrite, CIGS, CIGTS, thin film, flexible substrates, RTA.

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa No

Şekil 1. Toplam ve kişi başı karbon salınımının yıllara göre değişimi (URL-1.).	2
Şekil 2. Son 35 yılda dünyanın yenilenebilir enerji teknolojilerindeki payı.	3
Şekil 3. Güneş ışınımı spektral dağılımı.....	4
Şekil 4. Yıllara göre a) ticari PV modüllerinin üretimi ve b) ince film PV modüllerinin enerji üretimleri	7
Şekil 5. Güneş hücreleri çeşitleri.....	8
Şekil 6. CIGS İnce film güneş hücresinin şematik gösterimi.....	8
Şekil 7. Güneş hücrelerinde bazı pencere katmanlarının fiziksel özellikleri	14
Şekil 8. a) Tampon katmanlı, b) Tampon katmansız CIGS güneş	15
Şekil 9. a) Çeşitli yarıiletkenlerin soğurma spektrumları ve b) en yüksek verim değerleri.	18
Şekil 10. Cu tabanlı kalkopirit ailesinin aralığını gösteren şematik gösterimi.....	19
Şekil 11. Elmas, Sfalerit ve Kalkopirit tipi kristal yapıları	22
Şekil 12. Cu tabanlı kalkopirit yapıların bant ve örgü parametrelerinin lineer değişimi. ...	24
Şekil 13. Kalkopirit (CH) Brillouin bölgesi ve çinko blend (ZB) ile ilişkisi	26
Şekil 14. Kalkopirit yapıda elektronik geçişler için seçim kuralları ve bant yapısı	27
Şekil 15. CIGS soğurma katmanına Na eklenmesiyle meydana gelen değişiklikler.....	30
Şekil 16. Cu(In,Ga)Se ₂ filmlerinin, ısıtılmış bir altlık üzerine çok kaynaklı elementel eş buharlaştırma yoluyla biriktirilmesinin şeması	32
Şekil 17. Cu, Ga, In ve Se elementlerinin şematik biriktirme hızları ve eş zamanlı buharlaştırma işlemi için altlık sıcaklığı profilleri.....	33
Şekil 18. İki aşamalı buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi.....	34
Şekil 19. Cu, Ga, In ve Se elementlerinin Se/S'ye göre iki aşamalı yöntem için altlık sıcaklık profilleri.....	35
Şekil 20. Elektro - depolama yönteminin şematik gösterimi.....	37
Şekil 21. Cu – In Faz Diyagramı	40

Şekil 22. Cu – Ga faz diyagramı.....	40
Şekil 23. Ga – In faz diyagramı.....	41
Şekil 24. Cu – In – Ga faz diyagramı	42
Şekil 25. Cu – S faz diyagramı	43
Şekil 26. In – S faz diyagramı	43
Şekil 27. Ga – S faz diyagramı	44
Şekil 28. a) Cu tabanlı kalkopirit bileşiğin üç elementi arasındaki, b) CIS, c) CIGS için genel Psödobinary faz üçgenleri	46
Şekil 29. Kükürt buharında a) Cu-In ve b) Cu-In-Ga prekürsörlerin reaktif tavlama sırasında faz oluşumu şematik gösterimi	47
Şekil 30. a) Kükürt ve b) selenyum bileşikleri için kapalı sistem buhar basıncı eğrileri. ...	47
Şekil 31. a) Cu – Te, b) In – Te, c) Ga – Te faz diyagramları.....	50
Şekil 32. a) CuInTe ₂ faz diyagramı, b) CuGaTe ₂ faz diyagramı.....	51
Şekil 33. CuIn(S _x ,Te _{1-x}) ₂ faz diyagramı.....	51
Şekil 34. Şematik Pseudobinary faz diyagramı	52
Şekil 35. Cu bakımından zengin ve Cu bakımından fakir kalkopirit güneş hücrelerinin en iyi rapor edilen verimlilikleri	53
Şekil 36. Ga derecelenmesinin şematik gösterimi.....	55
Şekil 37. Elektron demeti buharlaştırma sistemi	63
Şekil 38. Inficon SQM 160 kalınlık monitörü.....	63
Şekil 39. Hızlı tavlama sisteminde kullanılan grafit pota ve metal prekürsör filmleri.....	65
Şekil 40. Home made hızlı tavlama sistemi	66
Şekil 41. SS altlıklar üzerine büyütülen CIGTS örnekleri üretiminin şematik gösterimi ...	66
Şekil 42. Bragg yasasının şematik ifadesi	69
Şekil 43. İnce film üzerinde a) yüksek geliş açısıyla yapılmış XRD ve b) düşük geliş açısıyla yapılmış (GIXRD) şematik gösterimi.....	69
Şekil 44. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik diyagramı.....	73

Şekil 45. JEOL JSM 6610 SEM ve Enerji Dağılımı X-ışını Spektrometresi (EDS).....	74
Şekil 46. EDS cihazının temel çalışma prosedürü.....	75
Şekil 47. Fotolüminesans olayı ve olası geçiş mekanizmalarının şematik gösterimi.....	78
Şekil 48. Bir lazer ve foton sayma elektronu içeren yüksek hassasiyetli bir PL sisteminin şematik düzeni	78
Şekil 49. 77 K’de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ve $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ için PL ölçümleri	80
Şekil 50. Gelen ışınının bir molekül ile olası etkileşimleri (Gerald, 2020)	82
Şekil 51. Renishaw inVia Raman Spektroskopi cihazı	85
Şekil 52. İkincil iyon kütle spektrometresinin (SIMs) şematik gösterimi	87
Şekil 53. SS/Mo/(Cu-In-Ga) metal prekürsör katmanları için ön ve arka yüzeylerinin X-ışınları kırınım desenleri.	90
Şekil 54. Te film kalınlığı % 30 artırılan CIGT ince filmlerine ait XRD spektrumları	94
Şekil 55. Te film kalınlığı % 10 artırılan CIGT ince filmlerine ait XRD spektrumları	95
Şekil 56. Te film kalınlığı % 10 artırılan CIGT’ ince filmlerinin (112) pik konumlarına ait XRD spektrumları	96
Şekil 57. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneklerinin tavlama süresi ile değişimine ait XRD spektrumları	97
Şekil 58. a) 600°C’de 5 dk. ve b) 600°C’de 10 dk. ısıtılma işlemi yapılan CIGTS serisi örneklerin XRD eğrileri.....	99
Şekil 59. 0,3°, 0,7° ve 5°’lik gelme açılarındaki ölçülen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları	101
Şekil 60. 0,3°, 0,7° ve 5°’lik gelme açılarındaki ölçülen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları	104
Şekil 61. 0,3°, 0,7° ve 5°’lik gelme açılarındaki ölçülen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları	105
Şekil 62. 0,3°, 0,7° ve 5°’lik gelme açılarındaki ölçülen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları	106
Şekil 63. 0,3°, 0,7° ve 5°’lik gelme açılarındaki ölçülen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları	108

Şekil 64. 0,3°, 0,7° ve 5°'lik gelme açılarında ölçülen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları.....	109
Şekil 65. a) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$, b) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ ve c) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	115
Şekil 66. a) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$, b) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ ve c) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneklerine ait SEM görüntüleri.....	116
Şekil 67. I) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$, II) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ ve III) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince film örneklerinin SIMs analizi.....	120
Şekil 68. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ serisi ince filmlerin teorik Gibbs enerji değerlerinin sıcaklık ile değişim eğrileri	123
Şekil 69. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ serisi ince filmlerin Raman spektroskopisi.....	125
Şekil 70. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ serisi ince filmlerin Raman spektroskopisi.....	126
Şekil 71. $x=0,3$ ve $0,5$ için CIGS ve CIGT numuneleri için PL spektroskopisi ölçümleri.	129

TABLolar DİZİNİ

Sayfa No

Tablo 1. Mo'nun bazı fiziksel özellikleri (Haynes, 2016; Lide, 2004).	11
Tablo 2. CIGS güneş hücrelerinde farklı malzemelerin arka kontak olarak verimlerinin karşılaştırılması.....	13
Tablo 3. Bazı kalkopirit kristal yapılı bileşik yarıiletkenlerin örgü parametreleri ve u değerleri.....	23
Tablo 4. Cu-III-VI ₂ kalkopirit yapılı numunelerin elektriksel özellikleri	25
Tablo 5. CH ve ZB yüksek simetri noktaları.....	26
Tablo 6. Cu, In, ve Ga ince film katmanlarının kalınlıkları	61
Tablo 7. İnce filmlerin üretim parametreleri	67
Tablo 8. CIGTS yapısında [Te]/([Te]+[S]) oranına göre Te katman kalınlıklarının kalibrasyon değerleri	92
Tablo 9. Farklı (Ga/[Ga + In]) oranında büyütülen CuInGa(Te,S) ₂ ince filmlerin XRD verilerinde gözlenen pik konumları ve düzlemler arası değerleri.....	110
Tablo 10. Farklı (Ga/[Ga + In]) oranında büyütülen CuInGa(Te,S) ₂ ince filmlerin XRD verileri kullanılarak hesaplanan örgü parametresi, ortalama kristal boyutu ve mikro gerilme değerleri	110
Tablo 11. Farklı ([Ga]/[Ga + In]) oranlarında büyütülen CuInGa(Te,S) ₂ ince filmlerin değişik gelme açılarında hesaplanan Ga (%) değerleri	111
Tablo 12. CuIn _{0.7} Ga _{0.3} (Te,S) ₂ serisine ait EDS ölçüm sonuçları.....	118
Tablo 13. CuIn _{0.5} Ga _{0.5} (Te,S) ₂ serisine ait EDS ölçüm sonuçları.	118
Tablo 14. Neuman formülasyon (yerine uygun bir kelime) sabitleri	127
Tablo 15. CIGS örnekleri için teorik ve deneysel Raman frekansları.....	128
Tablo 16. CIGT örnekleri için teorik ve deneysel Raman frekansları.....	128

SEMBOLLER DİZİNİ

°C	: Santigrat derece
Å	: Angstrom
a, b, c	: Kristalografik örgü parametreleri
A	: Absorption (soğurma)
Ar	: Argon
BCC	: Hacim merkezli kübik
CSS	: Kapalı hacimde süblimleşme
CBD	: Kimyasal banyoda biriktirme
CVD	: Kimyasal buhar biriktirme
CdO	: Kadmiyum oksit
CdS	: Kadmiyum sülfür
CdTe	: Kadmiyum tellür
CGI	: [Cu]/[Ga+In] atomik oranı
CGI-T	: [Te]/[Cu+Ga+In] atomik oranı
CGS	: Bakır galyum diselen (CuGaSe ₂)
CGT	: Bakır galyum ditellür (CuGaTe ₂)
CIS	: Bakır indiyum diselen (CuInSe ₂)
CIGS	: Bakır indiyum galyum diselen (CuInGaSe ₂)
CIGT	: Bakır indiyum galyum ditellür (CuInGaTe ₂)
CIT	: Bakır indiyum ditellür (CuInTe ₂)
Cu	: Bakır
CZTS	: Bakır çinko kalay diselen (CuZnSnSe ₂)
d	: Kristal düzlemleri arası mesafe
D	: Tanecik boyutu
DC	: Doğru akım
DI	: Deiyonize
E	: Enerji
e-	: Elektron
ED	: Elektro-depozisyon
Eg	: Yasak bant aralığı

EDS	: Enerji dağılımlı X-ışını spektrometresi
eV	: Elektron volt
Fe	: Demir
Fcc	: Yüzey merkezli kübik
FF	: Dolum faktörü
FTO	: Flor katkılı kalay oksit
FWHM	: Baskın pike ait maksimum şiddetin yarısındaki genişlik
g/m ³	: Yoğunluk birimi
Ga	: Galyum
Ga _{Cu}	: Galyum-bakır yer değiştirme kusuru
GGI	: [Ga]/[Ga+In] atomik oranı
hν	: Foton enerjisi
I ₀	: Gelen ışığın şiddeti
I _{sc}	: Kısa devre akım yoğunluğu
In	: İndiyum
In _{Cu}	: İndiyum-bakır yer değiştirme kusuru
JCPDS	: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
Mo	: Molibden
MoO ₃	: Molibden oksit
MoS ₂	: Molibden disülfid
nm	: Nanometre
θ	: Kırınım açısı
O ₂	: Oksijen
ODC	: Düzenli kusur bileşikleri
Pt	: Platin
S	: Sülfür
Se	: Selenyum
SEM	: Taramalı elektron mikroskobu
Te	: Tellur
THL	: Tungsten halojen lamba
V _{Cu}	: Kapalı hacimde süblimleşme
V _{oc}	: Açık devre voltajı
ZnO	: Çinko Oksit

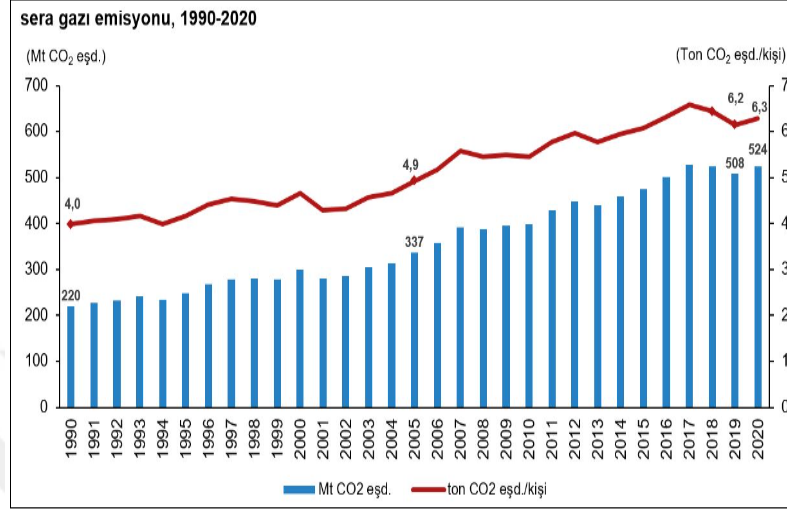
1. GENEL BİLGİLER

1.1. Giriş

21. yüzyılda enerji, toplumların gelişimi ve refah düzeylerini gösteren en önemli unsurlardan biridir. Dünya genelinde nüfusun artış eğilimi ve gelişen yaşam standartları doğrultusunda küresel enerji talebi sürekli olarak artmaktadır. Mevcut enerji ihtiyaçlarının karşılanmasında kullanılan doğalgaz, petrol, güneş, rüzgâr, jeotermal ve diğer enerji kaynaklarının ise yetersiz olduğu veya yakın gelecekte tükeneceği dikkate alınmalıdır (Shafiee & Topal, 2009). Ancak, 2005 ile 2020 yılları arasında Dünya enerji istatistiğinin yayınlanan raporlarında her geçen yıl enerji üretiminde çoğunlukla kullanılan petrol ve doğal gaz tüketiminde artış eğiliminin olduğu görülmektedir (BP, 2020).

Halk sağlığı acil durumu (Covid-19) sürecinde ise dünyada enerji tüketim oranının da düşüş eğilimi görülmesine rağmen, enerji üretimi için kullanılan fosil yakıtlar ciddi çevre kirliliklerine neden olmaya devam etmektedir. Büyük ölçekli karbon içeren yakıtların kullanımı ile ilgili Kreith ve ark. tarafından doğal gaz, kömür ve petrolün yanması ile üretilen karbondioksit (CO₂) miktarının, üretilen gigawatt saat enerji başına sırasıyla 45,5, 81,9 ve 127,4 metrik tonlar civarında olduğunu rapor etmişlerdir (Kreith ve ark., 1990). Bu bağlamda, fosil yakıtların kullanımı ile CO₂ ve diğer sera gazı emisyonları iklim değişikliğine neden olan dünyanın en önemli sorunlarından birini oluşturmaktadır (Z. Wang ve ark., 2023). 1990 - 2020 yılları arasında toplam ve kişi başı karbon salınımının yıllara göre değişimi Şekil 1. ile verilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi atmosfere salınan CO₂ miktarındaki artışın en büyük payını % 70,2 ile enerji kaynaklı emisyonlar alırken bunu sırasıyla % 14 ile tarım, % 12,7 ile endüstriyel işlemler ve ürün kullanımı ve % 3,1 ile atık sektörü takip etmektedir (URL-1.). Kullanılan fosil yakıtlar nedeniyle atmosfer içerisindeki kükürt dioksit ve azot oksitler gibi zehirli gazların salınımının artmasıyla çevre kirliliklerinin yanı sıra akciğer, bronşit veya astım gibi kronik solunum yolu hastalıklarının görülme sıklığı her geçen gün artmakta ve erken ölümlere neden olmaya devam etmektedir. Bu artışın diğer bir etkisi de 1850 ile 2019 yılları arasında, ortalama küresel sıcaklığın 1 °C'nin üstünde artışla önemli ölçüde arttığını açıkça ortaya koymaktadır (Macedo & Madaleno, 2023).

Yeryüzünde hissedilen bu sıcaklık artışı, hem insanların hem de diğer canlıların hayatlarını olumsuz yönde etkilemektedir. Bu durum, atmosferin kendi kendini yenileme özelliğini zorladığını açıkça göstermektedir.



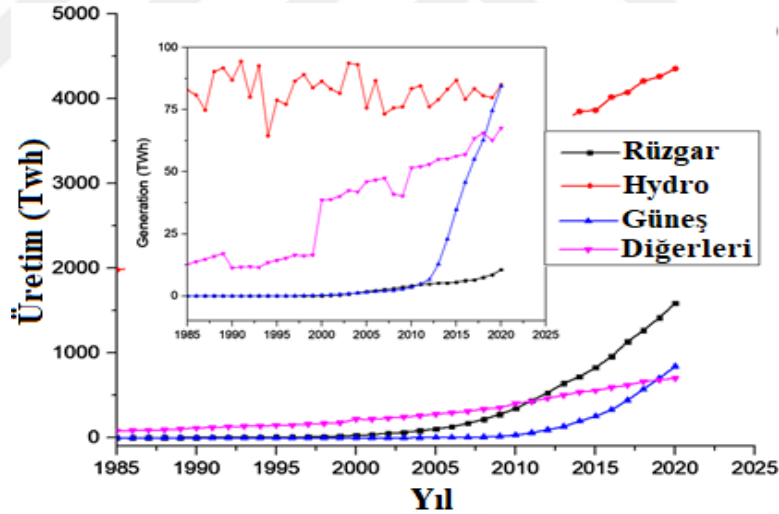
Şekil 1. Toplam ve kişi başı karbon salınımının yıllara göre değişimi

Gelecekteki enerji taleplerinin karşılanması yanı sıra iklim ve çevresel bozulma sorunlarıyla mücadele edilmesi açısından yenilenebilir enerji kaynaklarına daha fazla ilgi gösterilmesi gerekmektedir. Örneğin, hidroelektrik santralleri yenilenebilir enerjinin sürdürülebilir büyümesi için temel olmasına rağmen, bu sistemlerle enerji üretimi su ve sulama gibi diğer kaynaklara yönelik olan taleplerden dolayı nehirlerin korunması hedefleriyle doğrudan çelişmektedir. Bunun yanında, büyük ölçekli yenilenebilir enerji kaynağı olarak rüzgârdan da enerji üretimi büyük ilgi görmektedir. Ancak rüzgâr enerjisinin sergilediği kesintili doğası nedeniyle güvenilirliği ciddi bir sorun olmaktadır.

Enerji üretiminde aktif olarak kullanılan karbon içermeyen nükleer enerji sistemleri Dünya genelinde % 5 civarında enerji üretimine katkı sağlamaktadır (Simionescu, 2023). Uranyumun sahip olduğu enerji potansiyelinin yüksek olması büyük bir avantaj sunarken, rezervlerinin sınırlı olması, çevreye verdiği zararlar ve enerji üretiminde yaşanan talihsiz kazalar ile birlikte güvenilirlik problemi oluşturmaktadır. Gelişmiş ve gelişmekte olan ülkeler, enerji politikalarını çevresel ekolojik dengeyi ve biyolojik çeşitliliği korumak, kirlilikleri azaltmak ve sürdürülebilir ekonomi adımları altında Şekil 2.'de görüldüğü gibi alternatif enerji kaynaklarına yönelmektedirler. Uluslararası Enerji Ajansı'na (IEA) göre, 2040 yılı için enerji üretimi tahminlerinde % 50'den fazlası yenilenebilir enerji

kaynaklarından karşılanacağı öngörülmektedir (Ram ve ark., 2017). Dolayısıyla kaliteli bir yaşam için mevcut fosil enerji kaynakları yerine temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilir enerji kaynaklarının araştırılması ve geliştirilmesi zorunlu hale gelmektedir (Qazi ve ark., 2019).

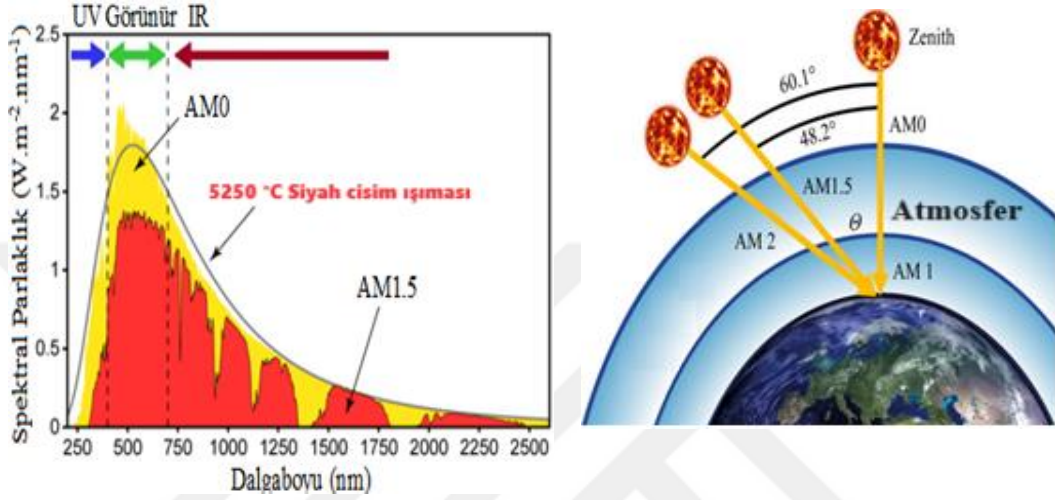
Alternatif enerji kaynakları içerisinde güneş enerjisi, sunmuş olduğu temiz, yenilenebilir ve sürdürülebilirlik yönüyle göz önüne alındığında daha fazla ilgi çekici ve umut verici olmaktadır (McVeigh, 2013). Güneşten, 150 milyon km uzaklıkta olan dünyamıza elektromanyetik ışınlamalar ile yaklaşık $1,8 \times 10^{14}$ J/s'lik enerji gelmektedir. Güneşten her yönde salınan toplam enerji dikkate alındığında, söz konusu bu enerji değeri çok küçük kalmaktadır. Özetle, Dünya'ya bir saatte düşen güneş enerjisi, bir yıldaki küresel enerji tüketiminden daha fazla olmaktadır. Petrol fiyatlarının artması ve fotovoltaik (PV) güneş hücrelerinin maliyetinin düşmesi ile birlikte güneşten gelen enerjinin bir kısmının etkin bir şekilde kullanılması, fosil yakıt kullanımının azalacağını ve enerji sorunlarının bir dereceye kadar hafifleyeceğini açık bir şekilde göstermektedir (Panwar ve ark., 2011; Thirugnanasambandam ve ark., 2010).



Şekil 2. Son 35 yılda dünyanın yenilenebilir enerji teknolojilerindeki payı

Güneş pillerinin Termo-Fotovoltaik (TPV) ve Fotovoltaik (PV) hücreler şeklinde farklı biçimleri bulunmaktadır. TPV, güneş ışınlamını doğrudan kullanılabilen veya elektrik enerjisine dönüştürebilme kabiliyetiyle termal enerji şeklinde kullanılan sistemlerdir. PV sistemleri ise güneş ışığını DC elektrik enerjisine doğrudan dönüştürebilen sistemlerdir. Güneş hücrelerinin, güneş spektrumundaki ışınlamın tamamını güneş enerjisine dönüştürememelerinden dolayı güneş enerjisinden yararlanma performansları sınırlıdır (Thirugnanasambandam ve ark., 2010).

Dalga boyuna bağılı yeryüzüne ulaşan güneş ışınımının spektral dağılımı Şekil 3. ile verilmektedir. Güneş ışığı spektrumu, üç farklı dalga boyu bölgesinden oluşmaktadır. Bu bölgeler: kızılötesi, görünür ve ultraviyole bölgelerdir. Güneş'ten oldukça geniş bir spektrumda ışık yayılmasına rağmen, yeryüzüne gelen enerjinin çoğu 400 nm ile 750 nm arasında yer almaktadır (Spies ve ark., 2015).



Şekil 3. Güneş ışınımı spektral dağılımı ve Zenith açısı

Güneş ışınımının, atmosferden geçerken hava molekülleri ve toz partikülleri tarafından saçılması ve soğurulması nedeniyle ışıının şiddeti zayıflamaktadır. Işıının zayıflama derecesi, ışıının atmosferdeki yol uzunluğuna bağlıdır ve genellikle "AM" hava kütlesi cinsinden ifade edilir. Hava kütlesi (AM), $1/\cos \nu$ olarak tanımlanmaktadır. Bu ifadede ν , Güneş'ten dikey bir çizgi ile gözlemciye giden bir çizgi arasındaki (Zenith) açıdır. Karasal güneş hücrelerinin verimliliğini belirlemek için yaygın olarak kullanılan güneş spektrumu, standart AM1 (100 mW/cm^2) global spektrumudur. AM0 (135 mW/cm^2) veya uzay (dünya dışı) güneş spektrumu, karasal güneş spektrumundakinden daha fazla UV ışıının içermektedir (Merrill & Senft, 2007). Güneş'ten gelen foton akısının tüm dalga boylarında entegrasyonu, maksimum miktarda foton vermektedir. Bununla birlikte, güneş hücrelerinde bu fiziksel olarak imkânsızdır. Çünkü belirli bir yarıiletken malzeme için yalnızca belirli bir minimum enerjiye sahip fotonlar serbest yük taşıyıcıları "oluşturabilir". Bu enerjinin altındaki enerji taşıyan fotonlar, güneş hücrelerinin çalışmasına katkıda bulunmamaktadır. Bu enerji değeri, muhtemel güneş hücreleri için kullanılan malzemenin en tanımlayıcı parametresidir ve bant aralığı enerjisi olarak adlandırılır.

Kuramsal olarak yapılan hesaplamalarda, % 10 verimliliği bulunan güneş modüllerinin Dünya yüzeyinin % 0,16'lık bir alanı kaplanması durumunda 20 TW civarında bir güç elde edileceği tahmin edilmektedir. Küresel enerji ihtiyacı, 2021 yılı için 13 TW olarak rapor edildiği göz önüne alınırsa, güneş enerji sistemlerinden elde edilebilecek enerji akışının devasa büyüklüğü ortaya çıkmaktadır (Stutzmann & Csoklich, 2023). PV güneş enerji endüstrisi ise özellikle son 20 yıl içerisinde hızlı bir büyüme oranları sergilemektedir. Güneş hücrelerinin modül üretimi maliyetindeki azalma, kolay kurulumu, güvenilir ve temiz enerji üretimlerinin yanında, bu sistemlerin performans özelliklerinde sürekli iyileştirme gibi çeşitli faktörlerinde etkisiyle giderek daha uzun ömürlü ve farklı uygulama alanlarında kullanılmaları yönünde Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir (URL-2.). Bu gelişmeler ışığında, enerji üretimi için güneş enerjisi teknolojilerinin gelecekte önemli bir rol oynayacağı aşîkârdır.

1.2. Güneş Hücreleri Teknolojisi

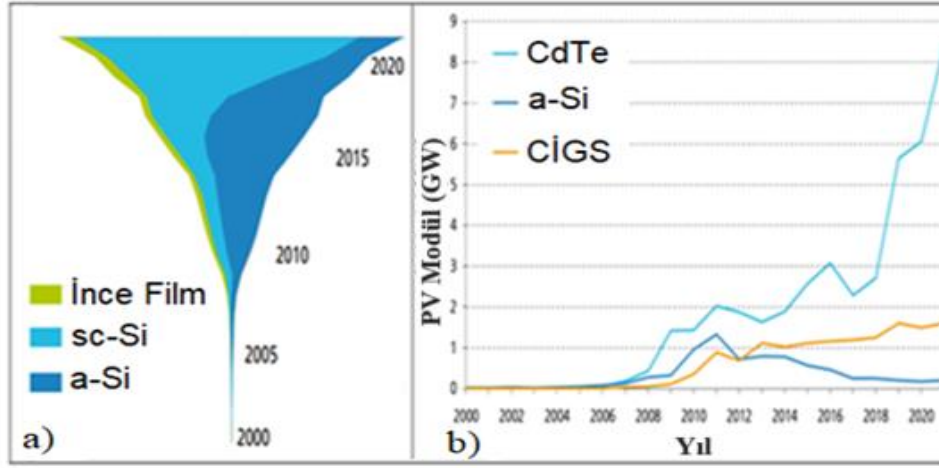
Yarıiletkenler, günümüzün ticari uygulamalarında önemli bir rol oynamakla birlikte iletişim, bilgi işlem, sağlık, ulaşım, temiz enerji, askeri sistemler, uydu sistemleri gibi sayısız diğer uygulamalarda ilerleme sağlayan modern elektronik cihazların temel bileşenini oluşturmaktadır (Winnacker, 2023). Yarıiletken cihazların en önemli uygulamalarından biri güneş ışığını toplama ve elektrik akımına dönüştürmesidir. Fotovoltaik etki, bir yarıiletken güneş hücresi tarafından güneş ışınımının elektriğe dönüştürüldüğü temel bir fiziksel olaydır. Güneş ışınımındaki fotonlar, yarıiletken malzemenin yüzeyine çarparak bir kısmı hücre tarafından soğurulur, bir kısmı yansıtılır, kalan kısmı da hücre içerisinden geçmektedir. Güneş hücreleri için kullanılan yarıiletken malzemeler, p ve n tipi yarıiletkenlerin bir araya getirilmesi ile oluşturulan p-n eklemine (Schottky diyot) çalışma prensibine dayanmaktadır (Spies ve ark., 2015).

Fotovoltaik etki, ilk olarak 1839 yılında bir elektrolit çözeltisindeki elektrotlardan birine ışık yönlendirildiğinde bir foto-voltaj gözlemleyen Becquerel tarafından keşfedilmiştir (Becquerel, 1839). Adams ve Day'ın yaptıkları çalışma ile selenyum (Se) kristalleri üzerinde benzer bir olay katılar için gösterilmiştir (Adams & Day, 1877). Yaklaşık 40 yıl sonra Lange, Grondhal ve Schottky gibi araştırmacılar selenyum (Se) ve bakır oksit (CuO) fotovoltaik hücreler üzerinde öncü çalışmalar gerçekleştirdiler (Grondahl, 1933; Lange, 1930; Schottky, 1930). 1954 yılında Chapin ve ark., % 6 verimliliğe bulunan tek

kristal silikon (sc-Si) PV güneş hücresini ve aynı yıl içinde Reynolds ve ark. ise, yaklaşık % 6 verimliliği bulunan $\text{Cu}_x\text{S}/\text{CdS}$ heteroeklem güneş hücresi çalışmalarını bildirdiler (Chapin ve ark., 1954; Jenny ve ark., 1956; Reynolds ve ark., 1954). Verimliliği % 6 üzerinde olan GaAs güneş hücreleri ilk olarak 1956 yılında Jenny ve ark. tarafından rapor edildi (Jenny ve ark., 1956). 1958 yılında ise uzay programı için Vanguard I uydusuna Si tabanlı güneş hücre panelleri yerleştirildi (Bailey & Raffaele, 2012). Bu çalışmalar, PV'nin gelişim sürecini ortaya koymak için yapılan birkaç çalışma ve uygulama raporlarını oluşturmaktadır. Bugün PV modülleri, uydular için inanılmaz derecede birincil güç kaynağı olmaktadır. Hâlihazırda ticari uygulamalarda kullanılan güneş hücreleri % 90 civarında sc-Si yarıiletken teknolojileriyle üretilen sistemlerdir (Panda & Maity, 2023). sc-Si'nin sahip olduğu düşük soğurma katsayısı, güneş hücresi üretimi sırasında işlem adımlarının çokluğu ve fabrikasyon aşamalarındaki diğer teknolojik girdilerden dolayı güneş hücresinin üretim maliyetlerini arttırmaktadır (Green, 2007). Si güneş hücresi sistemlerinin üretim maliyetlerinin yüksek olmasından dolayı birkaç mikrometre kalınlığında ince film PV teknolojileri iyi bir alternatif olmaktadır. İnce film güneş hücreleri, az miktarda pahalı yarıiletken malzeme gerektirmektedir. İnce film teknolojisi, PV hücre üretiminde yüksek verimli olduğunu kanıtlamış ve PV endüstrisinde yoğun AR-Ge konusu olarak incelenmektedir (Badawy, 2015). Birkaç mikron kalınlıklı ince filmlerin ekonomik, yüksek verimli, uzun ömürlü ve geniş alanlı üretilmeleriyle ince film güneş hücreleri teknolojisinde büyük avantajlar sağlanmaktadır. Bu sebeplerden dolayı, PV endüstrisinde ince film güneş hücrelerinin soğurma katmanı (p-tipi katmanı) olarak amorf Si (a-Si), CdTe ve CuInSe_2 (CISe) malzemelerinin kullanıldığı küçük ölçekli pilot üretim tesisleri bulunmaktadır.

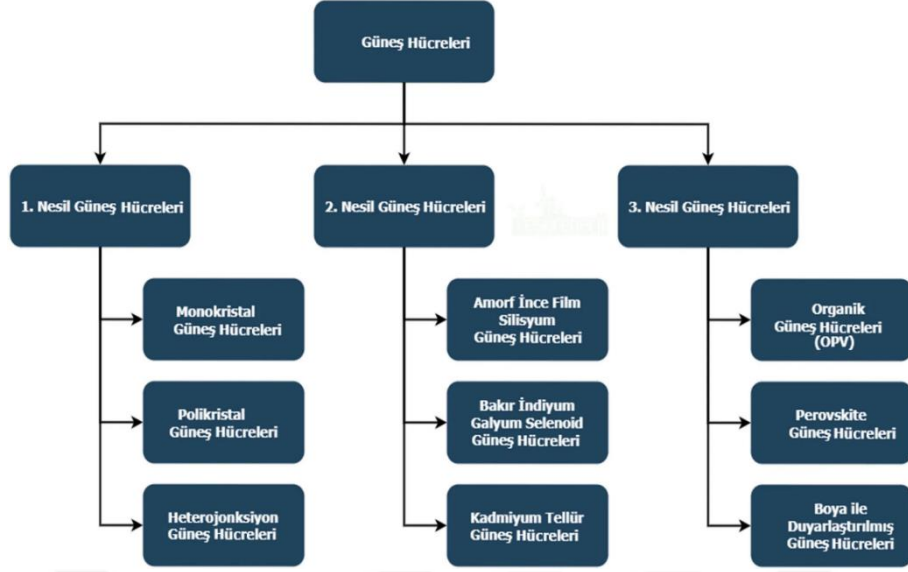
1.3. İnce Film Güneş Hücreleri

Güneş panelleri, merkezi yerleşim yerlerinden uzak bölgeler için güvenilir ve ekonomik enerji kaynağı olarak kullanılabilmesi sayesinde giderek genişlemektedir. PV endüstrisinin büyümesi ve genişlemesi, hücre üretim maliyetlerinin düşmesiyle de desteklenmektedir. 2005 yılından sonra aktif olarak kullanılan ince film modüllerinin, PV piyasasındaki gelişimi Şekil 4.a. ile sunulmaktadır. İnce film teknolojisi, Dünya genelinde 2015 yılı için enerji üretimi sadece % 1'lik kısmı temsil ederken, 2023 yılında üretilen enerji değeri % 12,5'e tekabül etmektedir (Adeyinka ve ark., 2023).



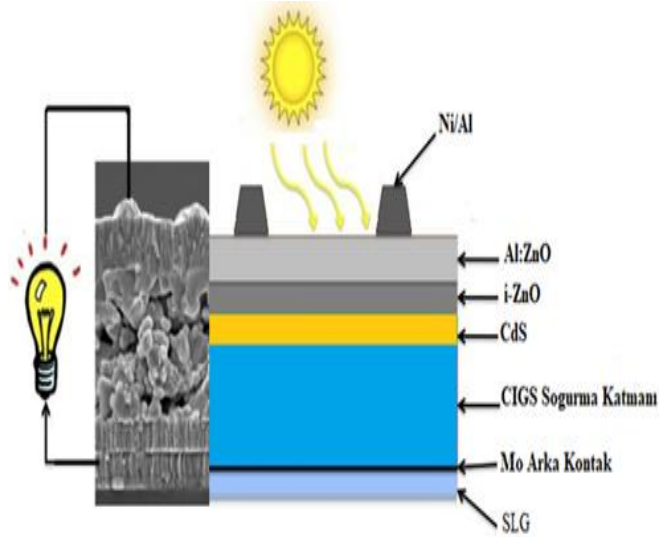
Şekil 4. Yıllara göre a) ticari PV modüllerinin üretimi ve b) ince film PV modüllerinin enerji üretimleri

İnce film PV modüllerinden aktif olarak üretilen enerjinin yıllara göre değerleri Şekil 4.b. ile verilmektedir. Şekilden de görüldüğü üzere, gelişen ince film teknolojisi ile birlikte her yıl giderek artan bir enerji üretiminin olduğu tespit edilmektedir. Diğer yandan, a-Si, CdTe ve CIGS malzemelerinin dışında laboratuvar ortamında farklı türden malzemelerin kullanımıyla güneş hücreleri uygulamaları Ar-Ge çalışmaları olarak gerçekleştirilmektedir. Yaygın olarak Ar-Ge çalışmaları yapılan güneş hücreleri çeşitleri Şekil 5. ile sunulmaktadır (Stutzmann & Csoklich, 2023). Güneş hücrelerinin kullanımının benimsenmesi ve güneş hücresi üretimi için gezegenimizde bol miktarda bulunan malzemelerin seçilmesi önem arz etmektedir. Diğer yandan, kullanılmak istenen malzemenin çevresel (zararlı) etkisinin düşük olmasının yanında işlenebilirliği ve atık olarak tekrar kullanılmasının etkileri de dikkate alınmalıdır. CIGS ve CdTe güneş hücrelerindeki In ve Te'nin mevcut yer kabuğundaki rezervlerinin kıtlığı bazı sorunları beraberinde getirmektedir. Özellikle, Cd'nin toksik olması nedeni ile çevresel etkileri hakkında endişeler bulunmaktadır. Perovskit, organik veya boya duyarlı vb. ince film güneş hücrelerinin henüz büyük ölçekli uygulamaları için ticari anlamda üretim tesisleri bulunmamaktadır. Son yıllarda, perovskit/sc-Si tandem ince film güneş hücrelerindeki verim bakımından olan gelişmeler ticari olarak umut vaat etmektedir (Hu ve ark., 2019; Jošt ve ark., 2020).



Şekil 5. Güneş hücreleri çeşitleri

İnce film güneş hücreleri, güneş ışınımı soğurma olasılığının sc-Si'den üretilen hücrelerdeki gibi dolaylı bant aralıklı malzemelerden ziyade doğrudan bant aralıklı yarıiletken malzemelere dayanmaktadır. 1 μm mertebesinde kalınlığa sahip ince film haldeki soğurma malzemeleri ışığın çoğunu absorbe etmek için yeterlidir, oysa sc-Si PV'de iki kat daha kalın malzeme gerekmektedir (Badawy, 2015).



Şekil 6. CIGS ince film güneş hücresinin şematik gösterimi

Bir ince film güneş hücresi yapmak için gerekli olan en temel yapı altlık malzemesinden cihazın önüne kadar sırasıyla; bir arka kontak (genellikle metal), soğurucu katman, yük taşıyıcılarını toplamak ve iletmek için bir pencere katmanı (soğurucu katmana kıyasla zıt katkılama ile), şeffaf bir iletken oksit (TCO) ve ön kontaklardır. İnce film güneş hücrelerinin Şekil 6.'da şematik bir yapısı gösterilmektedir. Yapıda ön ızgara (grid) malzemesi olarak genellikle tipik metaller (alüminyum, altın, gümüş, nikel vb.) kullanılmaktadır.

1.3.1. Altlık Malzemesi ve Arka Kontak

İnce film güneş hücrelerinde, altlık malzemesi olarak polimerler, metaller veya cam gibi herhangi bir malzeme kullanılabilir. Ancak, ince film güneş hücrelerinin birçok işlem basamağı, seçilen altlık malzemesine bağlı olduğundan altlık malzemesi seçimine özellikle dikkat edilmelidir. Uygulamada ise, güneş hücrelerinin maliyetlerini azaltmak için ucuz ve piyasada kolay bulunabilir altlıklar tercih edilmektedir. 1993 yılında borosilikat cam, safir ve sinterlenmiş alümina altlık malzemelerinin karşılaştırıldığı ve CIGS'i daha verimli hale getirdiğinin bildirilmesinden sonra genellikle esnek olmayan, sıradan soda-kireç camı (adi cam, SLG) altlık malzemesi olarak yaygın bir şekilde kullanılmaktadır. SLG, $\sim 90 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ civarında termal genleşme katsayısına, $\sim 514 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de katılma noktasına sahip olmasıyla birlikte, $\sim 550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de tavlama ve $\sim 720 \text{ }^{\circ}\text{C}$ civarında sıcaklıklar için yumuşama noktası sergilemektedir. $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki ısı işlem süreçlerinde, SLG içerisindeki iyon hareketliliği nedeni ile sodyum (Na) atomları CIGS yapısı içerisine doğru difüzyon ettiği görülebilmektedir. SLG içerisindeki Na atomlarının pencere veya soğurma katmanı içerisine difüzyonu, güneş hücresinin elektriksel performansı için yararlı olduğu bilinmektedir. Ayrıca, biriktirme sonrası işlemlerle (PDT) birlikte Na'nın yapıya katılmasıyla, CIGS tane boyutunu iyileştirdiği ve cihaz performansını geliştirdiği de gösterildi. Alternatif altlıklar için, SLG'de gözlemlenen benzer faydalı etkilere sahip Na içeren bir kaynak malzemesi, metalik prekürsör katmanlarının birikiminden öncede dahil edilebilmektedir. Ancak alternatif altlık seçimi, tüm cihazın geliştirilmesinde çok önemli bir role sahiptir. Çünkü CIGS ince film güneş hücreleri için sert veya esnek alt tabaka üzerinde molibden arka kontaklarının birikmesi selenizasyon koşulunu tanımlayacaktır. Esnek altlıkların $500 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 'nin üzerindeki yüksek ısı işlem sıcaklığına dayanamayacağı, ancak CIGS soğurucu katmanın kristalleştirilmesinde yüksek sıcaklığın gerekli olduğu dikkate alınmalıdır.

Esnek malzemelerle uğraşırken daha düşük sıcaklıklarda ince film büyütme süreçleri dikkat çekmektedir. Son zamanlarda, esnek polimer altlık üzerinde CIGS hücresi için % 20 gibi yüksek verim elde edilmiştir. Bu sonuç, esnek altlık malzeme içeren güneş hücrelerinin yüksek verimli güneş hücrelerine yakın performansa sahip olarak geliştirilebileceğini ortaya koymaktadır (Patrick Blösch, Nishiwaki, Chirilă, ve ark., 2013; Patrick Blösch, Nishiwaki, Jaeger, ve ark., 2013; Caballero ve ark., 2009; Reinhard ve ark., 2012).

Kullanılan esnek altlıklar üzerine, Şekil 6.'da görüldüğü gibi bir arka kontak katmanının kaplanması gerekmektedir. Arka kontakın birincil işlevi, güneş hücreleri için düşük dirençli bir kontak oluşturmaktır. Bu nedenle metalik arka kontakın iş fonksiyonu, p-CIGS katmanınıninkinden daha yüksek olmalıdır. Ayrıca, iyi elektriksel iletkenlik sağlamalı, arka kontak/CIGS ara yüzeyinde düşük bir yeniden birleşme (rekombinasyon) oranı, yüksek bir optik yansıma ve altlık yüzeyine iyi yapışma (adhezyon) gibi karakteristik özelliklere sahip olmalıdır (Kodigala, 2010; Luque & Hegedus, 2011; Paire ve ark., 2014; U Rau ve ark., 2014; Song ve ark., 2012).

Molibden (Mo) ise güneş hücrelerinde arka kontak uygulamaları için en yaygın kullanılan malzemedir. Tablo 1. ile Mo'nun bazı fiziksel özellikleri gösterilmektedir. Mo, 650 °C'ye kadar yüksek sıcaklık işlemlerine dayanabilmekte ve yüksek sıcaklık işlemlerinde korozyona karşı dayanıklılık sergilemektedir. Ayrıca Mo, CIGS güneş hücreleri üretimi için faydalı olan ve bu tür hücrelerin üretimi sırasında soda-kireç cam (SLG) altlıktan, CIGS soğurucu katmana doğru Na atomlarının difüzyonuna izin vermektedir. Mo üzerine CIGS soğurucu katmanın büyütülmesi sırasında, Mo/CIGS ara yüzeyinde MoSe₂, MoS₂ gibi istenmeyen fazların büyüdüğü rapor edilmektedir. Bu durum, daha fazla taşıyıcı yoğunluklarının toplanmasını sağlamasıyla CIGS hücre verimliliklerini geliştirebilmektedir (Aryal ve ark., 2012; Moriwaki ve ark., 2015). Molibden (Mo) nispeten düşük bir termal genleşme katsayısı ve yüksek termal iletkenlik sergilemekte ve yüksek altlık sıcaklıklarında iletkenliği bozulmamaktadır. W, Ta, Nb, Cr, Ti ve Mn gibi diğer malzemelere göre Mo'nun, CIGS'in büyütülmesinin S/Se adımı için kullanılan yüksek sıcaklıklar işlemi sırasında kimyasal ve mekaniksel olarak kararlılığı bulunmaktadır. Bununla birlikte, oda sıcaklığı koşullarında SLG altlık üzerine Mo ince filmlerin biriktirilmesi için magnetron püskürtme yöntemi yaygın olarak kullanılmaktadır (Aryal ve ark., 2012; Haynes, 2016; Lide, 2004; Orgassa ve ark., 2003).

Tablo 1. Mo'nun bazı fiziksel özellikleri (Haynes, 2016; Lide, 2004)

Özellikler	Açıklama
Atomik Kütle	95,95 u
Yoğunluk	10,2 g/cm ³
Atomik Yarıçap	1,36 Å
Kristal Yapı	BCC
Örgü Parametresi	3,1470 Å
Elektron İş Fonksiyonu	4,6 eV
Elektron İlgisi	0,7472 ± 0,0002 eV
Elektronegatiflik	2,16
Termal Genleşme Katsayısı	4,8×10 ⁻⁶ /K
Termal İletkenlik	138 W/m.K
Özdirenç	5,52×10 ⁻⁸ Ohm.m

Mo'nun; sergilediği düşük optik yansımaya (% 55'ten az yansımaya), altlık malzemelerin (esnek polimer, paslanmaz çelik folyolar, vb.) birçoğu için sahip olduğu yetersiz termal genleşme katsayısı ve havada kolay oksitlenmesi gibi dezavantajları sebebi ile alternatif arka kontak çalışmaları gerçekleştirilmektedir (Tiwari, 2009). Bazı alternatif arka kontaklar, cihaz stabilitesinin artırılması, farklı katmanlar ile daha iyi termal genleşme uyumu, malzemelerin ve işlem maliyetlerinin azaltılması, çok işlevlilik ve ince film soğurma katmanları için daha yüksek arka yüzey alanı (BSF) geri yansıtması gibi çeşitli avantajlar sunabilmektedir. Böylece, tandem veya iki yüzeyli güneş hücreleri uygulamaları gibi güneş spektrumunun daha iyi kullanımı amacıyla alternatif arka kontakların faydalı olabileceği söylenebilir. Benzer bir şekilde, CIGS soğurma katmanları için bazı alternatif arka kontak çalışmalarından elde edilen verim değerleri Tablo 2. ile sunulmaktadır. Alternatif arka kontak uygulamaları için, Cu, Ti, Ni, Al, Ag ve Au dahil olmak üzere bir dizi geçiş ve soy metalleri kontak malzemesi çalışmaları rapor edilmiştir (Patrick Blösch, Nishiwaki, Jaeger, ve ark., 2013; Chan & Shih, 1990; Li-Kao ve ark., 2012; Matson ve ark., 1984; Moons ve ark., 1993). Cu tabanlı kontaklar, düşük maliyet potansiyeline sahiptir ve ~ 200 nm film kalınlıklarında düşük tabaka (sheet) direnç sergileyebilmektedir. Bununla birlikte, Cu'nun yüzeye tutunmasını artırıcı katmana ihtiyaç duyulmaktadır ve Cu'nun yapı içerisine doğru difüzyonu da çözülmesi gereken başka bir kritik problemi oluşturmaktadır. Ti, V, Cr ve Mn gibi diğer geçiş metallerinin, yüksek sıcaklıkta CIGS soğurucu oluşturma aşaması sırasında S/Se ile reaksiyona girdiği ve dolayısıyla CIGS soğurucu kalitesini etkilediği bilinmektedir

(Patrick Blösch, Nishiwaki, Jaeger, ve ark., 2013). Ag tabanlı arka kontaklar, düşük direnç ve yüksek optik yansıtma karakteristiğine sahiptir, ancak agresif ve yüksek sıcaklıkta CIGS büyütme koşullarına dayanamamaktadır. Au, Pt ve Pd gibi soy metallerin ise, p-CIGS soğurucu katmanlarla düşük dirençli bir kontak oluşturduğu bildirilmesine rağmen güneş hücreleri üretiminde kullanılamayacak kadar maliyetli olmaları başka bir problemi oluşturmaktadır (Heinemann, 2016; Tokio Nakada, 2005; Tokio Nakada ve ark., 2004). Alternatif arka kontak olarak indiyum kalay oksit (ITO), ZnO:Al (AZO) ve ZnO:Ga (GZO) gibi şeffaf iletken oksitlerin (TCO) kullanılmasıyla iki yönlü ve tandem PV güneş hücrelerinin cihaz verimliliğini artırma potansiyeli olduğu bildirilmektedir. SLG üzerinde bir TCO katmanı biriktirildiğinde ve arka kontak uygulamaları için kullanıldığında, SLG'den CIGS soğurucuya faydalı alkali difüzyonunun meydana gelmesinin TCO film tarafından engellendiği belirtilmektedir (Kamikawa ve ark., 2013; Tokio Nakada ve ark., 2004). TiN ve ZrN gibi nitrürlü geçiş metal katmanlarının arka kontak olarak kullanılmasında ise kızılötesi bölgede yüksek bir optik yansımaya sahip olduğu görülmektedir. Bu malzemelerin yüksek yansıtıcı arka kontak olarak kullanılması durumunda, taşıyıcı yoğunluklarının üretimini iyileştirmeye olanak tanımakta ve soğurucu katmanı içinde optik yol uzunluğunda bir artış görülebilir. Dolayısıyla, kullanılan soğurucu katman malzemesinin kalınlığını azaltma olasılığı da bulunmaktadır. Malzeme miktarının azalması ise güneş hücrelerinin üretim maliyetlerini düşürebilir. TiN ve ZrN'nin, altlıktan CIGS soğurma katmanına alkali difüzyonunu güçlü bir şekilde azalttığı ve hatta engellediği bildirilmektedir. Geçiş metali nitrürleri ile p-CIGS soğurma katmanı arasındaki bant aralıklarının hizalanmasının iyi olmadığı, daha yüksek kontak direnci görüldüğü ve arka yüzey rakombinasyonlarına neden olduğu vurgulanmaktadır. Düşük dirençli omik kontak oluşturmak için geçiş metali nitrür kullanıldığında çok ince bir Mo katmanı, arka kontak/CIGS soğurucu arasına yerleştirilebilir. Böylece, yüksek sıcaklıkta soğurucu oluşturma aşaması sırasında bir MoS(e)₂ katmanı oluşabilir ve bu katman sayesinde kontak direncinin azaltılması söz konusudur (P Blösch ve ark., 2011; Brémaud, 2009; Malmström ve ark., 2004).

Sodyum katkılı Mo (Mo:Na) arka kontağının uygulanması ise nispeten daha kolaydır ve büyütme aşamasında arzu edilen oranlarda kaplama sistemlerine entegre edilebilir. Mo:Na kontağında, Na kaynağının kesin elementel bileşim kontrolü belirlenebilir ve biriktirme sonrası alkali difüzyon aşamasından kaçınmak için bir avantaj sunabilmektedir. Ancak, Mo:Na kullanılan CIGS hücrelerinin verim değerleri, SLG altlığından kaynaklı Na difüzyonu olan referans örneklerden daha düşük olarak görülmektedir. Söderström, Na'nın

çoğunun CIGS katmanına yayılmak yerine muhtemelen Mo tane sınırlarında bulunduğunu bildirmiştir. Mo:Na üzerinden bir arka kontak olarak verimliliği artırma fırsatları hala mevcuttur. Bu yöntemi ilerletmek için daha fazla ayrıntılı çalışmaların yapılması gerektiği belirtilmiştir (Patrick Blösch, Nishiwaki, Jaeger, ve ark., 2013; Mansfield ve ark., 2011; Salomé ve ark., 2012; Söderström, 2011).

Tablo 2. CIGS güneş hücrelerinde farklı malzemelerin arka kontak olarak verimlerinin karşılaştırılması

Alternatif Malzemeler		Aıtlık	Verim (%)		Ref.
			Alternatif	Mo Ref.	
Metaller	Cu	PI	16,3	18,6	(Patrick Blösch, Nishiwaki, Jaeger, ve ark., 2013)
	Ti		18,1		
	W	SLG	14,2	13,8	(Orgassa ve ark., 2003)
	Ta		13,3		
	Nb		10,0		
TCO	ITO	SLG	15,2	-	(Tokio Nakada, 2005; Tokio Nakada ve ark., 2004)
	SnO ₂		12,7		
	AZO		12,8		
	ZnO:Al/MoSe ₂	SLG	13,4	13,8	(Rostan ve ark., 2005)
	Mo(10nm)/ITO	PI	13,3	14,1	(Brémaud, 2009)
	Mo/GZO/Mo	SLG	15,1	16,1	(Kamikawa ve ark., 2013)
Nitritler	TiN/Mo(10nm)	PI	13,8	14,1	(Brémaud, 2009)
	ZrN/Mo(10nm)		13,9		
	ZrN/Mo(10nm)	SLG	10,4	9,2	(Malmström ve ark., 2004)
	Ti/TiN/Mo	PI	13,4	14,9	(P Blösch ve ark., 2011)
Mo:Na	Mo:Na	SLG	15,24	15,4	(Söderström, 2011)
	Mo:Na/Mo	Al ₂ O ₃	13,4	17,1	(Salomé ve ark., 2012)
	Mo/Mo:Na/Mo	SS	14,4	9,8	(Patrick Blösch, Nishiwaki, Chirilă, ve ark., 2013)
	Mo/Mo:Na/Mo	SLG	16,6	17,6	(Mansfield ve ark., 2011)
	Mo:Na/Mo	PI	11,2	10,6	(Herrmann ve ark., 2003; F. Kessler ve ark., 2005)

Sonuç olarak, CIGS güneş hücreleri için dört tip alternatif arka kontak malzemesi arasında, TCO'lar iki yüzeyli ve tandem güneş hücreleri uygulamaları için umut vericidir. Geçiş metali nitrürleri ve Mo:Na da kararlılıkları ve diğer mükemmel özellikleri nedeniyle nispeten ümit verici görünmektedir (Y.-C. Wang ve ark., 2019).

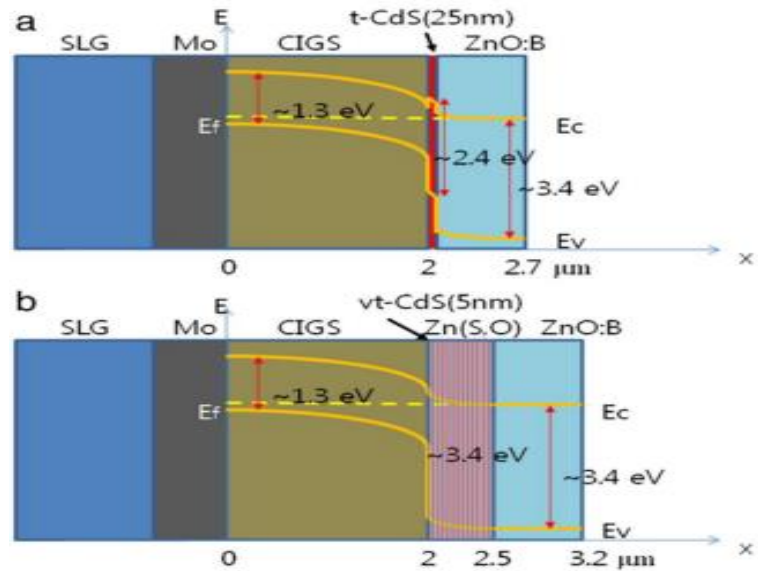
1.3.2. Tampon ve Pencere Malzemeleri

Bir n-tipi yarıiletken malzeme olan tampon katmanının birincil rolü, p-tipi CIGS soğurucu ile p-n eklem bağlantısını oluşturmaktır. Tampon katmanları, genellikle n-tipi veya gerekli düşük öz direnci elde etmek için uygun n katkı maddeleri ile katkılanmış malzemelerden oluşmaktadır. Şekil 7. ile heteroeklem güneş hücrelerinde kullanılabilecek geniş bant aralıklı malzemelerden bazılarının fiziksel özellikleri verilmektedir. Cu_2S , CdTe , InP , CuInS_2 , CuInSe_2 , $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$, vb. gibi ince film soğurma katmanları üzerine en çok çalışılan n-tipi malzeme CdS 'dir (Feurer ve ark., 2017; Hashimoto ve ark., 1998). $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se})_2/\text{CdS}$ ve CdTe/CdS ince film güneş hücrelerinde, CdS 'nin basit kimyasal banyo biriktirme (CBD) yöntemi ile hazırlanmasıyla sırasıyla % 23,35 ve % 22,1'lik dünya rekoru güç dönüşüm verimlilikleri sergilemektedir (Stutzmann & Csoklich, 2023). CdS , geniş bant aralıklı (2,42 eV) bir yarıiletkenidir ve soğurma katmanları ile makul düzeyde kafes uyumsuzluğuna sahiptir. CIGS/ CdS ince film güneş hücresinin açık devre gerilimini iyileştirmek için, CdS ince filmlerine çinko (Zn) katkılanarak $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ filmleri büyütülebilmektedir. Öte yandan, sırasıyla $\text{Cd}_{1-y}\text{Zn}_y\text{S}$ ve $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ 'de uygun y ve x değerleri seçilerek kafes uyumsuzluğu azaltılabilir. CdZnS , $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$, ZnO , $\text{SnO}_2:\text{F}$, vb. gibi alternatif olarak farklı tampon katmanı çalışmaları mevcut olarak bulunabilmektedir. Bu çalışmalarda In veya Al gibi uygun katkı maddeleri ise, oldukça yüksek geçirgenlik ve iletkenlik elde etmek için kullanılmaktadır (Kodigala, 2011).

	Örgü Parametreleri				Kristal Yapı	Tip
	E _g (eV)	X (eV)	(Å)			
			a	c		
CdS	2.42	4.5	4.14	6.72	Würtzite	n
ZnS	3.70-3.58	4.5-3.9	3.82	6.26	Würtzite, Sfalerit	n, p
ZnSe	2.67	4.09	4	6.54	Würtzite	n, p
SnO ₂	3.7	4.8-4.9	4.74	3.19	Tetragonal	n
In ₂ O ₃	3.65	4.1-4.6	10.12	-	Kübik	n
ZnO	3.2	4.2	3.25	5.21	Hegzagonal	n
CdO	2.3-2.7	4.5	4.69	-	Kübik	n
CdIn ₂ O ₄	2.67-3.24	4.5	9.166-9.202	-	Kübik Spinel	n
Cd ₂ SnO ₄	2.35-3.00	4.5	5.57(b=9.89), 9.206	3.90	Ortorombik, Kübik Spinel	n

Şekil 7. Güneş hücrelerinde bazı pencere katmanlarının fiziksel özellikleri

Tampon tabakası, soğurucu ve pencere tabakası arasındaki iletim bantlarının hizalanmasında önemli bir rol oynamaktadır. CIGS ve CdS arasındaki heteroeklem bant yapısı, pozitif bir iletkenlik bandı kaymasına (CBO) sahiptir. Standart bir CIGS hücresinin bant yapısı (bkz. Şekil 8.), bant aralığı enerjileri arasındaki farktan kaynaklanan bir süreksizlik gösterebilmektedir. İki heteroeklem bağlantılı malzemelerin farklı elektronik ilgileri (afiniteleri) ve vakum seviyesindeki süreklilik, Şekil 8. ile gösterilen enerji diyagramına yol açmaktadır. İletkenlik bandı (CBO) değeri, elektronik afinitedeki farklarına karşılık gelmektedir. Değerlik bandı kaymasının (VBO) değeri, CBO'nun değerinin çıkarıldığı bant genişliklerindeki farkla ilişkilendirilmektedir. Yalnızca 0 ile 0,4 eV arasında CBO'lara sahip cihazların iyi fotovoltaiik performans gösterdiği bildirilmektedir. 0,4 eV'den büyük bir CBO, CIGS'deki foton ile üretilen elektronların geçemeyeceği kadar yüksek bir enerji bariyerinin oluşumuna yol açtığı rapor edilmektedir. CBO değeri negatif olduğunda taşıyıcıların ömrü önemli ölçüde azalmaktadır. CdS içermeyen bir fotovoltaiik hücre, yani bir CIGS/ZnO ara yüzeyine sahip, - 0,2 eV'lik negatif bir CBO'ya sahiptir. Böylece tampon katmanı, CIGS ve ZnO pencere katmanı arasında negatif bir süreksizlikten kaçınarak iletim bantlarının optimal hizalanmasını sağlamaktadır (J Kessler ve ark., 1993).



Şekil 8. a) Tampon katmanlı, b) Tampon katmansız CIGS güneş hücreleri şematik enerji diyagramı

Tampon katmanının avantajları, kullanılan biriktirme tekniği kadar malzeme ile de ilgilidir. Kimyasal banyo biriktirme yöntemiyle, CdS'nin CIGS üzerinde epitaksiyel olarak büyütülmesi, ara yüzeydeki kusurların azaltılması ve taşıyıcıların rekombinasyonlarının en aza indirilmesi amaçlanmaktadır. Abu-Ras ve ark., CIGS/CdS hücreleri için kimyasal banyo ve buharlaştırma yoluyla büyütülen CdS tampon katmanlarını incelediler. Her iki durum için, CIGS içerisindeki bakır (Cu) elementinin CdS'ye difüzyonu ve soğurucu ile tampon arasındaki ara yüzey analizinde buharlaşma yöntemiyle biriktirilen CdS için daha yüksek kusur yoğunluğu sergilediğini belirlediler (Abou-Ras, Kostorz, Romeo, ve ark., 2005). Ayrıca, CBD yönteminde bir kimyasal banyo hazırlanırken çözelti içinde bulunan amonyak, CdS oluşumundan önce CIGS filmleri için hava ortamında oluşan olası oksitleri CIGS yüzeyinden uzaklaştırdığını veya oksit katmanlarının temizlenmesini mümkün kılmaktadır (J Kessler ve ark., 1993). Ayrıca, CIGS yüzeyinin tampon katmanlarının metal iyonları tarafından katkılanması (CdS durumunda Cd ve Zn(O,S) için Zn)) CIGS soğurma katmanının iletkenlik tipinin ters çevrilmesine (hacim olarak p-tipinden yüzey olarak n-tipine geçişini) olanak sağlamaktadır (Bachari ve ark., 1999; T Nakada & Kunioka, 1999).

Kimyasal banyo yöntemi ile büyütülen CdS tampon katmanının yine de birkaç dezavantajı bulunmaktadır. Öncelikli olarak çevresel açıdan kadmiyumun kanserojen (toksik) bir element olduğu ve geri dönüşüm açısından ise potansiyel bir tehlike oluşturduğu bildirilmiştir (Salhi, 2022). Ayrıca, CdS'nin sahip olduğu bant aralığı enerjisinin 2,4 eV olması nedeniyle, fotonların bir kısmı CIGS'e ulaşmadan önce CdS katmanında emilmektedir. Böylece, CdS katmanı içerisinde üretilen tüm taşıyıcılar toplanamamaktadır. Son olarak, endüstriyel bir bakış açısından, CdS tampon katmanının kükürt kimyasal banyosu tarafından biriktirilmesinin iki önemli dezavantajı bulunmaktadır: üretim hattındaki vakumun kırılması (diğer tüm hücre katmanlarının vakum altında biriktirilmesi) ve toksik atık yönetimi ihtiyacı gerekmektedir. Söz konusu bu dezavantajların giderilmesi amacıyla, CdS tampon katmanına alternatif olan malzemeler ve bu malzemelerin vakumlu sistemler kullanılarak biriktirme yöntemleriyle hazırlanması konusunda çok sayıda çalışma raporları bulunmaktadır.

Şeffaf iletken oksit (TCO) olarak adlandırılan yüksek iletkenliğe ve geçirgenliğe sahip metal oksit ince filmler, ince film güneş hücreleri için gerekli olan pencere veya ön kontak katmanlarıdır. TCO katmanının amacı, cihazdan dışarıya doğru elektronların toplanması ve taşınması için düşük dirençli bir kontak oluştururken eklem bölgesine ve soğurma katmanına mümkün olduğu kadar güneş ışığının ulaşmasını sağlamaktır. CIGS/CdS ince film güneş

hücrelerinde, genellikle ~ 50 nm ince film kalınlığında yüksek dirençli katkısız çinko oksit (i-ZnO) ve ardından kalın (~ 500 nm) oldukça iletken Al katkılı ZnO (AZO) katmanlarından oluşan TCO ince film katmanları büyütülmektedir (U Rau ve ark., 2014).

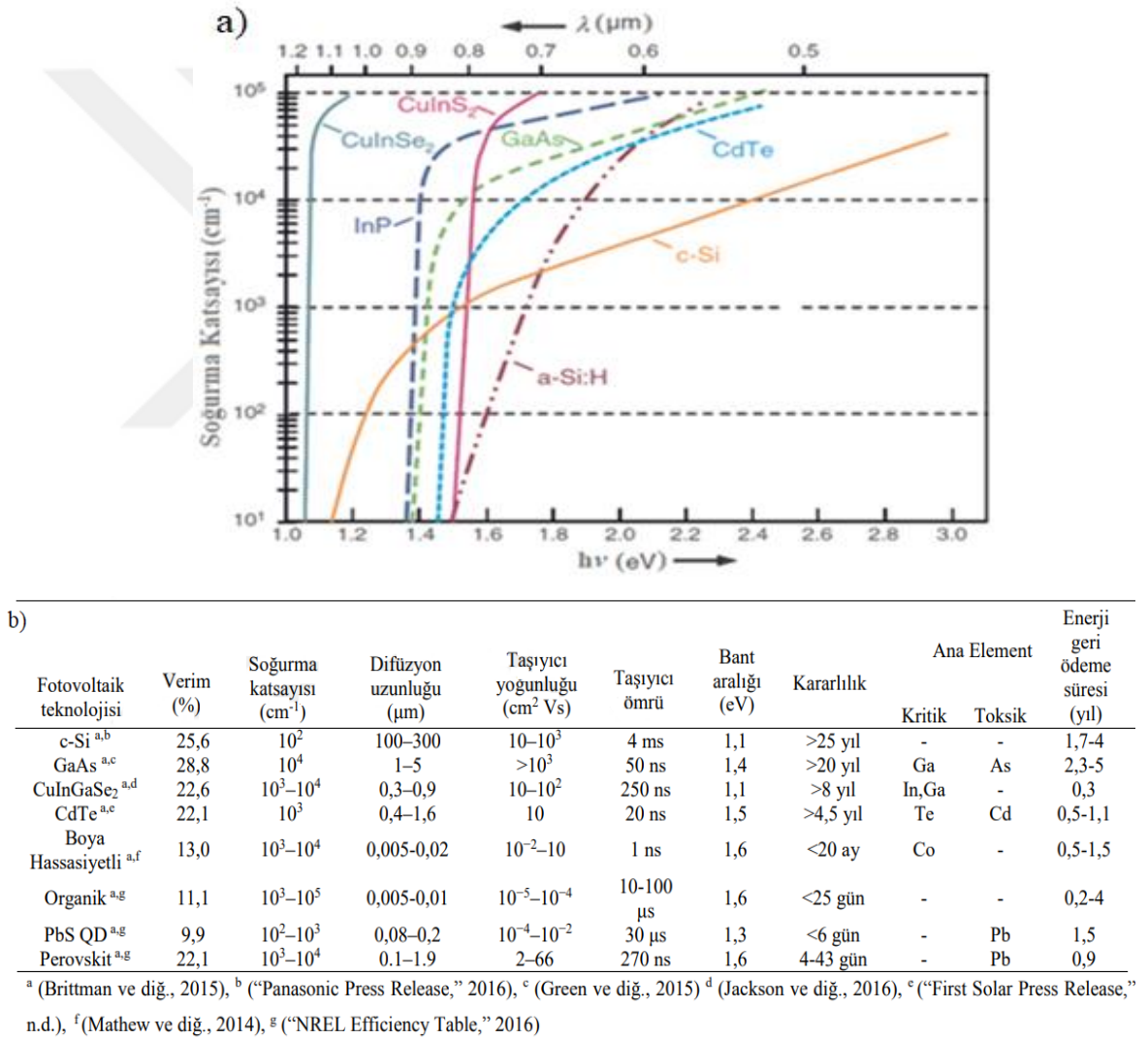
PV hücreler, UV ışık yayan diyotlar, lazer diyotlar, dedektörler, gaz sensörleri, düz panel ekran, piezo-optik ve elektrik cihazlar için $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO), CdIn_2O_4 vb. arasında ZnO gelecek vaat eden TCO adaylarından biridir. Kaliteli ZnO ince film katmanları, diğer TCO katmanlarına kıyasla düşük yüzey sıcaklıklarında büyütülebilmektedir. Ayrıca, Zn elementel olarak yer kabuğunda oldukça bol miktarda bulunur ve bu nedenle ZnO ince filmlerinin hazırlanması uygun maliyetli olabilmektedir. Opto-elektronik cihaz uygulamaları için ZnO; 3,4 eV geniş bant aralığı, yüksek geçirgenlik ($>80\%$), iyi derecede elektriksel iletkenlik ($>10^3 \Omega\text{-cm}^{-1}$) ve 10^{21} cm^{-3} gibi maksimum taşıyıcı konsantrasyonuna sahip olduğu bildirilmektedir. Güneş hücrelerinde kullanılan TCO'lar, geniş bant aralıklarının yanında aşırı katkılı n-tipi metal oksit yarıiletkenlerdir. Al-katkılı ZnO (AZO) ince filmleri ise, CIGS güneş hücrelerinde iletkenlik ve geçirgenlik olarak uygun bir denge sağlar ve güneş hücreleri için de en yaygın seçimi oluşturmaktadır (Duenow ve ark., 2007).

Diğer yandan, CdS ve AZO arasına bir i-ZnO katmanı, CIGS güneş hücrelerinde rutin olarak kullanılmaktadır. i-ZnO katmanının, alttaki CdS üzerine AZO biriktirme sırasında plazma ortamındaki yüksek enerjili parçacıkların CdS yüzeyine neden olabileceği hasardan koruduğu ve AZO'nun tane büyümesini artırmak için bir çekirdek katmanı görevi gördüğü belirtilmektedir. Ayrıca, Rau ve ark., i-ZnO'nun olası yerel rekombinasyon bölgelerinin oluşmasını önlemek gibi faydalı bir özelliğinin olduğu gösterdiler (Uwe Rau & Schmidt, 2001). i-ZnO'nun sahip olduğu yüksek direnci nedeniyle soğurma ve TCO katmanları arasındaki olası kaçak akımları bastırabileceği genel olarak kabul edilmektedir. Bu nedenle i-ZnO'nun varlığı, pürüzlü yüzeye sahip katmanlar için özellikle önem taşımaktadır.

1.3.3. İnce Film Soğurma Katmanları

İnce film güneş hücrelerinin performansları ve verimleri temel olarak optimum soğurucu malzeme seçimine bağlıdır. Güneş hücresinde soğurma katmanı olarak kullanılan malzemelerin yüksek soğurma (absorpsiyon) katsayısına sahip, doğrudan bant aralıklı bir yarıiletken olması ve maksimum verim elde edilebilmesi için yasak enerji aralığının 1,5 eV civarında olması uygun olmaktadır (Adeyinka ve ark., 2023). Şekil 9.'da yarıiletkenlerin

soğurma spektrumlarında görüldüğü gibi, 1,5 eV bant aralığı civarında bir dizi olası malzeme bulunmaktadır (Boxwell, 2010). Bununla birlikte, teknoloji ve sürdürülebilirlik gibi diğer faktörleri de ön planda tutmak önemlidir. CdTe, GaAs, InP, CuInSe₂, CIGS, CZTS, Zn₃P₂, WSe₂ vb. soğurma katmanlarının sahip olduğu bazı özellikleri dolayısıyla ilgi görmektedir. Bu malzemelerin yanı sıra, yüksek teorik verimlilikleri bulunan üçlü, dördü ve daha fazla yarıiletken malzemelerin bir araya getirilmesiyle bant aralığını ve örgü parametrelerini diğer katmanlar ile uyacak şekilde uyarlama olasılığı olan yenilikçi soğurucu katman araştırmaları devam etmektedir (Winnacker, 2023).

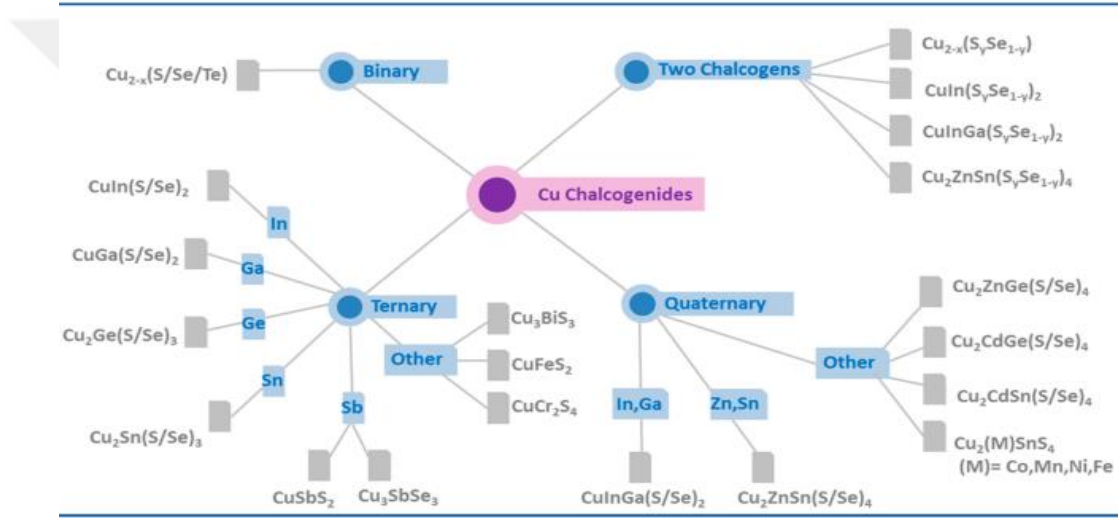


Şekil 9. a) Çeşitli yarıiletkenlerin soğurma spektrumları ve b) en yüksek verim değerleri

Bu tez çalışmasında, ana odak noktası soğurucu katmanlar içerisinde CIGTS üzerine olsa da genel olarak güneş hücrelerinin verimliliklerini ve çalışma performanslarının iyileştirilmesine yönelik pek çok Ar-Ge çalışmalarının yapıldığı vurgulanmalıdır.

1.4. CIGTS(e) Soğurma Katmanı

Bakır tabanlı CIGS kalkopirit ailesi (bkz. Şekil 10.) sahip oldukları uygun optik ve elektriksel özelliklerinden dolayı soğurma katmanları olarak elde edilmeleri için birçok olasılık sunmaktadır. Bu malzemeler, görünür ve kızılötesi ışık yayan diyotlar, kızılötesi detektörler gibi güncel teknoloji uygulamalarında, cihaz olarak üretilmeleri yönüyle ilgi çekici olmaktadır. Özellikle Cu tabanlı I-III-VI₂ yarıiletkenler, teorik hesaplamalarında görülen hücre verimlerinin (Shockley ve Queisser limitlerinin) yüksek olması dolayısıyla birçok araştırmacıyı cezbetmektedir.



Şekil 10. Cu tabanlı kalkopirit aile grubunun şematik gösterimi

Genel olarak Cu tabanlı kalkopirit ailesi;

- Yüksek soğurma katsayısına ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$) sahip doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerdir,
- n- ya da p-tipi olarak biriktirilebilirler. Bununla birlikte, CuGaSe₂ her zaman p-tipi özellik sergilemektedir,
- Katyonların atomik oranları kontrol edilerek veya farklı katkı malzemelerinin yapıya dahil edilmesiyle iletkenlik özelliklerinde geniş bir varyasyon elde edilebilmektedir,
- Bu yarıiletkenlerin elektron ilgisi, CdS, CdZnS, indiyum kalay oksit (ITO) ile uyumlu görünmektedir,
- Heteroeklem ve tandem hücre yapılarında; üretim, ara yüzey modifikasyonu ve ara ince fonksiyonel filmleri cihaz özelliklerini değiştirme imkanı sunabilmektedir,

- Cam, polimer veya metal folyolara kadar altlık malzemelerinin serbestçe seçilmesine izin vermektedir. Vakumlu veya vakumsuz, rulodan ruloya gibi uygun maliyetli kaplama yaklaşımları ile üretilebilmelerine olanak sunmaktadır. Son derece esnek, hafif ve malzeme tasarrufu sağlayan cihazların üretimiyle; binalara, otomotiv sektörüne, havacılık uygulamalarına ve birçok uygulamaya optimum entegrasyon sağlanabilir,
- Yüksek enerjili elektronlara karşı uzayda çok yüksek kararlılık sergilemesi CIGS güneş hücrelerini özel uzay uygulamaları için uygun bir aday haline getirmektedir,
- Yaklaşık 1 yıl gibi kısa bir sürede, enerji/maliyet geri ödeme süresi sunmaktadır (Kodigala, 2010, 2011).

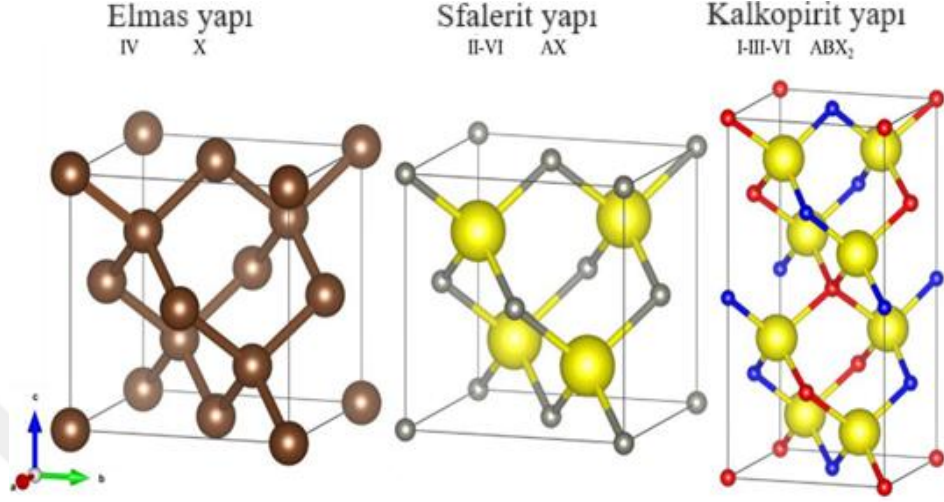
Kalkopirit bileşiklerin büyütülmesi ve yapısal karakterizasyonu hakkında ilk temel çalışma Hanry Hahn ve ark. tarafından 1953 yılında rapor edildi (Hahn ve ark., 1953). Hahn tarafından üretilen CISE (CuInSe_2) materyali, 900 °C sıcaklık ve 12 saat boyunca stokiyometrik oranlarda karıştırılarak elde edildi. Debye-Scherrer yöntemi uygulanarak, CISE örneklerinin yapısal analizleri yapılarak örgü sabitleri elde edildi. Daha sonraki dönemde, Shay ve Wernick tarafından kalkopirit bileşiklerinin ilk kapsamlı incelemesi rapor edildi (J. L. Shay & Wernick, 2017). Pamplin ise aralarında Cu tabanlı kalkopiritlerin de bulunduğu üçlü bileşiklerinin faz oluşum kuralları, termodinamik faz ilişkileri ve deneysel sonuçları hakkında çalışmalar gerçekleştirdi (B. Pamplin & Feigelson, 1979). Wagner ve grubu ise p-tipi CuInSe_2 soğurucu ve n-tipi CdS katmanından oluşan ilk heteroeklem yapısını ürettiler (Migliorato ve ark., 1975; Wagner ve ark., 1974). Heteroeklem yapı için, eriyikten büyütme yöntemiyle 600 °C'de 24 saat Se atmosferinde büyütülerek stokiyometrik p-tipi CISE tek kristali elde edildi. n-tipi CdS tabakası ise, p-tipi CISE üzerine 5-10 μm kalınlıklarda buharlaştırıldı. Omik kontak oluşumunda, CdS tarafına In ve CuInSe_2 tarafına ise Au kullanılarak temel hücre yapısı oluşturuldu. Tüm işlemlerin sonunda, hücre verimi % 5 civarında rapor edildi. Sadece bir yıl sonra aynı ekip, aynı heteroeklem yapısını kullanarak % 12 civarında hücre dönüşüm verimliliğine ulaşmayı başardılar. Kalın ve tek kristal wafer CuInSe_2 soğurucuların kullanılmasıyla PV cihazları üretme yaklaşımından vazgeçilerek, $E_g = 1,01 - 1,04$ eV bant aralığının üzerindeki tüm güneş spektrumunu soğurmak için yalnızca birkaç mikrometre kalınlıklarda, doğrudan bant aralıklı ince film CIS(e) soğurma katmanının gerçek potansiyeli fark edildi. Bu doğrultuda, yüksek verimli CuInGaSe_2 ince filmlerinin geliştirme çalışmalarına başlanmıştır.

Kazmerski ve ark., ince film CIS/CdS cihazlarını CdS katmanını 6 μm ve CIS soğurucu katmanını 5-6 μm kalınlığında uygulayarak % 4 - 5'lik bir dönüşüm verimliliğini rapor ettiler (Kazmerski ve ark., 1977). Ancak Mickelsen ve Chen (Boeing Aerospace, 1981), 5 μm toplam yığın kalınlığı kullanarak tüm katmanlar için ince film vakum biriktirme işlemleriyle % 9,4'lük bir CIS/CdS verimliliği sağladı (Kazmerski ve ark., 1981; Mickelsen ve ark., 1984). 1983 - 1984 yıllarında Boeing şirketi, üç kaynaklı birlikte (eş) buharlaştırma yönteminden elde edilen polikristal CIS ince filmlerde % 10'un üzerinde hücre verimliliği elde ettiler. Buna karşılık Arco Solar şirketi, Cu ve In metalik öncülleri kullanarak bir ön biriktirme ve daha sonra H_2Se reaktif gazı ile ısıtıl işlem uygulayarak CIGS soğurma katmanları için iki aşamalı reaksiyon sürecini geliştirdi ve % 14'lük yeni bir rekor verim değerine ulaşıldı. Şaşırtıcı bir şekilde uzun bir süre boyunca iki aşamalı yöntem ile üretilen hücrelerden, eş buharlaştırma yaklaşımıyla üretilenlere göre daha fazla güç dönüşüm verimliliği sağlanmıştır. Diğer yandan, bant aralığını yaklaşık 1 eV'den optimum değer olan 1,4 - 1,5 eV aralığına çıkarmak için Ga'nın eklenmesi, alkali elementlerin katkılanması ve bir çok yönüyle bilimsel çalışmaların gerçekleştirilmesi sonucunda CuInGa(S,Se)_2 (CIGSS) soğurma katmanları için dünya rekoru hücre verimliliği % 23,35'e kadar çıkarıldı (Y.-C. Wang ve ark., 2019). CIGTSS tabanlı güneş hücreleri için % 33,5 olan teorik verim göz önüne alındığında hala bu malzemelerde büyük bir gelişim potansiyelinin olduğu söylenmelidir.

1.4.1. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ 'nin Kristal Yapısı

CuInS_2 , CuGaSe_2 ve diğer Cu(In,Ga)VI_2 alaşımları, Şekil 11.'de gösterildiği gibi kalkopirit yapıda kristalleşmektedir (Paire ve ark., 2014). Kalkopirit birim hücresi dörtgen şeklinde ve metal atomlarının (Cu ve In/Ga) düzenli olarak sıralandığı iki istiflenmiş sfalerit veya Zinc Blend tipi birim hücrelerine karşılık gelmektedir. Elmas tipi yapı, IV. grup elementlerden oluşan yüzey merkezli kübik mono-atomik kristal yapıdır. Elmas tipi yapı üzerinden, sfalerit tipi yapıyı oluşturmak için IV. grup elementi sırasıyla II. grup ve VI. grup elementleri ile değiştirilir. Kalkopirit kristal yapısı için bir sonraki adım, grup II ögesinin grup I ve III ögeleriyle sıralı bir şekilde değiştirilmesidir. Sonuç olarak, birim hücre $\vec{c}$ yönünde ikiye katlanır. Kalkopirit yapıda her atomun, sp^3 - bağları ile bağlanmış düzenli bir tetragonal köşelerine yerleşmiş dört komşu atomu bulunmaktadır. Yani her S/Se atomu, iki Cu ve iki In atomuna tetrahedral olarak bağlıdır ve her metal atomunun en yakın

komşuları olarak dört S/Se atomu bulunmaktadır. Kalkopirit yapısı, yüzey merkezli kübik yapıya sahip, iç içe geçmiş iki anyon ve katyon alt örgüsü olarak da görülebilir (Schorr ve ark., 2015; Willoughby, 2014) .



Şekil 11. Elmas, Sfalerit ve Kalkopirit kristal yapıları

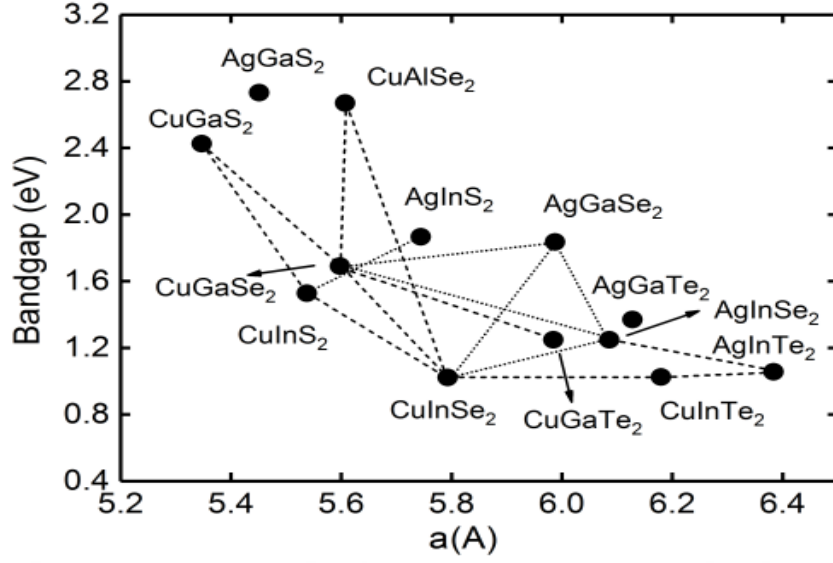
Deneyssel olarak üretilen kalkopirit bileşiklerde gözlemlenen yapısal özellikler, teorik olarak elde edilen yapı kurallarından biraz farklılık göstermektedir. Kalkopiritlerin benzersiz özellikleri, sfalerit yapısına göre üç farklı durumla ifade edilmektedir. Birincisi, genellikle eşit olmayan bağ uzunlukları (iki temel kimyasal bağ, A-C ve B-C'nin varlığına yol açan bir yerine iki katyon alt örgüsü) bulunmaktadır ($R_{A-C} \neq R_{B-C}$). İkinci olarak, birim hücre bozulma (distorsiyon) parametresi olan $\Delta = (c/2a \neq 1)$ ile orantılı tetragonal bozunma göstermektedir. Üçüncü olarak ise, anyonlar ideal dörtyüzlü $u_0 = 1/4$ noktasından x eksenine yönünde u miktarı kadar yer değiştirebilmektedir. Yapılan çalışmaların sonuçlarına göre u yer değiştirme miktarı Eşitlik 1. ile yaklaşık olarak hesaplanabilmektedir. Kalkopiritlerin yapısal ve elektronik özellikleri, yapıdaki diğer elementel kompozisyonlara göre yapısal (Δ , u) ve kimyasal ($A \neq B$) serbestlik dereceleri tarafından yönetilmektedir. Burada u değeri ise S/Se atomlarının x koordinatındaki konumlarını belirtmektedir. Bazı çalışmalarda kalkopirit yapıları malzemelerin rapor edilen örgü parametreleri ve u değerleri Tablo 3.'de listelenmektedir (M.-M. Chen ve ark., 2018; Feurer ve ark., 2017; Green, 2007).

$$u = \frac{1}{4} + \frac{R_{AC}^2 - R_{BC}^2}{a^2} \quad (1)$$

Tablo 3. Bazı kalkopirit kristal yapıları bileşik yarıiletkenlerin örgü parametreleri ve u değerleri

	$a = b$ (Å)	c (Å)	$\Delta = c/2a$	u	E_g (eV)
CuAlS ₂	5,334	10,444	0,979	0,275	3,49
CuAlSe ₂	5,602	10,946	0,977	0,269	2,71
CuInS ₂	5,523	11,118	1,0065	0,214	1,53
CuGaS ₂	5,356	10,433	0,974	0,275	2,43
CuInSe ₂	5,784	11,614	1,004	0,224	1,04
CuGaSe ₂	5,614	11,032	0,9825	0,250	1,68
CuInTe ₂	6,179	12,36	1,000	-	0,96
CuGaTe ₂	6,025	11,948	0,9915	-	1,35

Bağlanma uzunluğundaki fark, anyonun ideal konumundan uzağa içsel bir yer değiştirmesine yol açmakta ve böylece anyon alt örgüsünde hafifçe bozulma görülebilmektedir. Örneğin, CuInS₂ için Cu-S bağ uzunluğu 2,335 Å iken In-S bağ uzunluğu 2,464 Å civarında olduğu yapılan çalışmalar ile rapor edilmiştir. Bundan dolayı, S- atomu, In- atomlarından Cu- atomlarına doğru hareket ederek, c/a oranı ideal değer olan 2,0'dan sapma gösterir ve 2,013 olan bir gerilmiş birim hücre şeklinde sonuçlanmaktadır. Sonuç olarak, kalkopirit yapı düzenli değildir ve kristal c eksen boyuna çarpık bir durum sergilemektedir (Abrahams & Bernstein, 1973; Jaffe & Zunger, 1983). Anyon pozisyonu, içsel yer değiştirme kusurları, boşluklar, ara yerler ve dışsal kusurlar dahil olmak üzere katyon dağılımından etkilenmektedir. Anyon konumu, kalkopirit yarıiletken malzemelerin bant aralığı enerjisini doğrudan etkilediğinden dolayı anyon parametresi olan x değeri, yapının en önemli yapısal parametresini oluşturmaktadır. Benzer bir yaklaşım ile kafes bölgesi kuralı başına dört elektronu ihlal etmeden üçlü bir I-III- VI₂ bileşiğine farklı metaller eklenmesi ile dörtlü, beşli gibi kalkopirit alaşımların elde edilmesine olanak sağlamaktadır. Ga atomunun yapıya eklenmesi ile iletkenlik türü gibi temel elektronik özellikler alaşım oluşumundan etkilenmezken, kafes parametreleri, bant aralığı, alaşım stokiometrik oranları ve kırılma indisi gibi özelliklerinde doğrusal değişim gözlenmektedir (Vegard's Law). Bu değişime örnek olarak, CIS alaşımına Ga katkılanmasıyla CIGS'in bant ve örgü parametrelerinin değişimi Şekil 12. ile verilmektedir (B. R. Pamplin ve ark., 1979).



Şekil 12. Cu tabanlı kalkopirit yapıların bant ve örgü parametrelerinin lineer değişimi

1.4.2. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ 'nin Elektriksel Özellikleri

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ 'nin soğurma katmanlarının elektriksel iletkenlikleri, güneş hücreleri için dönüşüm verimliliklerini kontrol etmede büyük bir rol oynamaktadır. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ bileşiklerinin oda sıcaklığında veya düşük sıcaklıkta elektriksel yük taşıma özellikleri, dışardan herhangi bir katkı malzemelerine ihtiyaç duymadan, elementlerin kompozisyon oranlarını değiştirerek kolayca arzu edilen şekilde ayarlanabilmektedir. Groenick ve Janse, yapmış oldukları çalışma ile moleküler sapma (Δm) ve değerlik stokiyostrisindeki sapma (Δy) olarak iki bağımsız parametre ortaya koydular ve bu parametreleri;

$$\Delta m = \frac{x}{y} - 1, \quad \Delta y = \frac{2z}{x + 3y} - 1 \quad (2)$$

şeklinde ifade ettiler. Eşitlik 2.'de belirtilen Δm ve Δy oranları sırasıyla katyonların ve anyonların durumlarını belirtmektedir. Burada x (M_{Cu}), y ($M_{\text{In/Ga}}$) ve z ($M_{\text{S/Se/Te}}$), türetilen yapının atomlarının atomik konsantrasyonlarıdır. Her iki eşitlik için genel yaklaşım durumlarını; $\Delta m < 0$ (katyon – fakiri), $\Delta m > 0$ (katyon – zengini), $\Delta y < 0$ (anyon – fakiri), ve $\Delta y > 0$ (anyon – zengini) olarak belirtmişlerdir (Groenink & Janse, 1978).

Binsma, CuInS₂ bileşiğinin Cu₂S-In₂S₃ faz diagramında Δy 'nin 0 olduğu durum için yapının sergilediği kusurlu durumun düzeltilmesinin Δm 'de yapılan değişikliklerle bağlantılı olduğunu rapor etmiştir. Ancak, Δm 'deki değişim kalkopirit malzemenin iletkenlik tipini değiştirmemektedir. Numunelerde, anyon katkısına göre stokiometrideki sapma (Δy) elektriksel özellikleri etkilemektedir. İletkenlik türü, taşıyıcı konsantrasyonu ve mobilité gibi Cu-III-VI₂ kalkopiritlerin elektronik özellikleri esas olarak yapı içerisindeki doğal kusurlar tarafından belirlenmektedir (Binsma, 1981). CuInS₂ kristallerinin kükürt atmosferinde tavlamaının p-tipi iletkenliğe yol açtığı ve In atmosferinde tavlamanın n-tipi iletkenliğe yol açtığı deneysel olarak doğrulanmış ve kükürt boşlukları verici (donör) seviyelerine yol açarken, katyon boşlukları alıcı (akseptör) seviyelerine neden olduğu literatürde birçok çalışma ile rapor edilmektedir (Tell ve ark., 1972). Cu boşlukları (V_{Cu}) ve Cu_{In} kusurları, p-tipi iletkenlik için alıcı (akseptör) olarak katılırken, S boşlukları (V_S), V_{In} ve In_{Cu} kusurları CIS katmanlarında n-tipi iletkenlik için verici (donör) olarak hareket etmektedir. Δy 'nin pozitif olması numunenin muhtemelen metal boşluklarının ve aşırı S'nin katılımı ile p-tipi iletkenlik göstermektedir. Δy 'nin negatif olmasında ise n-tipi iletkenlik davranışı sergilemektedir. CuGaSe₂ dışındaki Cu tabanlı soğurma katmanları, ısıtılarak uygulanarak iletkenlik tipi p'den n'ye kolayca dönüştürülmektedir (Kodigala, 2011).

Tablo 4. Cu-III-VI₂ kalkopirit yapıları numunelerin elektriksel özellikleri

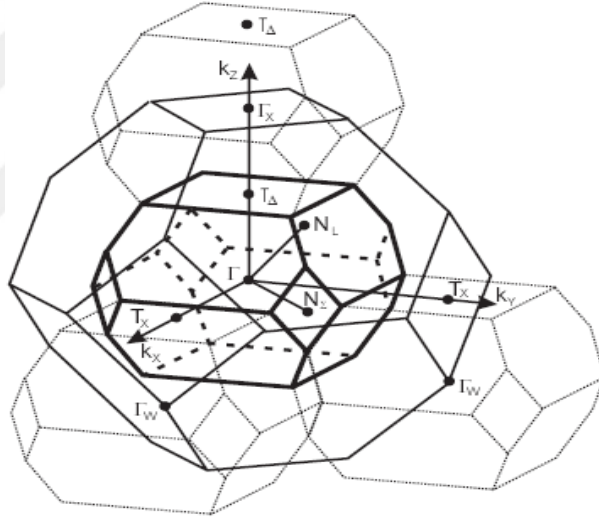
	Tipi	$\rho(\Omega\text{-cm})$	n veya p (cm^{-3}) Taşıyıcı yoğunluğu	μ (cm^2/s)	Tavlama atmosferi
CuInS ₂	p	1	1×10^{17}	15	Maks. S
	n	5	3×10^{16}	200	Min. S
CuInSe ₂	p	0,5	1×10^{18}	10	Maks. Se
	n	0,05	4×10^{17}	320	Min. Se
CuGaSe ₂	p	0,05	5×10^{18}	20	-
CuInGaSe ₂	p	2,67	$1,8 \times 10^{16}$	6,1	Maks. Se
	p	4,64	$3,3 \times 10^{16}$	2,8	Maks. Se

Tablo 4.'den de görüldüğü gibi, p-tipi soğurma katmanı olarak kullanılan CuIn_{1-x}Ga_x(S,Se)₂ ince film katmanlarının taşıyıcı yoğunluğu genellikle 10^{16} ile 10^{18} cm^{-3} arasında değişmektedir.

1.4.3. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ 'nin Brillouin Bölgesi ve Optiksel Özellikleri

Bir yarıiletkenin optik özellikleri, elektronik bant yapısıyla yakından ilişkilidir. Bir kalkopirit bileşiğinin elektronik bant yapısı ise, her iki yapıda da (çinko blend ve kalkopirit) kimyasal bağlanma hibrit sp^3 -orbitaleri aracılığıyla gerçekleştiğinden, prensipte II-VI grubu bileşik yarıiletkenlerin bant yapısından türetilir (J. Shay, 1975).

Yarıiletkenlerin elektronik bant yapısı k -uzayında verilmektedir. Kalkopirit (CH) ve çinko blend (ZB) Brillouin bölgeleri Şekil 13. ile sunulmuştur. Kalkopirit birim hücrenin sekiz atom içermesinden dolayı hacmi, ZB yapısından Brillouin bölgesi olarak dört kat daha küçüktür ve CH'nin her noktada birçok enerji düzeyi dört kat daha fazladır. ZB Brillouin bölgesinin dört farklı dalga vektörü seti, dört kat daha küçük CH Brillouin bölgesinin tek bir noktasına katlanır. Üç ana simetri noktası ve ZB'deki kökenleri Tablo 5. ile özetlenmiştir.

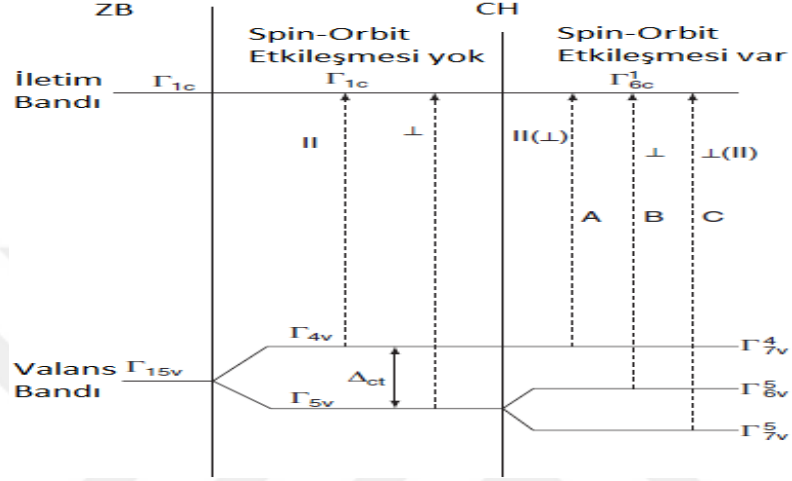


Şekil 13. Kalkopirit (CH) Brillouin bölgesi ve çinko blend (ZB) Brillouin bölgesi ile ilişkisi (Noktalı çokyüzlü, CH Brillouin bölgesine katlanan ZB karşılıklı uzay bölgelerini göstermektedir.)

Tablo 5. CH ve ZB yüksek simetri noktaları

CH simetri noktası	ZB ile ilgili simetri noktası			
$\Gamma(000)$	$\Gamma(000)$	$X(002)$	$W(201)$	$W(021)$
$T(001)$	$\Delta(001)$	$\Delta(00\bar{1})$	$X(200)$	$X(020)$
$N(110)$	$L(111)$	$L(\bar{1}\bar{1}1)$	$\Sigma(1\bar{1}0)$	$\Sigma(\bar{1}10)$

ZB kristallerinin çoğunun değerlik bantları, s- ve p-benzeri orbitallerden oluşurken, Cu-III-VI₂'nin en üst değerlik bantları, değerlik bandındaki Grup-I metalinin d-seviyelerinden büyük ölçüde etkilendiği bildirilmektedir. Sonuç olarak değerlik bandı, spin-yörünge etkileşimi ve tetragonal yapıdaki kristal alan etkisi nedeniyle üç tekli banda bölünme sergiler (J. Shay ve ark., 1972).



Şekil 14. Kalkopirit yapıda elektronik geçişler için seçim kuralları ve bant yapısı

Şekil 14.'deki Γ_{15v} seviyeleri arasındaki etkileşim, en üstteki Γ_{4v} 'nin enerji seviyesini daha yüksek enerjilere yükseltecek ve böylece bir kalkopiritin Γ noktasındaki doğrudan bant aralığı genel olarak ilgili II-VI bileşiklerinin bant aralığı değerlerinden 1 eV daha düşük olarak görülmektedir. Jaffe ve Zunger tarafından yapılan teorik hesaplamalar ile kalkopirit yapılarıdaki azalan bant aralığının, p-d hibritlerinden kaynaklanan kimyasal etki (ΔE_{kim}) ve kalkopiritteki anyon yer değiştirmesiyle ilgili yapısal etki ($\Delta E_{yapı}$) olarak iki etki ile açıklanabileceği belirtilmiştir (Jaffe & Zunger, 1983). Band yapısından da anlaşıldığı gibi üç olası geçişin mümkün olduğu görülmektedir. Bu geçişler, Şekil 14. üzerinde (i) A, (ii) B ve (iii) C olarak işaretlenmiş ve sırasıyla,

- i. Valans bandından, iletim bandına olan elektronik geçiş ($E_A = 0,99 - 1,68$ eV),
- ii. Kristal örgü alanı etkisinden valans bandındaki yarılmalardan dolayı oluşan elektronik geçiş ($E_B = 1,04 - 1,78$ eV),
- iii. Spin-orbit etkileşimi sebebiyle oluşan elektronik geçiş ($E_C = 1,22 - 1,98$ eV)

kaynaklı geçişler olarak belirtilmektedir (J. Shay, 1975; J. Shay ve ark., 1972).

Kalkopirit yapıda elektronik geçişler de seçim kuralları ve bant yapısı ince film içerisindeki elementel bileşim oranına bağlıdır. CIGS kalkopirit alaşımlarının ise optik bant aralığı (E_g), 1,0 eV (CuInSe_2) ile 2,43 eV (CuGaS_2) arasında değişebilen In ve Ga elementlerin bileşim oranlarına göre ayarlanabilmektedir. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ kalkopirit yapısının optik bant aralığı (E_g), doğrusal yaklaşım modu (Vegard yasası) kullanılarak hesaplanabilir (Lundberg ve ark., 2005).

$x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ ve $y = [\text{S}]/([\text{S}]+[\text{Se}])$ oranlarını belirtmek üzere, CIS ve CGS alaşımlarının bant aralıkları kullanılarak CIGS ve CIGSe bant aralıkları belirlenerek sırasıyla Eşitlik 3. ve Eşitlik 4. ile birlikte verilmektedir.

$$E_g^{\text{CIGS}}(X) = \{(1 - X)E_g^{\text{CIS}} + XE_g^{\text{CGS}} - b^{\text{CIGS}}X(1 - X)\} \quad (3)$$

$$E_g^{\text{CIGSe}}(X) = \{(1 - X)E_g^{\text{CISe}} + XE_g^{\text{CGSe}} - b^{\text{CIGSe}}X(1 - X)\} \quad (4)$$

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S}_y\text{Se}_{1-y})_2$ yapısı için ise CIGS ve CIGSe alaşımlarının bant aralıkları aşağıdaki hesaplamalar kullanılarak;

$$E_g^{\text{CIGSSe}}(X, Y) = (1 - Y)\{(1 - X)E_g^{\text{CISSe}}(Y) + XE_g^{\text{CGSSe}}(Y) - b^{\text{CIGSe}}X(1 - X)\} \\ + Y\{(1 - X)E_g^{\text{CISSe}}(Y) + XE_g^{\text{CGSSe}}(Y) - b^{\text{CIGS}}X(1 - X)\} \quad (5)$$

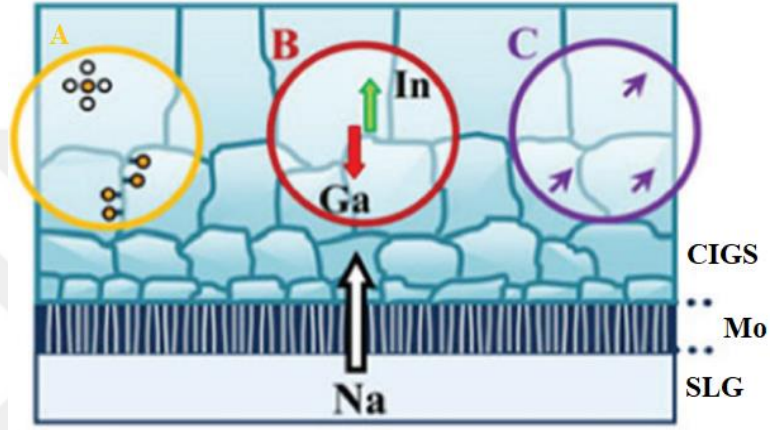
şeklinde Eşitlik 5. ile ifade edilmektedir. Burada b , Cu tabanlı kalkopirit yapılar için optik bükülme (bowing) sabitleridir ve bu değer kalkopiritler için 0,15 – 0,31 eV arasında değişiklik gösterebilmektedir (Paire ve ark., 2014). Cu tabanlı kalkopiritler için bant aralığı 1,0 - 2,43 eV arasında ayarlanabilmesine rağmen, şimdiye kadar üretilmiş yüksek dönüşüm verimliliği sunan CIGS güneş hücrelerinin bant aralığı 1,1 ile 1,2 eV aralığında olduğu rapor edilmiştir. 1,2 eV, AM1.5G güneş spektrumunun uygun olan 1,5 eV değerinin altındadır (Y.-C. Wang ve ark., 2019). Ancak geniş bant aralıklı kalkopiritlerin hazırlanması aşamasında stokiometrik kaymalar kaynaklı, film boyunca homojen dağılım zorlukları ile karşılaşmaktadır. Bu nedenle, geniş aralıklı CIGS malzemeleri için önemli ölçüde rekombinasyon merkezleri ve beklenmedik yüzey bant hizalanma sorunları görülmektedir (J. L. Shay & Wernick, 2017).

1.5. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ İnce Film Üretim Yöntemleri

Birkaç mikron kalınlığındaki ince film PV hücreleri, sahip olduğu avantajlarının yanı sıra nem ve oksijenden kaynaklanan hasarlara karşı hassas olmaları ve karmaşık yapılarının etkisiyle daha yüksek kusur yoğunluklu bir yapı sergilemektedirler (Zhou, 2015). Çeşitli film biriktirme süreçleri, ultra ince filmleri atomik/moleküler katmanda istenen kalınlık ve işlevsellikte olmasına olanak sunmaktadır. Cu-tabanlı malzemelerin biriktirilmesinde esas olarak birlikte (eş) buharlaştırma, püskürtme veya çözelti bazlı teknikler ve ardından ince filmler halinde S/Se buharlarının varlığında ısıtılma işlemi adımları ile gerçekleştirilen yöntemler uygulanmaktadır. Vakuma dayalı biriktirme teknikleri karmaşık ve pahalı olduğundan, çözeltiye dayalı tekniklerin düşük maliyeti, büyük ölçekli üretim olanağı ve esnek alt tabakalara uygulanması nedeniyle CIGSSeTe soğurma katmanlarının üretim aşamasında sıklıkla tercih edilmektedir (Azimi ve ark., 2014; Yuan ve ark., 2010).

Standart CIGS güneş hücrelerinin hazırlanması, cam altlık malzemelerin üzerine Mo ince filmlerin büyütülmesi ile başlamaktadır. Cam altlık malzemesinin seçilerek, Mo ve CIGSSeTe ince filmlerinin büyütülmesiyle devam eden hücre yapılarında camdan soğurma katmanının içerisine doğru difüze olan Na'nın cihaz kalitesi açısından birincil derecede önemi bulunmaktadır. Daha önce bahsedildiği gibi, bazı film üretimi sırasında Na'nın dışarı difüzyonunu önlemek için cam altlık ile Mo filmi arasına SiN, SiO₂ veya Cr gibi bloke edici katmanlar üzerine yapılan çalışmalara literatürde rastlanmaktadır. CIGSSeTe ince filmlerinin geliştirilme süreçlerinde Na'nın faydalı etkileri görülmesiyle NaF, Na₂Se veya Na₂S gibi Na içeren kaynakların kullanılması ile daha sonra soğurma katmanı büyütülmeden önce metalik prekürsör katmanları üzerine biriktirilerek Na'nın filme kontrollü ve homojen bir şekilde dahil edilmesi sağlanabilmektedir (Sakdanuphab ve ark., 2011; Salomé ve ark., 2012; Salome ve ark., 2014; Shin ve ark., 2011). CIGSSeTe ince film soğurma katmanı büyütülme öncesinde veya sonrasında Na katkılanmasının kontrolüyle metal veya polimer folyolar gibi diğer alternatif altlık malzemelerinde kullanmasına izin vermektedir. Na katılmasının Cu tabanlı kalkopirit ince filmlerde en belirgin etkileri daha iyi film morfolojisi ve filmlerin daha yüksek iletkenlik sergilemesi olarak görülmektedir. Ayrıca, Şekil 15. ile görüldüğü gibi Na'nın dahil edilmesi, A) tane sınırı pasivasyonu, B) galyum ayrımı ve C) kristalografik yönelimdeki değişiklikler nedeni ile soğurma katmanına kusur dağılımında faydalı değişikliklere neden olmak gibi çok yönlü etkileri rapor edilmektedir (Sakdanuphab ve ark., 2011). Film büyümesi sırasında, Na'nın dahil edilmesi Na-Se gibi bileşiklerin

oluşumunun görüldüğü reaksiyon kinematığında CIGS'in büyüme sürecinin yavaşlatılmasına ve aynı zamanda Se/S'nin filme dahil edilmesini kolaylaştırabilmektedir. Ayrıca CIGS'in faz diyagramında, Na'nın etkisiyle CIGS fazının varlık aralığının genişlemesine katkıda bulunduğu ve Na içeren filmlerin telafi edici $V_{S/Se}$ donörlerinin sayısının azalmasından kaynaklanan daha yüksek iletkenliğe sahip olduğunu gösteren önemli çalışmalar bulunmaktadır (Mungan ve ark., 2012; Tokio Nakada ve ark., 1997; Rudmann ve ark., 2005).



Şekil 15. CIGS soğurma katmanına Na eklenmesiyle meydana gelen değişiklikler

Soğurma katmanı biriktirme sırasında, Mo yüzeyinde bir $MoS_2/MoSe_2$ ince filmi oluşabilir. $MoSe_2$, p-tipi iletkenliğe, 1,4 eV bant aralığına ve c eksenı boyunca zayıf Van der Waals bağına sahip bir yarıiletkenler. Kalkopirit yapılar için, c eksenının ara yüzeye paralel olduğu ve Van der Waals düzlemlerinin ara yüzeye dik olduğu belirtilmektedir. Standart $Cu(In,Ga)Se_2$ filmleriyle karşılaştırıldığında $MoSe_2$ 'nin daha büyük bant aralığı nedeniyle, $MoSe_2$ tabakası $Cu(In,Ga)Se_2$ 'deki azınlık taşıyıcılar (elektronlar) için düşük rekombinatif bir arka yüzey alanı ve aynı zamanda çoğunluk taşıyıcılar (delikler) için düşük dirençli bir kontak sağlamaktadır (Abou-Ras, Kostorz, Bremaud, ve ark., 2005; Assmann ve ark., 2005; Wada ve ark., 2001).

CIGS ince filmleri, In açısından zengin bir genel elementel bileşim oranı sergilemektedir. İzin verilen stokiyometrik sapmalar, büyük ve bileşim oranına göre geniş bir işlem penceresi sunmaktadır. Özellikle, numuneler Na içeriyorsa $(In + Ga)/(In + Ga + Cu)$ oranları % 52 - 64 arasında olduğunda verimlilikleri % 14'ün üzerinde olan hücreler elde edilebilmektedir. Bu nedenle, yüksek kaliteli malzeme için büyüme süreçleri, Cu açısından

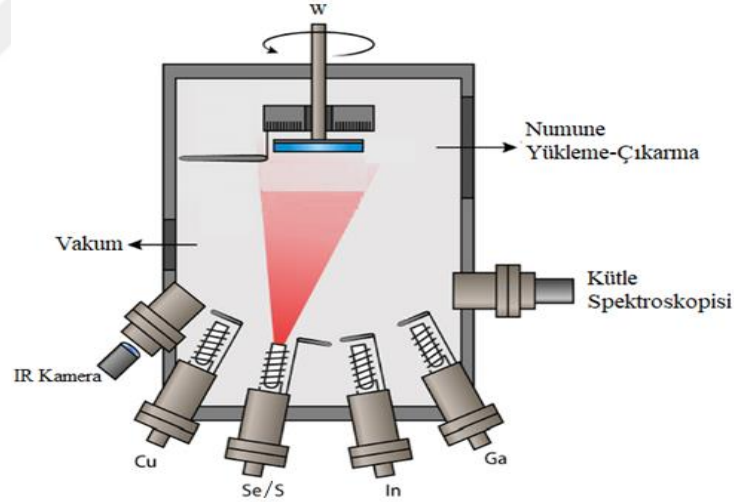
zengin bir aşamadan geçmeli, ancak In açısından zengin bir genel bileşim ile sonuçlanmalıdır (Depredurand ve ark., 2011; Singh & Patra, 2010; Turcu ve ark., 2002). Bu doğrultuda CIGS soğurma katmanı büyütme yöntemleri iki ana gruba genelleştirilebilir. Birincisi, çok kaynaklı bir sistem ile ince film büyütmenin gerçekleştirildiği eş zamanlı buharlaştırma yöntemidir. İkincisi ise Cu, In ve Ga metal öncül katmanlarının tasarlanan sıra ile büyütülme adımından sonra yüksek sıcaklıkta elementel S/Se ya da toksik H_2Se/H_2S atmosferinde tavlama işlemi ile filmlerin büyütüldüğü iki aşamalı buharlaştırma yöntemidir. Ancak, bu üretim metotları için maliyet ve yeniden üretim için tekrarlanabilirlik problemlerinin yanı sıra büyük alanlı hücreler için homojen bir şekilde üretime uygun olması göz önünde bulundurulmalıdır. Düşük malzeme miktarı, kısa zamanda üretim ve bu süreçte harcanan enerji miktarları da üretim yöntemlerinin tercihinde diğer kriterleri oluşturmaktadır (Kemell ve ark., 2005; Y.-C. Wang ve ark., 2019).

Vakum altında büyütülen ince filmler, dolayısıyla uygun basınç ve sıcaklık uygulanarak ince film halde üretilmek istenen hedef malzemeden koparılan atomların yönlendirilmesi ile altlık malzemesi üzerine büyütülmektedir. Bu yöntem, üretilen filmlerin belirlenen stokiometrik oranlarda bileşimi ve stokiometriyi kontrol etme olanağı sunmasının yanı sıra uygun şartlarda yeniden film üretiminde tekrarlanabilirlik sağlamaktadır (Green, 2007). Vakum altında üretilen ince film güneş hücrelerinden yüksek verim elde edilmekte ancak üretim maliyetleri artmaktadır. Vakum kullanılmadan üretilen film büyütme yöntemleri ise daha az malzeme kullanımının yanında hücre verimlilikleri daha düşük olarak görülen alternatif ve daha kolay üretim aşamaları sunmaktadır. Sprey püskürtme, elektro - depolama veya spin kaplama yöntemleri ile CIGS ve CZTS gibi soğurma katmanlarının ince film olarak hazırlanması çok fazla tercih edilen yöntemlerdir.

1.5.1.Eş Zamanlı Buharlaştırma Yöntemi

Eş (birlikte, ortak) zamanlı buharlaştırma ile CIGS soğurucu katman biriktirilmesi orijinal olarak Boeing şirketi tarafından uygulanmış ve daha sonra Uluslararası Yenilenebilir Enerji Laboratuvarında (NREL, ABD) modifiye edilerek hücre özellikleri ve verimliliği geliştirilmiştir (Albin ve ark., 1992). Eş zamanlı buharlaştırma yöntemiyle üretilen CIGS güneş hücrelerinin en yüksek verimliliği şu anda % 22,6'dır ve Zentrum für Sonnenenergie und Wasserstoff (ZSW, Almanya) tarafından bildirilmiştir (Philip Jackson ve ark., 2016). Ayrıca ZSW endüstriyel olarak üretilen geniş alanlı CIGS ince film güneş hücrelerinden ~

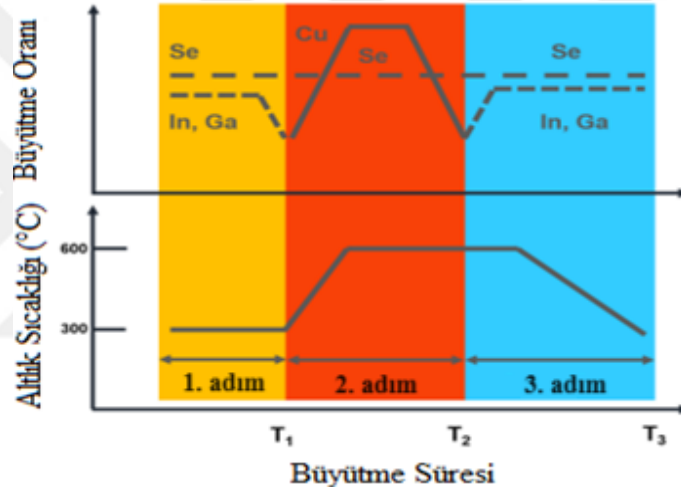
% 15 civarında güç dönüşüm verimliliği bulunan modül üretimi gerçekleştirmektedir (Powalla ve ark., 2013). Yüksek kaliteli bir CIGS soğurucu katmanı, eş zamanlı buharlaştırma işleminde ısıtılmış bir altlık üzerine Cu, In, Ga ve S/Se elementlerinin uygun oranlarda ve homojen olarak termal buharlaştırma süreçlerini gerektirir. Şekil 16. ile yüksek vakumlu bir ortamda eş buharlaştırma sisteminin CIGS ince filmleri üretimi için tipik bir şematik gösterim sunulmaktadır. İyi bir kristalleşme ve tane büyümesi sağlanması, tüm biriktirme işlemi sırasında yaklaşık 400 – 600 °C'lik bir altlık sıcaklığı gerektirmektedir. Her metal için buharlaşma sıcaklıklarının tipik aralıkları Cu için 1300°C ila 1400°C, In için 1000°C ila 1100 °C, Ga için 1150 °C ila 1250 °C ve Se buharlaşması için 250 °C ila 350 °C civarındadır. Her kaynakta farklı olan buharlaşma oranları, kaynakların buharlaşma sıcaklıkları ayarlanarak kontrol edilir ve ayrıca bir kütle spektrometresi tarafından izlenerek filmin büyütülmesi sırasında kontrol olanağı sağlanabilmektedir. Sonuç olarak, buharlaşma sırasında filmin elementel bileşimi ve büyümesi, akış dağılımı hızı ile belirlenebilmektedir (Liang ve ark., 2016; Paire ve ark., 2014; Schorr ve ark., 2015).



Şekil 16. Cu(In,Ga)Se₂ filmlerinin, ısıtılmış bir altlık üzerine çok kaynaklı elementel eş buharlaştırma yoluyla biriktirilmesinin şeması

Yüksek verimli CIGS güneş hücreleri üretmek için, elementlerin biriktirme hızları ve dizilimleri gibi eş zamanlı yöntem için farklı büyütme yaklaşımları geliştirilmiştir. Bu dizilimler içerisinde en çok Şekil 17.'de şematik olarak gösterilen üç aşamalı süreç kullanılmaktadır. Bu işlemin birinci ve üçüncü aşamalarında In ve Ga, CIGS'in ön ve arka yüzeylerinde Cu eksikliği olan bir bileşim oluşturmak üzere S/Se atmosferi varlığında

buharlaştırılır. İkinci aşamada ise, Cu açısından zengin bir bileşim elde etmek için S/Se ile birlikte üretim gerçekleştirilmektedir. Büyüme sırasında filmlerdeki Cu difüzyonu, çoğu durumda Cu-fakiri, homojen bir Cu dağılımı ve nispeten hızlı olacak şekilde büyütme sağlanır. In ve Ga'nın difüzyonunun Cu'a göre daha düşük olması, işlem sırasında $[In]/[Ga]$ oranındaki stokiometrik değişiklikler film boyunca farklı $[In]/[Ga]$ konsantrasyonlarına neden olabilir. Bu işlem, doğal olarak CIGS soğurucu katmanında arka ve ön yüzeylerine doğru yüksek bir $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranına yol açmakta ve böylece bant aralığı derecelendirmesi olarak bilinen CIGS soğurucu katmanının üretimi sağlanmaktadır. Soğurucudaki bant aralığı derecelendirmesinin, cihaz performansı için faydalı olduğu bilinmektedir (Dullweber ve ark., 2001; Theelen ve ark., 2015).

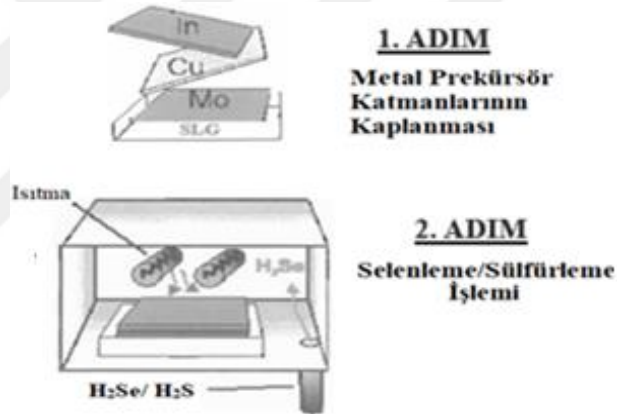


Şekil 17. Cu, Ga, In ve Se elementlerinin şematik biriktirme hızları ve eş zamanlı buharlaştırma işlemi için altlık sıcaklığı profilleri

S/Se elementlerinde Cu, Ga ve In'a göre daha düşük yapışma katsayısına sahip olmalarının yanı sıra yüksek buhar basınçları bulunmaktadır. CIGSSe ince filmlerin büyütülme süreci, yetersiz S/Se atmosferi durumunda In_2Se veya Ga_2Se şeklinde In ve Ga kaybına neden olarak istenmeyen fazların oluşumu ile sonuçlanabilmektedir. Bu durumun önlenmesi için film üretimi sırasında S/Se zengini bir atmosfer olacak şekilde kaplama sistemi ayarlanarak buharlaştırma işlemi yapılmaktadır. Maksimum S/Se atmosferinde büyütülen CIGS filminin büyüme aşamasında, S/Se ile metalik prekürsörler yüzeyde kimyasal reaksiyona girerek CIGS yapısının üzerinde büyütme sürecinden sonra elementel S/Se olarak bulunabilir veya CIGS yapısını oluşturmadan Cu-In-Ga prekürsör katmanları ile ikincil fazlar olarak görülebilir.

1.5.2. İki Aşamalı Buharlaştırma Yöntemi

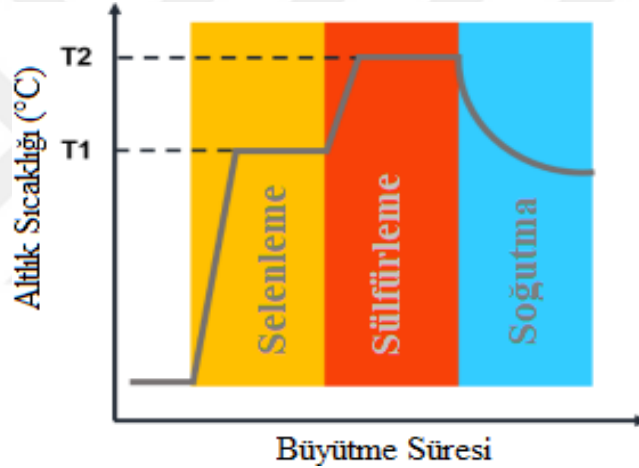
İki aşamalı büyütme yöntemi, ilk olarak ARCO Solar Inc. tarafından geliştirilmiştir (K Mitchell ve ark., 1988; KW Mitchell ve ark., 1988). Bu yöntemde ilk adım, tercih edilen katman sıralamaları şeklinde Cu-In-Ga metal prekürsör katmanlarının farklı kaplama yöntemleri ile arka kontak/altlık malzemeleri üzerine büyütülmesidir. Daha sonra ikinci adım da üretilen filmlere, inert (azot veya argon) atmosferiyle birlikte S/Se ortamında buharlaştırılması sonucunda CIGS ince filmleri hazırlanmaktadır. ARCO Solar Inc. ve diğer araştırmacılar bu iki aşamalı büyütme yöntemini modifiye etmiş ve CIGS soğurucu oluşturma işleminde önemli bir ilerleme kaydetmişlerdir. Yakın zamanda, Solar Frontier şirketi ise iki aşamalı yöntemle büyütülen CIGS hücrelerinde % 22,8'lik rekor hücre verimliliği elde etmişlerdir (Feurer ve ark., 2017; Friedlmeier ve ark., 2017).



Şekil 18. İki aşamalı buharlaştırma yönteminin şematik gösterimi

Şekil 18. ile verilen iki aşamalı buharlaştırma yönteminde, metalik prekürsör katmanlarının yüzey morfolojisi, stokiometrik bileşimi, homojenliği ve yoğunlukları ısıtma işlem sonrası oluşturulan CIGS filminin özelliklerinde önemli etkilere sahip olduğu bildirilmektedir. CIGS kalkopirit yapının oluşumu, S/Se adımında reaksiyon kinetiğine ve büyük ölçüde metalik prekürsörlerin özelliklerine bağlıdır. Metalik prekürsör yüzeyindeki indiyum açısından zengin faz, selenizasyon işlemi sırasında soğurma katmanında nispeten düşük yüzey düzgünlüğüne yol açarak işlemin tekrarlanabilirliğini etkileyebilmektedir. Bu yöntemle yüksek verimli CIGS güneş hücrelerinin hazırlanması için ilk adımda homojen ve pürüzsüz bir metalik prekürsör katmanlarının büyütülmesine özellikle dikkat edilmesi gerekmektedir (Muzzillo ve ark., 2016; Niki ve ark., 2010; U Rau ve ark., 2014).

Sülfürizasyon / Selenizasyon (S/Se) işlemi olan iki aşamalı yöntemin ikinci adımında, seyreltilmiş H_2Se ve H_2S reaktif gazları veya saf halde Se ve S tozları en yaygın kaynaklar olarak kullanılmaktadır. S/Se atmosferi oluşturularak $500\text{ }^{\circ}C$ 'nin üzerindeki kaplama sıcaklıklarına çıkış hızı yüksek olan fırınların (hızlı termal işleme, RTA) kullanımı ise büyütme işlemlerinde kolaylık sağlamaktadır. RTA'da sülfürleme işleminden önce, metalik katmanların üzerine isteğe bağlı olarak çok ince bir S/Se katmanı büyütülebilir. Çok ince bir S/Se katmanının büyütülmesi, ikinci adımın ısı işlem süresinin azaltılmasına yardımcı olacaktır. RTA sırasında ise altlık malzemesi, Mo arka kontak ve CIGS soğurma katmanı aralarındaki ısı alış – verişleri tüm sistem üzerinden termal denge göz önünde bulundurularak, altlık malzemesinin olduğu yöndeki ısıtıcı kaynağı kaplama sıcaklığından yaklaşık $30\text{ }^{\circ}C$ fazla olacak şekilde ısıtılabilir (Niki ve ark., 2010).



Şekil 19. Cu, Ga, In ve Se elementlerinin, S/Se'ye göre iki aşamalı yöntem için altlık sıcaklık profili şematik gösterimi

Üretilmesi planlanan CIGSSe ince filmlerde; ön yüzeyindeki bant aralığını artırabilen, yüzey rekombinasyon kayıplarını azaltabilen ve S/Se açısından zengin bir yüzeye sahip olması sıklıkla önerilmektedir. Yüksek sıcaklıkta iki aşamalı yöntemle soğurma katmanı oluşturma işlemi, 10 dakikadan daha kısa sürede tamamlanabilir ve eş zamanlı buharlaştırma ile üretilen filmlere benzer elektronik kalitede soğurucu katmanlar üretilebilir. İki aşamalı buharlaştırma yönteminde üretilen CIGS filmlerinin nihai kalınlığı, metalik prekürsör kalınlıklarından yaklaşık üç kat daha büyük olup ortalama $2\text{ }\mu m$ civarında görülürken, eş zamanlı buharlaşma yönteminde ise film kalınlıkları anlık kontrol sistemleriyle istenilen kalınlıklarda ayarlanabilmektedir (U Rau ve ark., 2014).

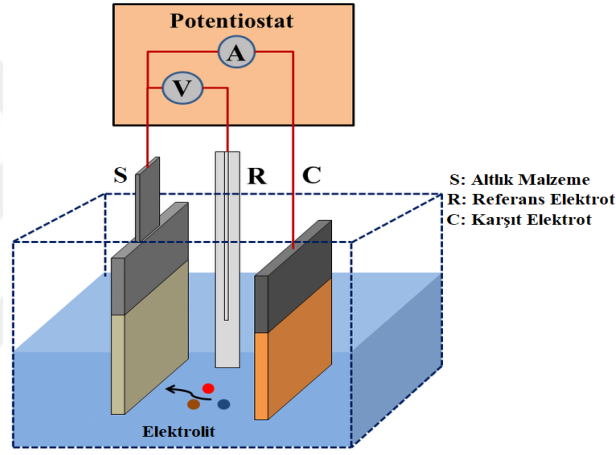
İki aşamalı yöntem ile soğurma katmanı oluşturma süreci, eş zamanlı işleme göre daha az ham madde kullanımı ve daha az maliyet fırsatı gibi birçok avantaj sunmaktadır. Bu yöntemin tekrarlanabilirliği ile geniş alanlı güneş hücresi üretimi sağlamak mümkün olabilmektedir. Ancak, iki aşamalı yöntem ile üretilen filmlerde genel elementel bileşim dağılımının (homojenliğin) kontrol edilmesi problemi ile karşılaşilmektedir.

1.5.3. Diğer Soğurma Katmanı Büyütme Yöntemleri

Eş buharlaştırma ve iki aşamalı film büyütme yöntemlerinin yanı sıra yüksek kalitede filmler elde etme, geniş alanlı hücreler için optimum filmlerin büyütülmesi ve üretim maliyetlerinin azaltılması gibi başlıca sorunların çözülmesinde, diğer ince film büyütme yöntemleri kullanılarak Ar-Ge çalışmaları devam etmektedir. Püskürtme, ani buharlaştırma (flash evaporation), kapalı hacimde buharlaştırma, kimyasal buharı ile büyütme gibi diğer vakuma dayalı ince film üretme teknikleri kullanılarak CIGSSeTe filmlerin üretimi, analizi ve verimlilik değerlendirme çalışmaları literatürde bulunmaktadır (Y.-C. Wang ve ark., 2019). Ayrıca, Moleküler ışın epitaksi (MBE) veya metal organik kimyasal buhar biriktirme (MOCVD) gibi epitaksiyel bileşik filmler büyütme için kullanılan sistemlerle üretilen CIGS filmleri için faz ayrımı ve kusur oluşumu gibi yapısal davranış özellikleri analizlerine odaklanan çalışmalar da rapor edilmiştir. Ancak, bu yöntemler ile yüksek verimli CIGS güneş hücrelerinin soğurma katmanlarının hazırlanması ve değerlendirmesine yönelik rapor edilmiş çalışmalar bulunmamaktadır. İnce film halde vakum içermeyen başka yöntemler ile geliştirme girişimleri arasında ise elektro - depolama, sprej piroliz, solvo-termal teknik gibi yöntemler yer almaktadır. İlk adımda elektro – depolama, sprej piroliz, solvo-termal teknik gibi yöntemlerle metal katmanların büyütülmesinden sonra, yüksek sıcaklıkta tavlama işlemiyle iki aşamalı yöntem uygulanarak ince film oluşumu gerçekleştirilmektedir. Elektro - depolama yöntemi ise, bir veya iki adımda metal prekürsör katmanlarının büyütülmesine olanak sunmaktadır. İkinci adımda filmlerin yeniden kristalleşme sürecinde, malzemelerin ayrışması veya iyi derecede olamayan yüzeye tutunum gözlemlenebilir. Bu nedenle ince film büyütme adımlarının optimizasyonu oldukça karmaşık davranış sergilemektedir (Brummer ve ark., 2003; Hergert ve ark., 2006; Kapur ve ark., 1987b).

Vakum içermeyen elektro - depolama yöntemi ile ince film üretimi, elektro - indirgeme prensibine dayalı olarak bir elektrolitten istenen bir malzemenin katyonlarını azaltmak ve bu malzemelerin iletken bir altlık yüzeyine biriktirilmesi için elektrik akımı

kullanan bir işlemdir. Elektro - depolama yöntemi, istenilen elektrik ve korozyon direncini elde etmek, aşınma ve sürtünmeyi azaltmak ya da ısı toleransını iyileştirmek için malzemelere uygulanabilmektedir (Jubault ve ark., 2011; Paire ve ark., 2014). Elektro - depolama işleminin temel öğeleri katot veya kaplanacak altlık malzeme, bir anot veya karşı elektrot ve indirgenebilir formda metal iyonuna sahip bir elektrolit çözeltisinden oluşmaktadır. Bir referans elektrottan oluşan sisteme akım uygulanması ile standart indirgeme potansiyeli aşıldığında, metal iyonları metal atomlarına dönüştürülerek katot yüzeyine doğru yönelmesiyle filmlerin biriktirilme süreci başlamaktadır. Şekil 20.'de görüldüğü gibi elektro - depolama yönteminin şematize edilmiş hali sunulmaktadır (Ho ve ark., 2018; Paire ve ark., 2014).



Şekil 20. Elektro depolama yönteminin şematik gösterimi

Elektro - depolama ayrıca yarıiletken ince filmlere ve nano yapılara (özellikle kalkojenitlerin ve oksitlerin sentezi için) uygulanabilir bir süreçtir. CIGS katmanlarının elektro - kaplaması, daha önce bahsedildiği gibi bir veya iki aşamalı bir işlemle mümkündür. Eş zamanlı tek adımlı elektro - depolama ile biriktirme işleminde, elektrolit çözeltisinin konsantrasyonu, pH'ı ve tüm elementlerin ayrı ayrı elektrot potansiyellerini birbirine yaklaşılabilecek şekilde ayarlanmalıdır. İki aşamalı süreçte ise, elementlerin saf hali, ikili veya üçlü filmlerle kombinasyonlarının elektro - depolama ile kaplanmasının ardından bir S/Se işlemi ile üretilebilir. Biriktirme sürecini basitleştirdiği ve zararlı emisyonları azalttığı için genellikle tek adımlı biriktirme süreçleri tercih edilmektedir. Bununla birlikte CIGS ince filmlerinin; yeterli stokiometrik bileşim oranı, optimum kalınlığı ve uygun optik özelliklerinin elde edilmesinde zor bir süreçle karşılaşmaktadır (Hodes ve ark., 1985; Kampmann ve ark., 2003). Soğurma katmanını elektro - depolama yöntemiyle biriktirmek

için iletken veya metal altlık malzemelere ihtiyaç duyulmaktadır. CuInSe₂ filmlerinin, elektro - depolama yöntemi ile kaplamaya yönelik ilk girişim 1983 yılında Bhattacharya tarafından bildirilmiştir (Bhattacharya, 1983). O zamandan beri, çeşitli araştırma grupları tarafından doğrudan elektro - depolama yöntemi ile biriktirilen prekürsör katmanları kullanılarak hazırlanan verimli CIGS ve CIS tabanlı hücreler ve modüller rapor edilmiştir. Qui ve ark., elektro - depolama yöntemi ile yaklaşık 400 °C'de Ar atmosferinde tavllanmış doğrudan polikristal CIS filmlerini kullanarak % 7'lik aktif alan verimliliği bildirmiştir (Qiu ve ark., 1995). Guillemoles ve ark., selenyum kısmi basıncı altında 450 °C'de tavlanan CIS ince filmlerini kullanarak % 6,5'lik bir hücre verimliliği rapor etmişlerdir (Guillemoles ve ark., 1996). Kapur ve ark. ise, elektro - depolama yöntemi ile Cu ve In katmanlarının biriktirilmesinden sonra H₂Se atmosferinde ısıtma işlemi ürettikleri CIGS soğurma katmanından % 8,43 toplam alan verimliliği sunmuşlardır (Kapur ve ark., 1987a). Lincot ve ark., elektro - depolama yöntemi ile hazırlanan ve 1,47 eV'lik bant aralıklı CIGS soğurma katmanlarından hazırlanan güneş hücreleri için % 11,3'lük verim değeri bildirmişlerdir (Lincot ve ark., 2004). Aksu ve ark. ise, CIGS katmanlarını elektro - depolama yöntemiyle Cu-Ga, Cu-In, Cu-In-Ga, In-Se, Ga-Se ve Cu-In-Ga-Se şeklinde bir çok katmanlarını üretmiş, analizleri ve değerlendirme çalışmalarını bildirmişlerdir (Aksu ve ark., 2011; Aksu & Pinarbasi, 2011). Son zamanlarda Başol ve ark. 0,48 cm²'lik bir cihaz için % 13,76, 120 cm²'lik alana sahip hücreler için % 12,5 ve 1,07 m²'lik bir modül için ise % 10 toplam alan verimliliği bildirmişlerdir (B. Başol ve ark., 2008; B. Başol ve ark., 2009). Başol ve ark., hücrelerin metal prekürsör katmanlarını elektro - depolama yöntemi ile hazırladığı bilinmekle birlikte ancak yığın katmanların ayrıntılarını ve işlem koşullarını tescilli ürün olduğundan dolayı açıklamamışlardır. Elektro - depolama yöntemi ile CIGS soğurma katmanı ince filmlerin Cu, In, Ga ve S/Se öncüllerini içeren sulu çözeltilerinde kompleks ajan maddeler olmadan veya bunlarla birlikte üretilmesi ile güneş hücrelerinde verimlilik araştırma çalışmaları aktif olarak devam etmektedir.

1.6. Cu-In-Ga-(Te,S) Faz Diyagramları

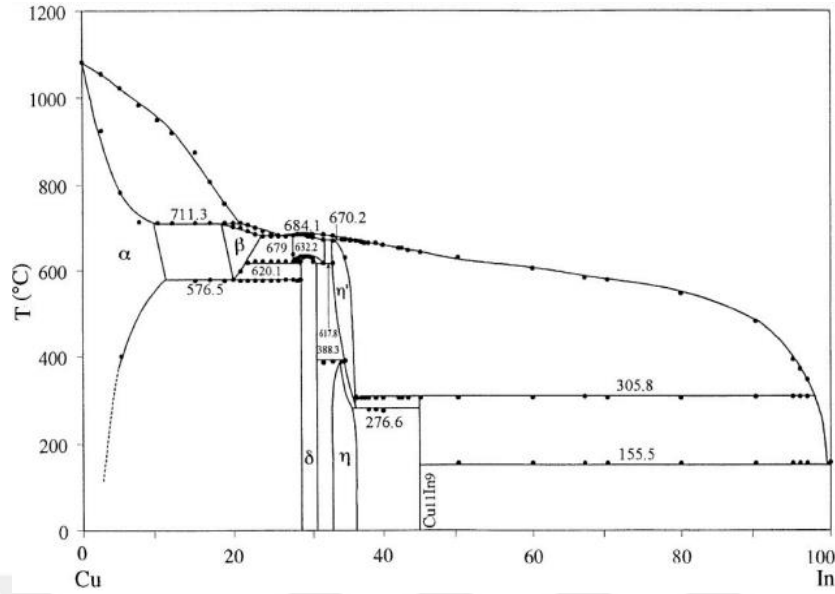
CIGTS alaşımı oluşum sürecinde fazların reaksiyon kinetiğindeki karmaşıklık ve istenmeyen fazların veya sıralı kusur bileşiklerinin (ODC) meydana gelmesi durumu görülmektedir. Bu noktada, metal prekürsörlerin büyütme süreci film üretiminin başlama noktasını oluşturmaktadır. Reaksiyon kinetiği ve faz oluşum sırası ise prekürsörlerin

başlangıç aşamasına, prekürsörlerin tavlama aşamasının altlık malzemesinin ısınması sırasında maruz kaldığı faz geçişlerine, diğer yandan da kullanılan ince film büyütme tekniğine bağlıdır. Dolayısıyla, prekürsörlerin faz bileşimi ve morfolojisi ince film katmanının element bileşimine, prekürsör biriktirme sırasında altlık malzemesinin sıcaklığına ve prekürsör katmanlarının film biriktirme ile tavlama arasındaki süreye bağlıdır (Wolf & Müller, 2000). Bu olası istenmeyen faz/fazların, termodinamik faz kompozisyonları incelenecektir.

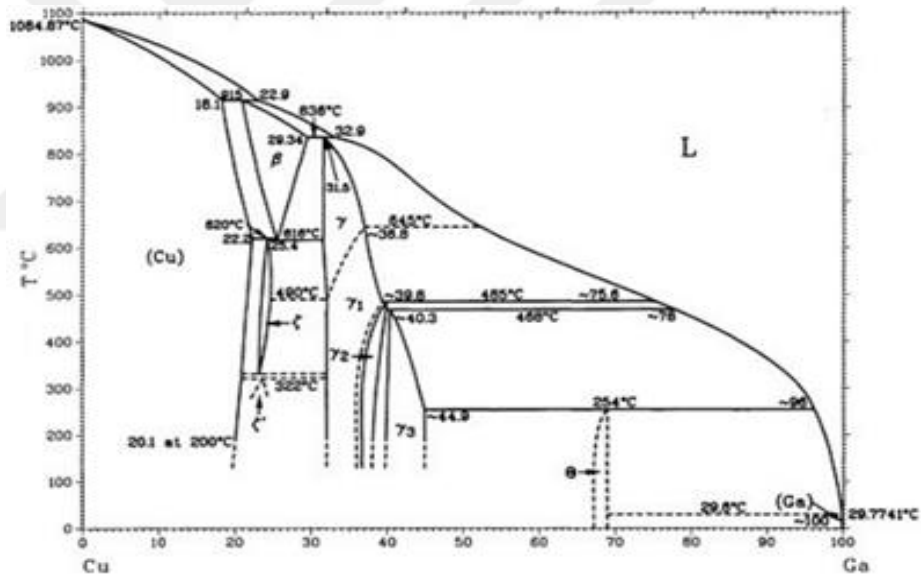
1.6.1. İkili Metalik Faz Davranışı

Cu-tabanlı kalkopirit ince filmlerin yapısal, optik ve elektriksel özellikleri, içerisindeki ikincil fazların varlığından kritik bir şekilde etkilenmektedir. Çoğu durumda, Cu ve In açısından zengin ikincil fazların varlığı bileşik katmanlarda elektriksel olarak aktif kusurlar olarak kendini göstermekte ve cihaz uygulamalarının performansına zarar vermektedir. Bu nedenle, Cu-In, Cu-Ga ve In-Ga metalik faz davranışları sırası ile incelenecektir.

Cu-In ve Cu-Ga ikili sistemlerinin denge faz diyagramları sırasıyla Şekil 21. ve Şekil 22. ile verilmektedir. Cu-In faz diyagramına göre Cu, CuIn₂, Cu₁₁In₉, Cu₁₆In₉ ve Cu₇In₃, Cu-In ikili sisteminin oda sıcaklığındaki kararlı fazlarını oluşturmaktadır. Cu-Ga faz diyagramı ise, oda sıcaklığında Cu, Cu(Ga) (α -fazı), CuGa₂, bir γ -fazının (Cu₉Ga₄) üçlü modifikasyonları ve Ga fazlarını tanımlamaktadır. Cu-In ve Cu-Ga fazlarının literatürde yapılan birçok değerlendirme raporları bulunmaktadır. Bu çalışmalardan, oda sıcaklığındaki Cu-In için reaksiyon kinetiği Keppner ve ark. ve Cu-Ga katmanlarında reaksiyon kinetiği ise Tikhomirova ve arkadaşları ayrıntılı olarak faz davranışlarını belirlemişlerdir. Her iki sistemde inter-metalik alaşım, In veya Ga'nın içine doğru Cu difüzyonunun gerçekleşmesi ile yönetilmektedir. İnter-metalik fazın sınırında ise CuIn₂ veya CuGa₂ fazlarının oluşumuna yol açtığını ifade etmişlerdir. Literatürde paylaşılan çalışmalarda kimyasal difüzyon katsayıları açısından, Cu difüzyonu Cu-Ga sisteminde, Cu-In sisteminden daha yüksek olduğu bildirilmektedir. 300 K'nin üzerindeki sıcaklıklar için Ga'da, Cu'nun sıfır olmayan çözünürlüğü ile iyi uyum sağlarken, Cu; 430 K'ye kadar In'de çözünmemektedir (Dzionk ve ark., 1997; Gossila ve ark., 2001; Keppner ve ark., 1985; Roy ve ark., 1992; Tikhomirova, Pikunov, Marchukova, ve ark., 1972; Tikhomirova, Pikunov, Ruzinov, ve ark., 1972).



Şekil 21. Cu – In Faz Diyagramı

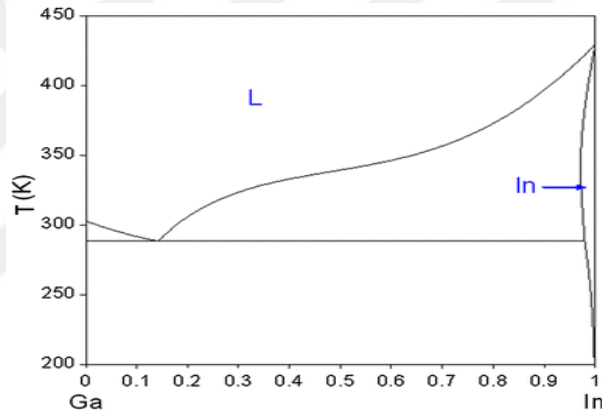


Şekil 22. Cu – Ga faz diyagramı

Cu-In ikili sisteminde, CuIn_2 fazı $150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda Cu açısından zengin ikili fazlara ve sıvı In'e ayrıştığı görülmektedir. Cu-In ince filmlerinin yüksek sıcaklıklardaki faz bileşimi, filmin genel bileşimi tarafından belirlenen faz diyagramında karşılık gelen nokta ile uyum içerisinde. Oda sıcaklığında inter-metalik bileşik oluşumu, $T = 150\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerindeki sıcaklıklarda In katmanına Cu difüzyonu tarafından yönetilmekte ve In'un Cu katmanına tane sınırı difüzyonu baskın taşıma mekanizması olmaktadır. Cu-Ga faz diyagramında, CuGa_2 fazı $\approx 250\text{ }^\circ\text{C}$ 'ye kadar stabil olduğu görülmektedir. Daha yüksek

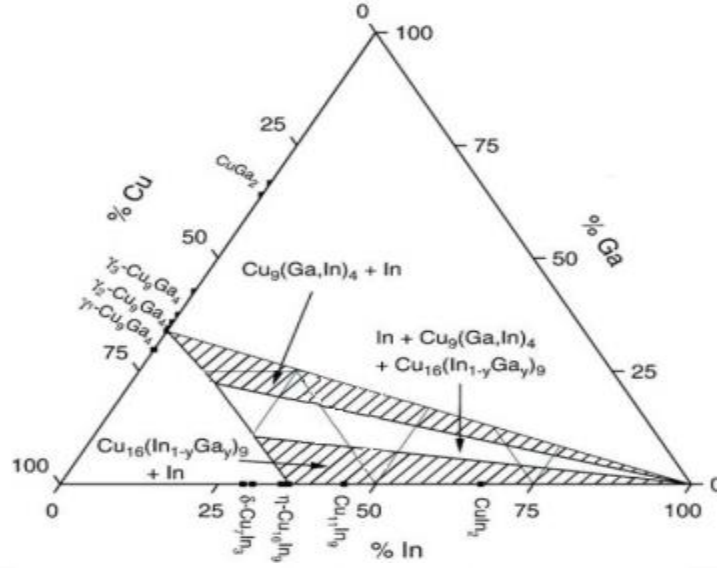
sıcaklıklarda ise, Cu-Ga ara yüzeylerinde faz oluşumu Cu-In sisteminde olduğu gibi ilerlemektedir. Ga, Cu içine difüze olur ve tüm inter-metalik fazların Cu bakımından zengin bileşimleri görülür (Hanket ve ark., 2007; Marudachalam ve ark., 1997; Villora, 1998).

Şekil 23. ile bir diğer metalik faz durumu olan Ga – In faz diyagramı sunulmaktadır. Cu-In veya Cu-Ga faz diyagramlarına göre daha basit olan Ga-In faz diyagramı, Ga ve In'in sıvı alaşımlarının kolaylıkla soğutulması ve bu bileşim aralığında ısıtma üzerindeki termal etki değeri azlığı sebebi ile sıvının içindeki çözünürlüğü deneysel olarak belirlenmesini daha zor hale getirmektedir. T.J. Anderson'nın yapmış olduğu çalışmada Ga-zengini bir solüsyon göstergesi olmadığını, In-zengini solüsyonu ise Ga'nın 15,3 °C'de % 2,3 oranında çözünme gösterdiğini belirtmektedir (Anderson & Ansara, 1991; Rao & Tiller, 1972; Rugg & Chart, 1990; Svrbely & Selis, 1954).



Şekil 23. Ga – In faz diyagramı

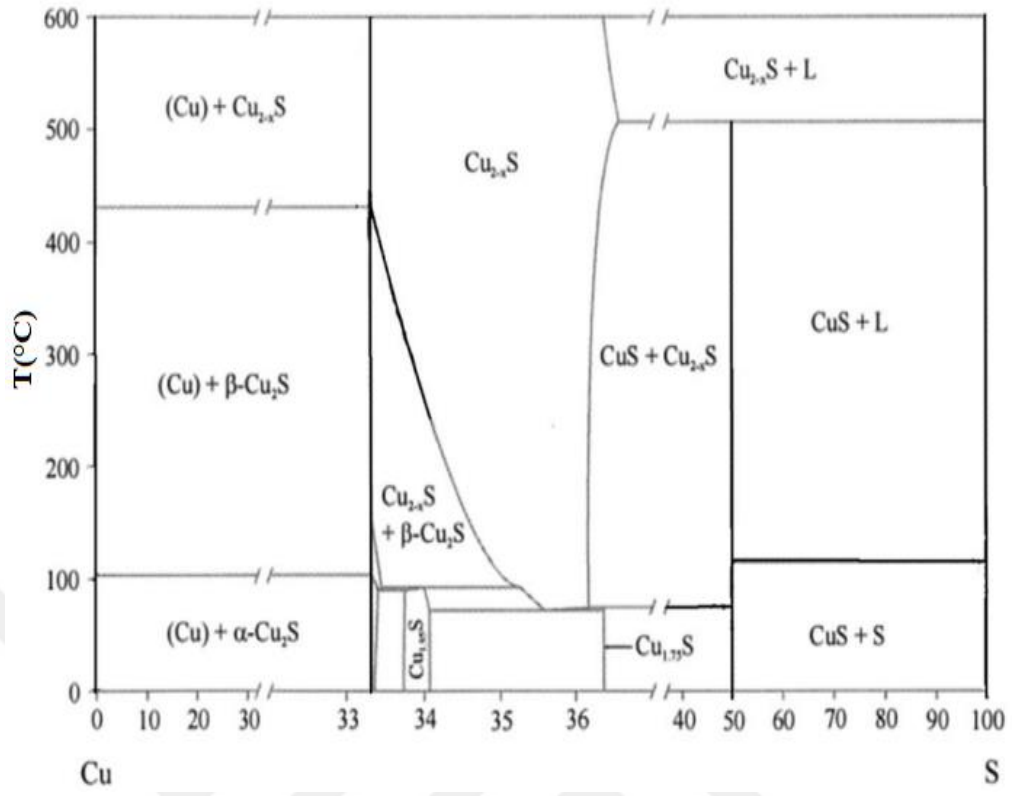
Şekil 24. ile Cu-In-Ga metal prekürsörlere ait olası faz diyagramı verilmektedir. Bu faz diyagramına göre Cu_2In , $\text{Cu}_{16}(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)_9$, $\text{Cu}_{11}\text{In}_9$, $\text{Cu}_9(\text{In}_{1-y}\text{Ga}_y)_4$, Cu_7In_3 , CuIn_2 , In, Cu_9Ga_4 ve CuGa_2 fazlarının oluşumu ve stokiometrik oranları verilmektedir. GGI'si yaklaşık 0,3 ve CGI'si yaklaşık 0,9 olan tipik toplam film bileşimleri birçok çalışmada sıklıkla tercih edilmesine rağmen, bu sistem için literatürde rapor edilen olası fazlar değişiklik göstermektedir. Bu muhtemelen farklı üretim tekniklerinin yanı sıra uygulanan parametrelerin ve safsızlıkların bir sonucu olduğu göz önünde bulundurulmalıdır. Olası faz durumlarının tanımlamasının zorluğu, yapı içerisindeki Cu, In ve Ga'nın elementel kompozisyonlarında farklı fazlarındaki olası yansımaları ve kafes sabitlerinin kendi varlık bölgelerinde Ga/In oranı ile değişmesi nedeniyle üst üste gelebilmesinden kaynaklanabilmektedir (J. Liu ve ark., 2012; Marudachalam ve ark., 1997).



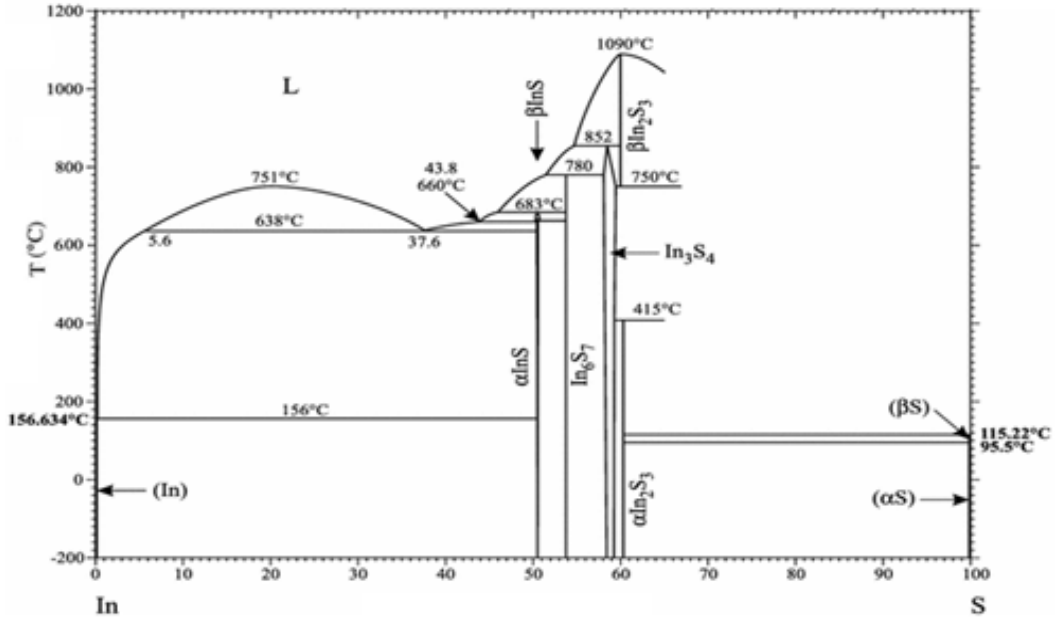
Şekil 24. Cu – In – Ga faz diyagramı

1.6.2. Metal - Sulfür Faz Davranışları

Cu-S ikili sistemi, belki de kalkopirit yapılı güneş hücrelerinin üretimi için başlangıç sayılacağından bu faz hakkında çok sayıda çalışma raporları bulunmaktadır. Bununla birlikte, Cu-S ikili sisteminde birkaç yarı kararlı faz oluşturmaya yönelik güçlü bir eğilim nedeniyle, faz dengesi ile ilgili belirsizlik devam etmektedir (Ejima ve ark., 1966). Cu-S ikili sistemine ait faz diyagramı Şekil 25. ile sunulmaktadır. Cu-S sisteminde, ara fazların ve bileşiklerin kristal yapıları, boşluklara yerleştirilmiş Cu atomları ile S atomlarının ya hegzagonal ya da sıkı paket kübik yapısı ile karakterize edilmektedir. S atomlarının kübik yapıdan hegzagonal sıkı pakete veya tam tersine yeniden düzenlenmesini içeren dönüşümü son derece zordur (özellikle düşük sıcaklıklarda). Dolayısıyla, çok sayıda yarı kararlı fazdan sorumlu olmaktadır. Şekil 25.'de görüldüğü gibi, Cu-S faz diyagramında, S atomlarının yeniden düzenlenmesi ile CuS, α -Cu₂S, β -Cu₂S ve çeşitli Cu_{2-x}S (stokiyometrik olmayan Cu_{1,75}S (anilite), Cu_{1,8}S (digenite), Cu_{1,96}S (djurleite)) fazları bulunmaktadır. Cu₂S, kalkosit fazı olarak bilinen 100± 3 °C sıcaklığa kadar düşük kalkosit, 100 °C ile 427 °C arasında yüksek kalkosit ismini alırken 427 °C üzerindeki sıcaklıklar için faz dönüşümü geçirerek yüzey merkezli kübik yapıda görülmektedir. Bir diğer yandan Cu₂S fazı ise oda sıcaklığına soğutulurken 450 °C altlık sıcaklığında oluşmaya başlamakta ve 260 °C'de CuS'a dönüşümü görülmektedir. Özellikle bu faz dönüşümü, Cu-tabanlı kalkopirit yapının sülfürlenmesi sırasında film yüzeylerinde görülen CuS'ün oluşumunu belirtmektedir (Chakrabarti & Laughlin, 1983; Sharma & Chang, 1980).

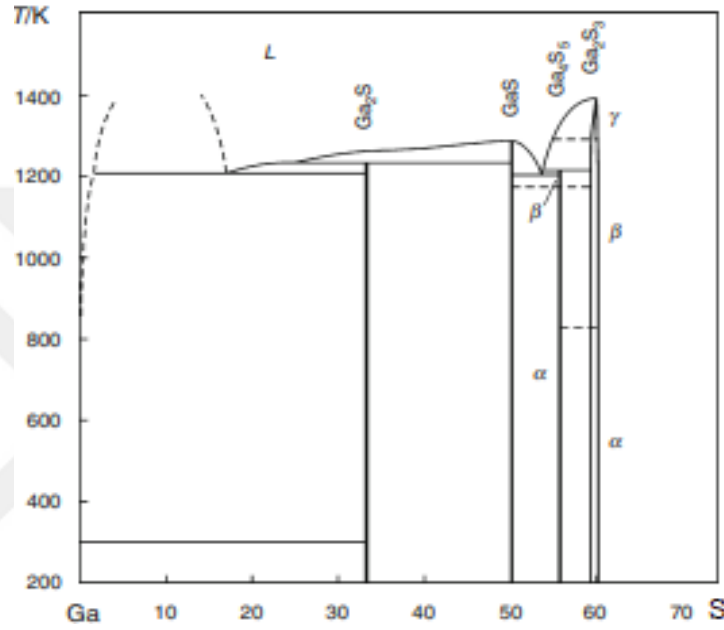


Şekil 25. Cu – S faz diyagramı



Şekil 26. In – S faz diyagramı

In – S'e ait ikili faz değişim diyagramı ise Şekil 26. ile verilmektedir. Bu diyagrama göre α ve β fazları bulunan hem InS hem de In_2S_3 fazlarının yanı sıra stokiyometrik olmayan In_3S_4 ve In_6S_7 fazları bulunmaktadır. CuInGaX_2 yapısı için gerekli olan In_2S_3 oda sıcaklığında tetragonal yapıda olan kararlı fazı kullanılmakta ve 115 - 415 °C arasında ortamın basıncı ve S atmosferinin oluşum şartlarına göre In'un kaplanması ile elde edilmektedir (Ansell & Boorman, 1971; Okamoto, 2013; Zavrazhnov ve ark., 2006).



Şekil 27. Ga – S faz diyagramı

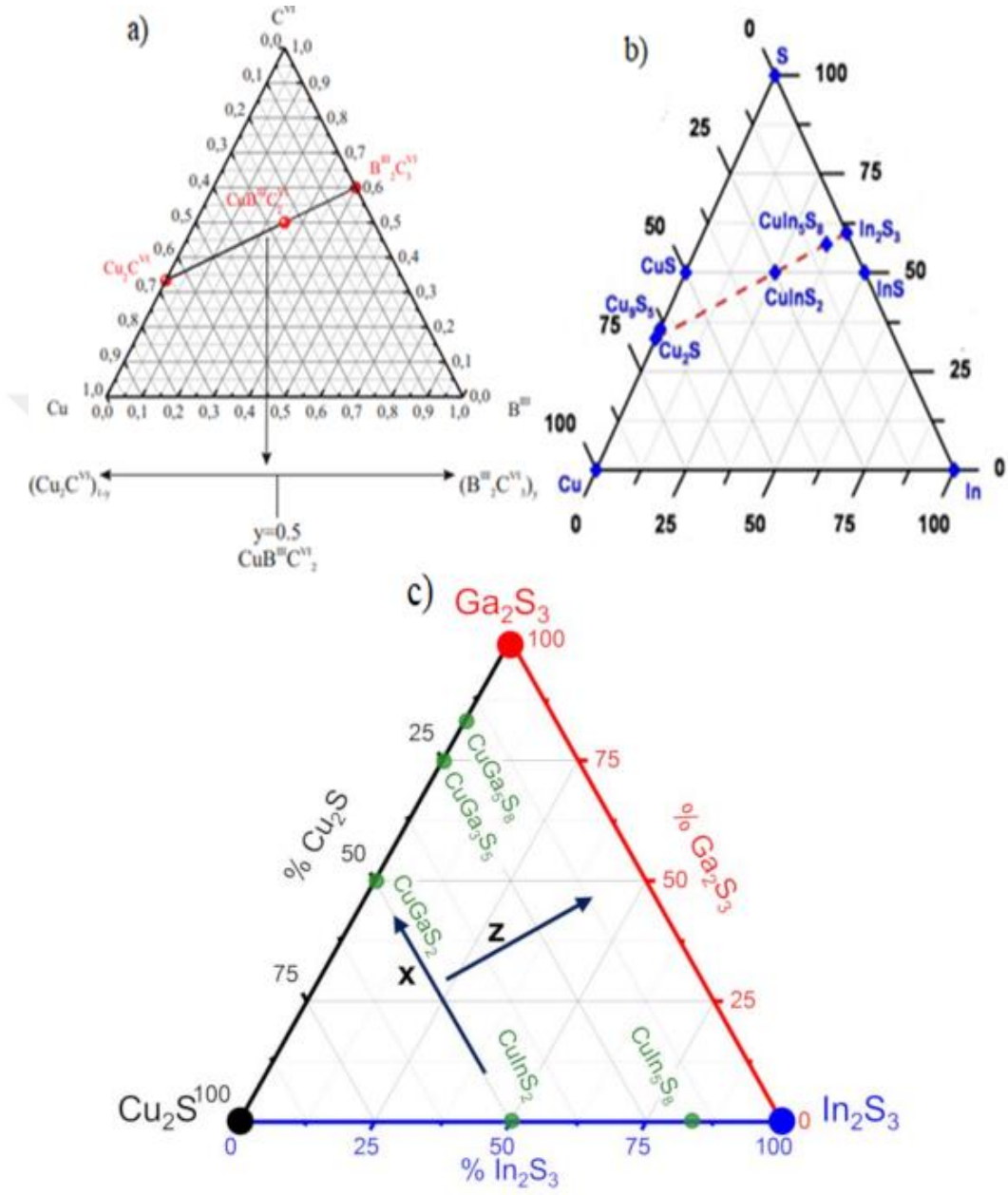
Galyum-kükürt (Ga - S) ikili sistemi, 1930'larda araştırılmış ancak bu sistem içindeki bazı fazlar ait halen tam olarak rapor edilmiş çalışmalar bulunmamaktadır. α -Ga₄S₅ ve β -Ga₄S₅ gibi fazlar birkaç grup tarafından gözlemlendiği gibi kristalografik bilgisi rapor edilmemiştir. Ga – S sistemine ait faz diyagramı Şekil 27. ile verilmektedir. Diyagramdan da görüldüğü üzere A. Zavrazhnov ve ark. tarafından yapılan çalışma ile GaS, Ga₂S, Ga₂S₃ ve Ga₄S₆ fazlarının bulunduğu bildirilmektedir. Çalışmaya göre Ga₂S₃, galyum içeriği en yüksek olan fazdır ve üç farklı modifikasyon sergilemektedir. 1020 °C'lik bir sıcaklıkta, γ -Ga₂S₃'ün würtzite tipi, monoklinik würtzite üst örgü yapısına dönüşmektedir. Monoklinik β -Ga₂S₃, 550-600 °C'de sfalerit tipi α -Ga₂S₃'e dönüşüm göstermektedir. Saf galyumun yanı sıra dikkate alınması gereken son aşama, 1015 °C'nin altında katı olan würtzite GaS'dir. Ancak faz diyagramından Ga₂S fazı süblimleşme ile sentezlenebilir [50].

Şekil 28.a. ile Cu-tabanlı üçlü kalkopirit bir bileşiğin, elementleri arasındaki genel faz üçgeni gösterilmektedir. Üç elementli fazına ek olarak, ikili ve üçlü fazları da genel faz üçgeninde bulunmaktadır. Yapıda görülen tüm durumları, elementlerin bileşim oranları ile tanımlanmaktadır. Bu oranlar izoplet olarak ifade edilmekte ve sırasıyla aşağıdaki Eşitlik 6. ile verilmektedir.

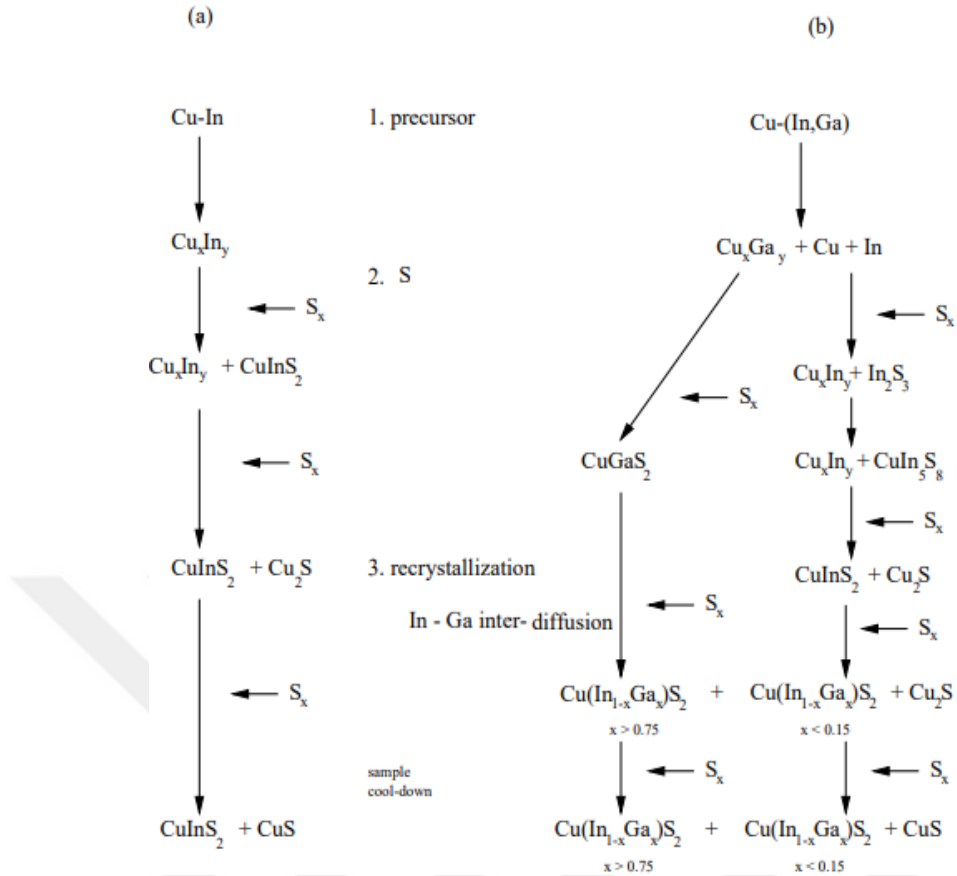
$$\Delta x = \frac{[Cu]}{[III]} - 1 = 0, \quad \Delta y = \frac{2[VI]}{[Cu]+3[III]} - 1 = 0, \quad \Delta z = \frac{2[VI]}{[Cu]+[III]} - 1 = 0 \quad (6)$$

İzoplet, iki fazlı denge çizgilerini (bağ çizgileri) ve değişmez üç fazlı denge çizgilerini (kritik bağlantı çizgileri) içerebilmektedir. Tüm kritik bağlantı çizgileri düzlem içinde yer alıyorsa ve bitişik iki fazlı dengenin tüm bağlantı çizgileri düzleme paralel uzanıyorsa, bir Psödobinary izoplet fazı olarak gösterilmektedir. Sırasıyla CuInS₂ ve CuInGaS₂'ye ait $y = 0$ olan Psödobinary izoplet fazı Şekil 28.b. ve Şekil 28.c. ile sunulmaktadır. CIS için bu izoplet, Cu₂S ve In₂S₃ fazlarını birbirine bağlamaktadır. Genellikle tüm üçlü Cu- ve Ag-kalkopiritleri, I₂VI ve III₂VI₃ arasında bir Psödobinary izoplete sahip bağlantı çizgileri sergilemekte ve bu Cu- ve Ag- kalkopiritlerinin bazı yapısal faz özelliklerini göstermektedir. Aynı zamanda; CuGaS₂, CuInSe₂, CuGaSe₂, CuInTe₂, CuGaTe₂ ve AgInTe₂ gibi alaşımları için Psödobinary izoplet fazlarının benzer ve geçerli olduğu birçok çalışma ile rapor edilmektedir. Örnek olarak Cu-In-S sistemindeki Psödobinary izoplet fazları Şekil 28.b.'de verilen homojenlik aralığı $\Delta x < 0$ 'a doğru uzanmaktadır. Ancak CuGaSe₂'nin homojenliği, CuInSe₂'nin homojenlik aralığından daha küçük olarak görülmektedir

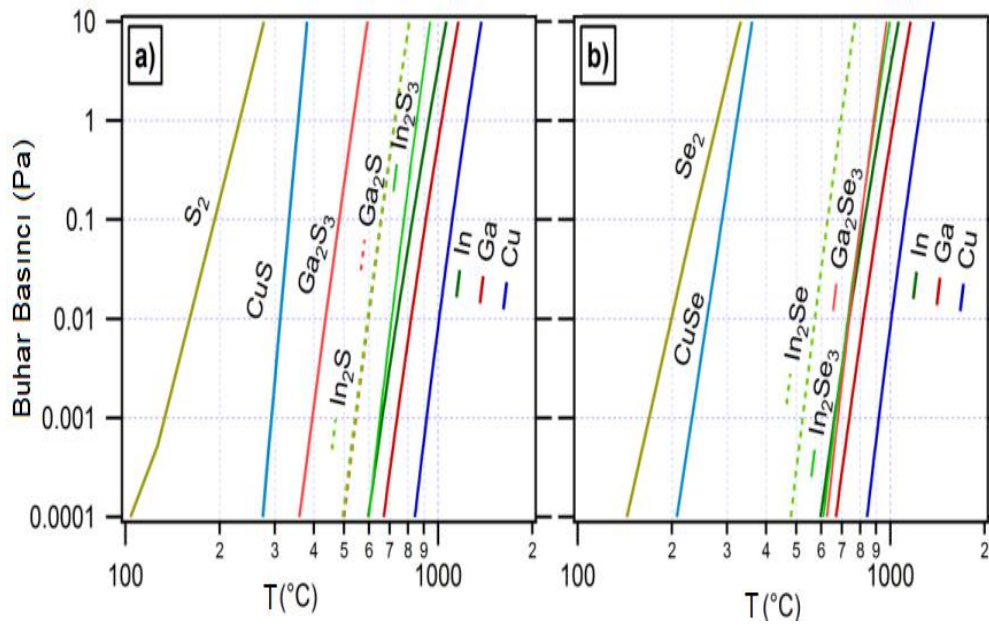
Genellikle CuInS₂ Psödobinary faz diyagramında bulunan olası CuIn₃S(e)₅ ve CuIn₅S(e)₈ fazları, oda sıcaklığında kararlı halde bulunmaktadırlar. Bu fazlar, 2V_{Cu}-In_{Cu} tipindeki kusurlarının sıralanmasının bir sonucu olarak oluşmaktadır. I-III₃-VI₅ ve I-III₅-VI₈ türevleri şeklindeki fazlar diğer kalkopirit yapılar içerisinde de gözlenmekte olup, oluşum mekanizmaları ve reaksiyon kinetikleri üzerine çalışmalar devam etmektedir. (Mesa ve ark., 2010; Thomere ve ark., 2018; Tinoco ve ark., 1991).



Şekil 28. a) Cu tabanlı kalkopirit bileşiğin üç elementi arasındaki, b) CIS, c) CIGS için genel Psödobinary faz üçgenleri



Şekil 29. Kükürt buharında a) Cu – In ve b) Cu – In – Ga prekürsörlerin reaktif tavlama sırasında faz oluşumu şematik gösterimi



Şekil 30. a) Kükürt ve b) selenyum bileşikleri için kapalı sistem buhar basıncı eğrileri

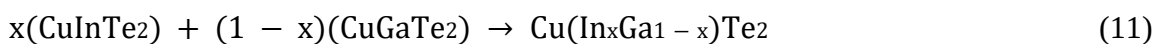
S ve Se için Cu, In ve Ga elementlerini içeren sistem, olası reaksiyon yolları ve ilgili bileşiklerin buhar basıncı eğrileri Şekil 30. ile verilmektedir. Sistemde, metalik elementlere kıyasla kükürt ve selenyumun yüksek buhar basıncına sahip olduğu çok açıktır (birçok olası çok atomlu $S_x/(Se)_x$ molekülü için S_2 sırasıyla Se_2 örnek olarak gösterilmiştir). Şekil üzerinden In_2S ve In_2Se 'nin nispeten yüksek buhar basınçları görülebilir. Sülfid sistemi için Ga_2S 'de benzer bir değere sergilemektedir. Ga_2S_3 , In_2S_3 'e kıyasla daha yüksek bir buhar basıncına (dolayısı ile sıcaklığa) sahiptir. Her iki sistem için, CuS ve $CuSe$ 'nin buhar basınçlarındaki fark görülebilmektedir. Bu eğrilerden hareketle, $In_2S(e)$ 'nin $Cu(In,Ga)S(e)_2$ 'den tercihli gaz çıkışı için sadece buhar basınçları eğrileri değerlendirilerek basit bir açıklamanın mümkün olmadığını göstermektedir. Ancak, yapı içerisindeki basınç değerleri azaldıkça eğrilerin sıcaklıkla olan ilişkisi düşük değerlere inmektedir. $Cu-(In,Ga)$ numunelerinde, reaktif tavlama adımının başlangıcında hala alaşım görülmemektedir (bkz. Şekil 29.). Genel olarak, tavlama sıcaklığına bağlı olarak Ga içeren prekürsörlerin kükürtlenmesi, sırasıyla $CuGaS_2$ ve $CuInS_2$ 'ye yakın bileşimlere sahip üçlü kalkopirit bileşiklerinin ayrılmasına yol açmaktadır. $CuGaS_2$ fazı, doğrudan prekürsör içindeki Cu-Ga alaşımlarından büyümektedir. Reaktif atmosferin türünden bağımsız olarak $CuGaS_2$ fazı, termodinamik denge hesaplamalarıyla uyumlu olan $CuInS_2$ fazından önce oluşumu görülür. Kükürt buharında reaktif tavlama durumunda, $CuInS_2$ fazının büyüme yolu ayrıca daha dolaylı bir olası yola kaymaktadır. Bunun başlıca nedeni olarak, prekürsör yüzeyinin çoğunun hala doğrudan bir oluşum yolunu önleyen metalik In ile kaplı olması şeklinde açıklanmaktadır.

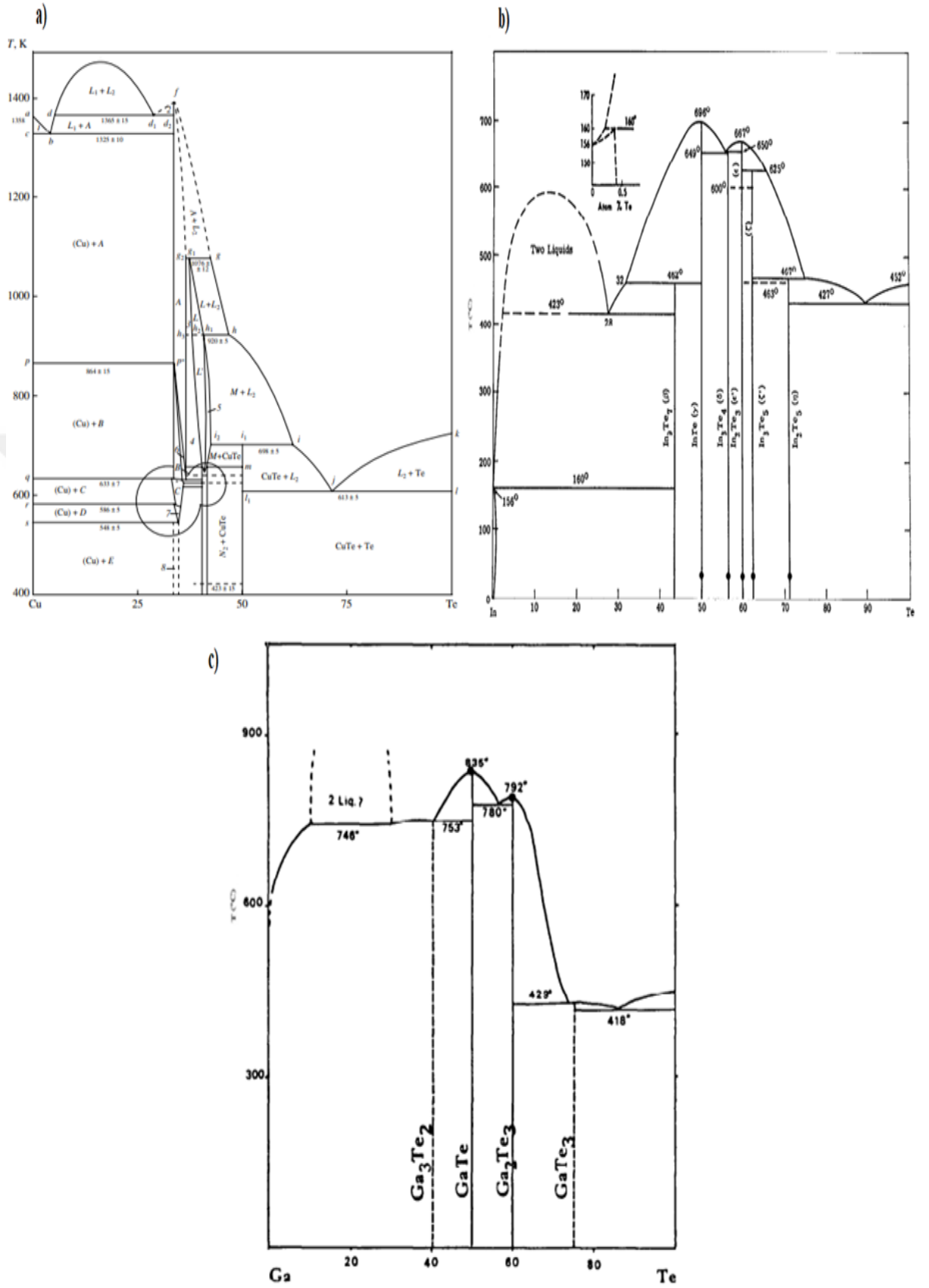
In-zengini içeriğine sahip CIS yüzey bileşimi, In_2S_3 'ün ayrılmasına yol açabilir ve bu daha sonra Cu ve S ile yeniden reaksiyon oluşturması sonucu kolayca $CuIn_5S_8$ 'e dönüştüğü rapor edilmektedir. $CuIn_5S_8$ fazından $CuInS_2$ üst fazına geçiş, kristal kafesteki In atomlarının yeniden düzenlenmesi ile gerçekleşir. İnce filmler tamamen kükürtledikten sonra, morfolojik tane boyutunda artma ve kalkopirit katyon sıralamasında bir gelişme ile karakterize edilen bir yeniden kristalleşme süreci görülmektedir. Tipik olarak hem Ga hem de Ga'sız numuneler için yeniden kristalleştirme adımı, film büyümesi sırasında Cu_2S 'nin varlığı ile indüklenir. Ga içeren filmlerde, yeniden kristalleştirme aşamasına ayrıca, sırasıyla $x < 0,15$ ve $x > 0,75$ bileşimine sahip iki farklı stokiometrik olmayan dördütlü $Cu(In_{1-x}Ga_x)_2$ bileşiğine yol açan üçlü fazlar arasında Ga ve In'nin interdifüzyonu eşlik etmektedir.

1.6.3.Metal - Tellür Faz Davranışı

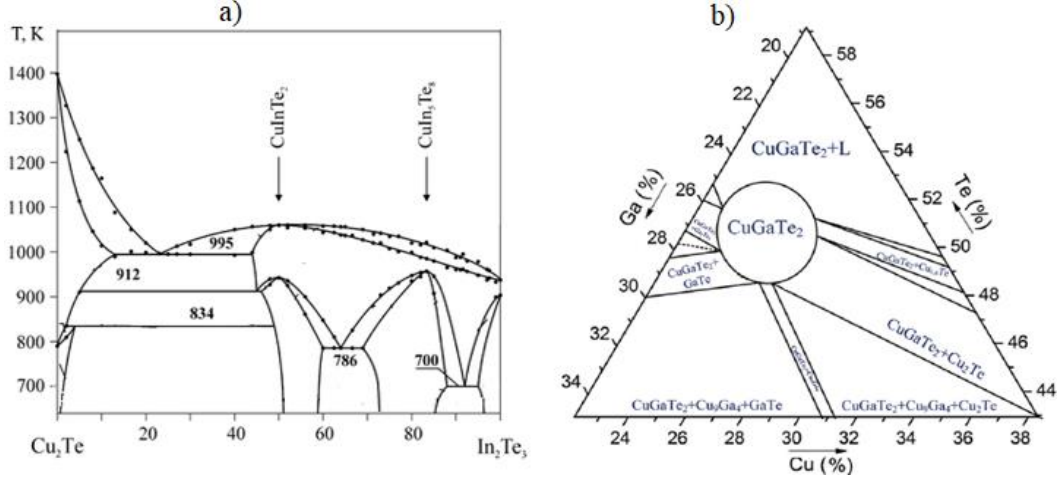
Cu – tabanlı kalkopirit ailesinin üyelerinden olan, CuInTe₂ (CIT) ve CuGaTe₂ (CGT) sırasıyla yasak enerji aralıkları 0,96 eV ve 1,35 eV olan doğrudan bant geçişli yarıiletkenlerdir (R. Liu ve ark., 2012; Neumann ve ark., 1979). Bu malzemelerinde sahip olduğu yüksek soğurma katsayıları ($\sim 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) göz önüne alındığında, ince film güneş hücreleri ve çok çeşitli opto-elektronik cihaz uygulamaları için uygun olmaktadır. CIT ve CGT yapısının birleşimi ile GGI oranı ayarlanarak CIGT soğurma katmanının 0,96 – 1,35 eV arasında yasak enerji bant aralığı ayarlanabilmektedir.

CIGSSe kalkopirit yapı için hem [Ga]/([Ga]+[In]) hem de [S]/([S]+[Se]) oranlarına göre bant aralıkları arzu edilen şekilde ayarlanabilmektedir. S ve Se elementleri kullanılarak CISSe, CIGSSe gibi kalkopirit yapılarının analiz ve uygulamaya yönelik çalışma raporları literatürde sıklıkla bulunmaktadır (Hauschild ve ark., 2018; McLeod ve ark., 2015). Periyodik cetvelde S/Se ile aynı grubun üyesi olan Te'nin kullanıldığı çalışmalara ise çok az rastlanmaktadır (Aissaoui ve ark., 2009; C. Kim ve ark., 2012; Lakhe & Chaure, 2014; Ntholeng, 2017). Bu tez çalışması için farklı GGI oranlı CIG(Te,S)₂ kalkopirit ince film soğurma katmanları üretimi gerçekleştirileceğinden, Cu-In-Ga-Te elementlerinin olası faz durumlarının belirlenmesi önem arz etmektedir. Cu-In-Ga-Te faz diyagramları grubumuz tarafından daha önceki yapılan çalışmalar ile belirlenmiş ve ayrıntılı olarak rapor edilmiştir (Atasoy, 2018; Erkan ve ark., 2019; S Fiat, Polat, ve ark., 2013). Yine de faz diyagramları ayrı ayrı Şekil 31. ve Şekil 32. ile sunuldu. Bu diyagramlardan aynı CIGS üretim sürecinde olduğu gibi CIGT fazının üretiminde, CIT ve CGT fazlarının belirli oranlarda kompozisyonları kullanılarak oluşturulması gerekmektedir. Eşitlik 7., 8. ve 9. ile CIT fazının oluşum süreci, Eşitlik 10. ile benzer bir şekilde CGT fazlarının oluşum sürecini göstermektedir. CIT ve CGT ile ilgili yapılan çalışmalar sonucunda bu iki fazın belirli oranlarda birleşimi ile Eşitlik 11.'de CIGT yapısının oluşumunu göstermektedir.



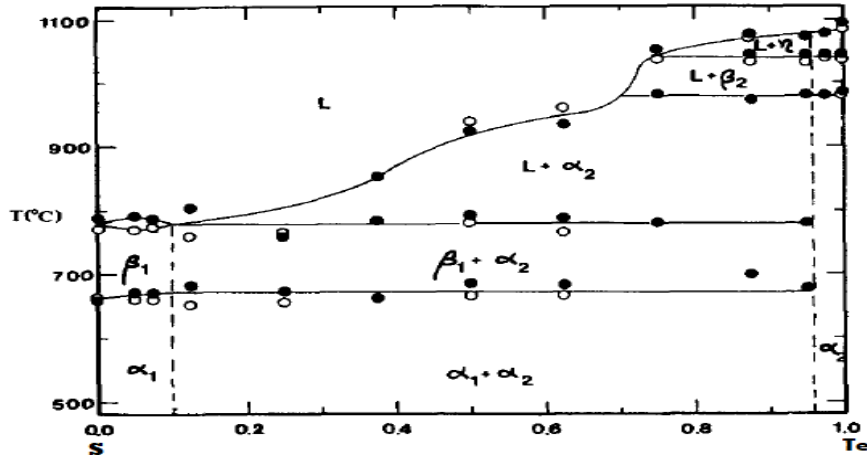


Şekil 31. a) Cu – Te, b) In – Te, c) Ga – Te faz diyagramları



Şekil 32. a) CuInTe₂ faz diyagramı, b) CuGaTe₂ faz diyagramı

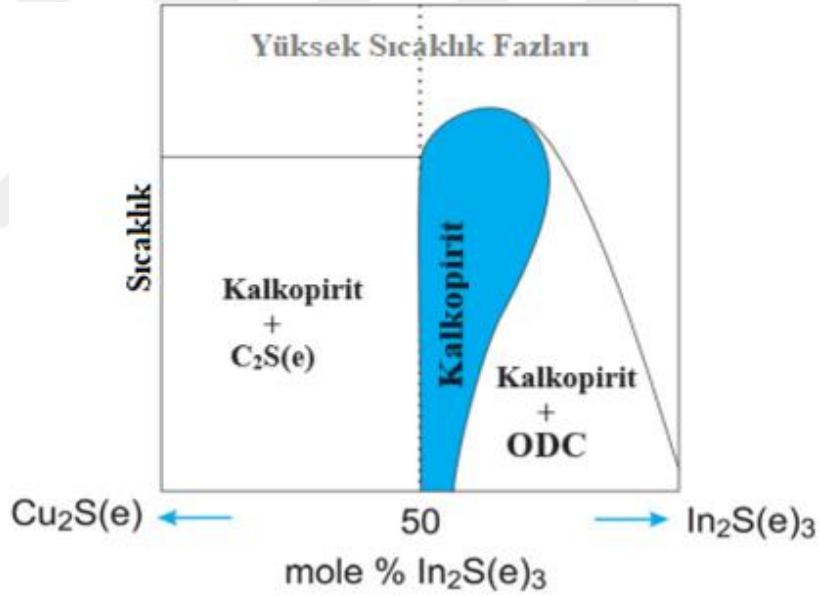
Ayrıca, kalkopirit yapıda görülen kusur durumlarının, Te içeren yapılar içinde geçerli olduğu ve boşluk (V_{Cu} , V_{Te}) ile ara yer (In_{Cu}) kusurlarıyla benzerlik gösterdiği yapılan çalışmalar ile rapor edilmiştir (Aissaoui ve ark., 2009). Grima ve ark. tarafından rapor edilen bir çalışmada ise $CuIn(S_x, Te_{1-x})_2$ 'e ait faz diyagramı sunulmaktadır. Çalışmanın, DTA ile elde edilen faz diyagramı Şekil 33. ile verilmektedir. $x = 0$ durumunda CIT'e ait 660 °C'de α_1 -kalkopirit fazı ve 790 °C'de β_1 -ZB faz geçişi olduğunu, $x = 1$ durumunda ise CIS'e ait 980 °C'de α_2 -kalkopirit fazı, 1042 °C'de β_1 -sfalerit fazı ve 1085 °C'de β_2 -würtzite faz geçişlerini belirlediler. Diyagramdan da anlaşıldığı üzere, $0 < x < 1$ aralığı küçük varyasyonlar için 675 °C'nin üzerinde sfalerit ve kalkopirit yapının birlikte görüldüğü, bu sıcaklık değerinin altında ise $CuIn(S_x, Te_{1-x})_2$ 'nin kalkopirit yapıda oluştuğu bildirilmektedir (Grima ve ark., 1988).



Şekil 33. $CuIn(S_x, Te_{1-x})_2$ faz diyagramı (İçi boş nokta hızlı ısıtma, içi dolu nokta hızlı soğutma ile alınan ölçümler)

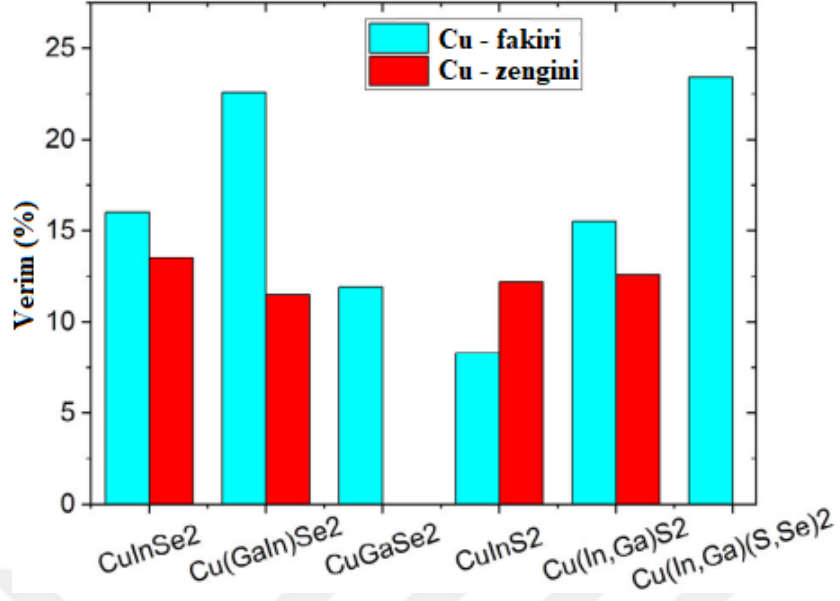
1.6.4. Cu - Fakiri ve Cu - Zengini CIGSSeTe Soğurma Katmanları

Tüm Cu – tabanlı kalkopirit soğurma katmanları, Cu-zengini veya Cu-fakiri koşulları altında hazırlandıkları zaman farklı karakteristik özellikler göstermektedirler. Psödobinary faz diyagramları ile belirlenmiş ve bu faz diyagramlarının en azından CuInSe_2 , CuGaSe_2 ve CuInS_2 veya $\text{CuInGa}(\text{S,Se})_2$ ince filmleri için benzer davranışlar sergilediği bilinmektedir (John Kessler ve ark., 2003). Üretilmesi planlanan kalkopiritlere uygulanan şematik bir faz diyagramı, Şekil 34.'de sunulmaktadır. Kalkopirit kristalleri, hem Cu eksikliği (poor, fakiri) altında önemli ölçüde bulunurken, hem de Cu-fazlası (rich, zengini) altında büyütülen malzemeler olarak stokiometrik veya stokiometriye yakın kalkopirit yapı ve Cu – S(e) fazıyla birlikte üretilebilmektedir (Siebentritt ve ark., 2022). Bu doğrultuda, bu bölümde Cu – zengini ve Cu – fakiri durumlar incelenecektir.



Şekil 34. Şematik Psödobinary faz diyagramı

Cu-fakiri, $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ atomik oranı < 1 olan kalkopirit yapıyı, Cu açısından zengin ise $\text{Cu}/(\text{In} + \text{Ga})$ atomik oranı > 1 olan durumu ifade etmektedir. Güneş hücreleri, Cu açısından zengin ve Cu-fakiri soğurma katmanları ile üretilebilmektedir. Şekil 35. ile en çok çalışılan kalkopirit güneş hücreleri için rapor edilen en iyi verimlilikleri sunulmaktadır. Saf halde CuInS_2 (Ga içermeyen) dışındaki tüm sistemler için, Cu-zayıf soğurucuların, Cu-zengini olanlardan daha iyi performans gösterdiği söylenebilir (Siebentritt ve ark., 2022).



Şekil 35. Cu bakımından zengin ve Cu bakımından fakir kalkopirit güneş hücrelerinin en iyi rapor edilen verimlilikleri

Cu-fakiri soğurucuların neden daha iyi güneş hücreleri sağladığı sorusunu yanıtlamak için Rau ve ark. tarafından, Cu-zengini ve Cu-fakiri Cu(In,Ga)(S,Se)_2 filmleri üzerine kapsamlı bir çalışma gerçekleştirildi. $[\text{In}]/[\text{Ga}]$ veya $[\text{S}]/[\text{Se}]$ oranlarından bağımsız olarak, tüm Cu-fakiri güneş hücrelerinin bant aralıklarına eşit ve daha küçük enerji değerlerine sahip rekombinasyon merkezlerinden kaynaklanan verim kayıpları ile açıklandılar. Cu açısından zengin güneş hücrelerinde ana rekombinasyon yolu, soğurucu/CdS ve tampon/pencere katmanları aralarındaki ara yüzeylerde bulunurken, Cu bakımından fakir soğuruculara dayalı güneş hücrelerinde ya uzay yükü bölgesinde ya da yarı-nötr bölgede soğurucudaki rekombinasyon merkezleri hakimdir. Diğer yandan CuInGa(S,Se)_2 'deki elektronik kusurlar, deneysel ve teorik olarak detaylı bir şekilde çalışılmaktadır. Malzemenin p-tipi doğası çoğunlukla iki baskın kusur olan kısmen sığ (Cu_i ve In_{Cu} antisit) ve derin (Ga_{Cu} antisit) ile dengelenen Cu boşluğu (V_{Cu}) ve Cu_{III} antisit (III= In veya Ga) donör kusurları durumlarından kaynaklanmaktadır (Beppu ve ark., 2019; Uwe Rau ve ark., 2017).

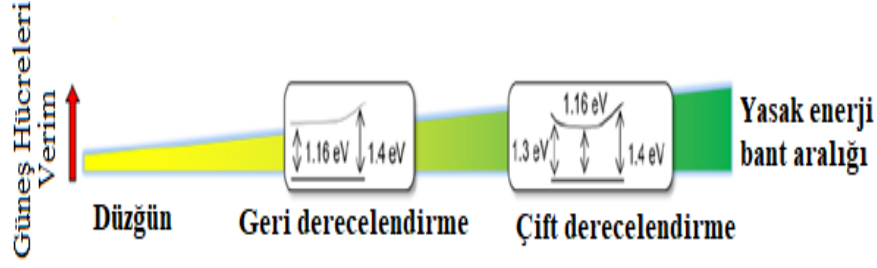
Cu-fakiri kalkopiritlerin daha verimli güneş hücreleri ile sonuçlanmasına rağmen, Cu-zengini durumda yük taşıma mekanizmaları ve rekombinasyon özellikleri güneş hücreleri için daha uygun olmaktadır. Faz diyagramlarında, bu durum açık bir şekilde görülmektedir. Örnek olarak, Cu-fakiri CuInSe_2 'de 10^{20} cm^{-3} 'ün üzerinde Cu-boşluk yoğunlukları bulunmuştur, hâlbuki Cu bakımından zengin malzemede yapı stokiometrik olduğu ve Cu fazlalığı bir Cu-S(e) ikincil fazının oluşumu bildirilmektedir. Cu-fazlası altında büyütülen kalkopirit yapının çok daha düşük bir kusur konsantrasyonu içerdiği bildirilmektedir. Cu-

fakiri yapılar için rekombinasyon merkezlerinin aktivasyon enerjisi bant aralığının bir fonksiyonu olarak artarken, Cu-zengini durumlar için aktivasyon enerjisi daha küçük olduğu ve neredeyse bant aralığından bağımsız davranmaktadır. Sonuç olarak, baskın rekombinasyon mekanizmasının Ga/In veya Se/S oranlarından değil, Cu/(In+Ga) oranı ile açıklanmaktadır (Dhere, 2006; Vasekar & Dhere, 2009).

Cu-fakiri malzemede hücrelerin açık devre voltajları (V_{oc}), ölçülen kusur yoğunlukları ile ters orantılı davranış sergilemektedir. Özellikle CuInSe₂ güneş hücrelerinin açık devre gerilimlerinin, yaklaşık % 30'luk bir $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranı ve yaklaşık 1,2 eV'lik bir bant aralığı elde edilene kadar soğurucuya Ga eklenmesiyle doğrusal olarak artmasıyla kendini göstermektedir. Açık devre gerilimindeki artış, bant aralığında görülen artış hızından daha hızlı gerçekleşmekte ve azalan bir kusur yoğunluğu görülmektedir. Yaklaşık % 30'luk $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranının üzerinde, kusur yoğunluğunun artmasıyla birlikte V_{oc} artışı yavaşlamaktadır. CISE tabanlı bir soğurucu filminin belirlenen optimum bileşimi, yaklaşık % 25-30'luk bir $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranıyla yüksek verim sergilemektedir. Ayrıca, bant aralığının bir fonksiyonu olarak açık devre voltajı arttığı ve kısa devre akımı azaldığı için, Ga profilinin dikkatli tasarımı, açık devre voltajı ve kısa devre akım yoğunluğunun ayrı bir optimizasyonuna izin vermektedir (Dhere & Ghongadi, 2001; Dhere ve ark., 2005; Hsieh ve ark., 2011).

1.6.5. CIGS Yapısında Ga'nın Dağılımı

CIGS soğurma katmanının elementel bileşimi, ince film güneş hücrelerinin özelliklerini yönetmede önemli bir rol oynamaktadır. Tek aşamalı veya iki aşamalı yöntemler ile hazırlanan CIGS soğurma katmanının, güneş hücrelerinin özellikleri üzerindeki etkilerini soğurucu derinliğine karşı üniform olmayan Ga/In bileşimine bağlı hücre performansını iyileştirebileceği bildirilmektedir. Ga fraksiyonu (yani, $x=[Ga]/([Ga]+[In])$ oranı) CIGS'in elektron afinitesini etkilemesiyle E_c 'nin değerini değiştirirken, E_v neredeyse x 'e bağımlı değildir. Bu doğrultuda, Şekil 36. ile Ga derecelendirmede en çok kullanılan üç tipoloji (i) Ga fraksiyon içeriğinin eklem tarafına doğru (yani derinlik) olarak azaldığı doğrusal ön derecelendirme; (ii) artışın arka kontağa doğru olduğu geri derecelendirme ve (iii) Ga'nın önce ön yüzeyden soğurucu içindeki minimum konuma (yapı merkezine doğru) düştüğü ve ardından arka kontağa doğru tekrar arttığı çift derecelendirme şeklinde ifade edilmektedir (Parisi ve ark., 2015).



Şekil 36. Ga derecelenmesinin şematik gösterimi

Soğurma katmanının geri derecelendirilmesi, bant aralığının arka kontağa doğru doğrusal olarak artmasına neden olmaktadır. Bu nedenle geri derecelendirme, yapı içerisinde azınlık elektronları için taşıyıcı toplanmasını iyileştiren ve arka kontak ara yüzeyinde rekombinasyonlarını azaltan ekstra bir sürüklenme alanı oluşumunu sağlamaktadır. Geri derecelendirmeli Ga dağılımı ile üretilen güneş hücresi içerisinde daha düşük rekombinasyon akımı (doyma akımı) nedeniyle V_{oc} değerinde artma görülmektedir. Bununla birlikte, güneş spektrumunu verimli bir şekilde kullanamayan kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) için bir dezavantaj oluşturmaktadır. Soğurma katmanında geri derecelendirme yerine, doğrusal bir ön derecelendirme ile Ga içeriğinin soğurucu katman boyunca kademeli olarak azaltılması ve dolayısıyla bant aralığının derinlikle birlikte doğrusal olarak azalması sağlanabilmektedir. Düşük bant boşlukları için arttırılmış foton absorpsiyonu nedeniyle J_{sc} 'de bir miktar artış görülmektedir. Ancak, yapı içerisindeki ters yarı elektrik alanının neden olduğu elektron toplama olasılığının aynı anda azalması nedeniyle bu artış önemsiz olabilmektedir. Çift dereceli bir profil durumunda ise ön derecelendirme hücrenin açık devre voltajını iyileştirirken, arka derecelendirme fotoakımı güçlendirerek ışıqla üretilen taşıyıcıların toplanmasını destekler ve hücre performansının artmasını sağlayabilmektedir. Arzu edilen iyileştirilmiş J_{sc} elde edilmesi için arka kontaktaki maksimum bant aralığının optimize edilmesi, soğurucu katman içerisindeki Ga dağılımının kontrolü ile mümkün olabilmektedir (Lundberg ve ark., 2005; A Neisser ve ark., 2001; Y.-C. Wang ve ark., 2019).

Metal prekürsör katmanlarının büyütülmesinden sonra S/Se işlemi ile devam eden iki aşamalı büyütme işleminde, soğurma katmanına difüze olan S/Se'nin miktarının kontrolü önem arz etmektedir. $[S]/([S]+[Se])$ oranı soğurma katmanının yüzeyden itibaren bant aralığı oranının belirlenmesine, $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranının derinlikle değişimi ise enerji bant aralığının 1 eV ile 1,7 eV arasında değişmesine neden olmaktadır. Yüksek Ga katkılı soğurma katmanlarının arka bölgelerinde yüksek bant aralığı görülürken, yüksek S durumunda ise soğurma katmanının yüzeyinde yüksek bant aralığı görülmektedir.

1.6.6.Literatür Özeti

Cu – tabanlı soğurma katmanları ile üretilen güneş pillerinin, son 20 yıl içerisindeki gelişimine bakıldığında, yüksek verim sergileyen adaylardan biri olduğu açık bir şekilde görülmektedir. Işığın soğurulmasını artırmak, ışıınımsız rekombinasyonu azaltmak ve güç dönüştürme verimliliğini (PCE) en üst düzeye çıkarmak uzun süredir temel gereksinimler olarak kabul edilmektedir. PV performansında PCE'nin en yüksek değerine yaklaşmak, katmanların optimize edilmesini ve ayrıca ışımalı rekombinasyon emisyonunun verimli bir şekilde yeniden soğurma sağlamayı veya eşdeğer olarak harici ışımalı verimliliği en üst düzeye çıkarmayı gerektirir. CIGS yapısı için laboratuvar ortamında PCE % 22,35 olarak elde edilmesine rağmen hücrelerin açık devre voltajı (V_{oc}) ve kısa devre akım yoğunluğu (J_{sc}) karşılık gelen değerleri sırasıyla yaklaşık % 84'üne ve % 88'ine ulaştığı görülmektedir. Bu durum, yük taşıyıcıların toplanmasının iyileştirilmesi gerektiğini ve rekombinasyon merkezlerinin de önemli ölçüde azaltılması gerektiğini göstermektedir. Ancak, SLG altlıklar yerine esnek altlıkların kullanımı durumunda laboratuvar ortamında PCE'nin değeri % 20 civarında olurken, ticari modül üretiminde ise % 15 civarında görülmektedir (Ramanujam ve ark., 2020).

Esnek altlıklar üzerine CIGS üretiminin umut vaat etmesine rağmen, üreticiler için bir dizi fabrikasyon sorunu yaratmaktadır. Özellikle CIGS içerisinde kabul edilebilir bir Ga bileşim derecelendirme profili, üretim sırasında kolay olmamaktadır. $CuInGa(S,Se)_2$ soğurma katmanının yüksek verimli, dayanıklı ve maliyet açısından azaltılabilir doğrultuda geliştirilmelere açık olduğu birçok çalışma ile rapor edilmektedir. Bu çalışmaların, cihaz uygulamalarında verimliliğini kısıtlayan bazı etkileri aşağıda özetlenmektedir.

Teorik olarak, optimum 1.5 eV bant aralığı ve daha yüksek CIGS hücre verimliliği elde etmek için yaklaşık % 60 - 70 Ga katkılanması gerektirmektedir (Birkmire & Eser, 1997; Wei ve ark., 1998). Ancak, Ga içeriği bu seviyelere yükseltildiğinde, hücre verimi daha düşük olarak elde edilmektedir (Shafarman ve ark., 1996). Verim kayıpları, film içerisindeki element dağılımının homojen olmamasıyla yapının enerji bant aralığındaki dalgalanmalar ile açıklanmaktadır (M. A. Contreras ve ark., 1996; Werner ve ark., 2005). Fotoluminesans ve XRD ölçüm sonuçlarına göre, CIGS yapısı içerisindeki Ga atom konsantrasyonunun artması daha büyük homojensizliklere yol açtığı bildirilmektedir (Gütay & Bauer, 2007). Başol ve arkadaşları, 425 °C ve 575 °C sıcaklıklarında $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranlarını değiştirerek $CuInGa(S,Se)_2$ soğurma katmanları ürettirler. Filmlerin 425 °C'de, Ga

dağılımında stokiometrik olmadığını, Mo tarafında CuGaSe_2 ve film yüzeyinde ise CuInSe_2 olmak üzere iki ayrı faz gözlemlenildi. Cu-In-Ga metalik prekürsör katmanlarını $575\text{ }^\circ\text{C}$ 'nin üzerinde ısıtılma maruz bırakıldığında ise Ga atomlarının yüzeye doğru difüze olduğunu ve Ga'nın Se ile olan reaksiyon hızının In'un Se'e göre daha yavaş olduğunu rapor ettiler (B. M. Başol ve ark., 1996). Ludwig ve ark. ise CIGS yapısı içerisinde, In ve Ga'nın derinlik ile dağılımı üzerine incelemelerde bulundular. In-zengini CIGS fazın, Ga-zengini CIGS fazından daha fazla homojenlik sergilediğini ifade ettiler. Bu çalışmanın aksine, bazı gruplar ise yüzeyden In-zengini CIGS ve Ga'nın Mo geri kontak tarafına toplanarak Ga zengini - CIGS fazını oluşturduğunu bildirmişlerdir (B. M. Başol, 2000; Dhare & Ghongadi, 2001; F. Kessler ve ark., 2005; Repins ve ark., 2008). CIGS katmanındaki Ga atomlarının yapı içerisindeki dağılımının homojen olarak üretilmesi hücre verimliliğinin artırılmasına önemli katkıları olacağı düşünülmektedir (M. Contreras ve ark., 1993; Morales-Acevedo, 2010).

CIGS soğurma katmanı vakum veya çözelti tabanlı yöntemler kullanılarak başarılı bir şekilde üretilmektedir. Çözeltiye dayalı farklı yöntemler arasında en yoğun şekilde araştırılan ve dikkat çeken elektro - depolama yöntemidir. Elektro - depolama yöntemi ile stokiometrik ve tek faza sahip örnekler üretilerek güneş hücresi uygulamalarında başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Ayrıca bu yöntem, geniş alanlı ve ucuz maliyetli CIGS katmanları üretilmesine olanak sağlamaktadır. Esnek altlıklar üzerine elektro - depolama ile büyütülen ince filmler için hücre düzeyinde % 20,4 ve modül düzeyinde % 15 civarında yüksek verimlilikleri bulunmaktadır (Ramanujam ve ark., 2020).

Aynı yarıiletken grubuna ait olan CuInTe_2 (CIT) ve CuGaTe_2 (CGT) bileşikler, CIGS ile benzer kristal yapıya ve optik özelliklere sahip olmalarına rağmen, literatürde CuInGaTe_2 malzemeler ile ilgili yeterince çalışmanın olmadığı bilinmektedir. CIT ve CGT yarıiletken bileşikler yüksek soğurma katsayısına ve güneş spektrumuna uygun yasak enerji aralığına sahiptirler. Boustani ve ark., CuInTe_2 filmleri tek kaynaktan termal buharlaştırma yöntemi ile üretilip, yapısal ve optik özelliklerini incelediler (Boustani ve ark., 1997). CuInTe_2 ince filmlerin kalkopirit yapıda (112) düzlemleri doğrultusunda tercihli yönelime ve yasak enerji aralığının $\sim 0,97\text{ eV}$ sahip olduğunu kayıt ettiler. Gremenok ve ark. tarafından yapılan başka bir çalışmada ise CuInTe_2 'nin p-tipi iletkenlik sergilediklerini, yüksek soğurma katsayısına sahip olduğunu ($>10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) ve yasak enerji aralığının $0,96\text{ eV}$ civarında olduğunu kayıt ettiler. Aynı çalışma grubu, darbeli lazer biriktirme yöntemi kullanarak $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ince filmlerini farklı $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ atomik oranlarında büyüttüler. Örneklerin yapısal ve optik analizleri sonuçlarından, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ince filmlerinde Ga atom konsantrasyonun

artmasıyla yasak enerji aralığında belirgin artışlar oluştuğunu belirlediler (Gremenok ve ark., 2001; Gremenok ve ark., 1998). Yandjah ve arkadaşları ise, cam altlıklar üzerine $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ince filmlerini ani buharlaştırma tekniği ile büyütür ve argon atmosferinde değişen sıcaklıklarda ısıtma işlemi uyguladılar. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ince filmlerin polikristal yapıda büyüdüğünü ve istenmeyen ikincil fazların oluştuğunu tespit ettiler (Yandjah ve ark., 2018).

$\text{CIG}(\text{S},\text{Se})_2$ tabanlı yüksek verime sahip güneş hücreleri, $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ ince filmler S atmosferinde ısıtma işlemi sonucu yüzeye yakın bölgede S-zengini $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ ve Mo tarafında Se-zengini $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ gradyent yapıların üretilmesiyle elde edilmektedir. Ga atomları da benzer bir şekilde $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ yapılarında Mo geri kontak tarafına toplanarak Ga zengini $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se})_2$ bölgeler oluşturmaktadır. Periyodik cetvelde S ve Se ile aynı grupta olan Te elementleri kullanılarak üretilen $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$ yapılarda Ga dağılımı homojen olarak üretilir ise muhtemelen güneş hücrelerinin verimlerinde iyileşmeler kayıtlı edilecektir.

S, Se ve Te sırasıyla artan iyonik yarıçapları nedeniyle (daha az elektronegatiflik) kalkojen bağın gücünü artırarak, artan bir anizotropik elektron dağılımına ve dolayısıyla genişlemiş bir elektropozitif bölgeye yol açmaktadır. Diğer taraftan, Te'nin S/Se'den daha düşük etkin kütlesi sebebiyle delik (hol) taşıyıcılarının mobilitelerinde artış görülmektedir. (Se,Te)-anyonlarının birlikte kullanımıyla kalkopirit yapıda kristalleşen ince filmlerin yapısal, morfolojik, optik ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkilerine yönelik birçok çalışma bulunmaktadır. Örneğin, 580 °C'deki Mo kaplı cam altlıklar üzerine eş buharlaştırma yöntemi ile $[\text{Te}]/([\text{Se}] + [\text{Te}])$ atomik oranı 0,09, 0,19 ve 0,53 olarak değişen CIST filmlerinin üretimi Jehl-Li-Kao ve arkadaşları tarafından gerçekleştirildi. Yapılarda $[\text{Te}]/([\text{Se}]+[\text{Te}])$ atomik oranının artması ile yasak enerji bant aralığının azaldığı belirlendi. Te ve Se'nin yapı içerisinde homojen bir dağılım sergilemesinin yanı sıra atomik oranı 0,09 olan CIST/CdS güneş hücrelerinden % 7,4'lük verim elde edildi. Benzer bir yapıya sahip Mo/Cu/In/Te/Cu/In/Se dizilimine sahip katmanları 600 °C ısıtma işlemi sonucundan CuInTe_2 ve CuInSe_2 ikili fazlarının oluştuğu Herberholz ve Carter tarafından rapor edildi (Herberholz & Carter, 1996; Jehl-Li-Kao ve ark., 2013). Araştırma grubumuz tarafından, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ ($x=0, 0,2, 0,4, 0,6$ ve 1) bulk formundan polikristal malzemeler üretildi ve bu bulk malzemeler elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak cam altlıklar ve Mo kaplı cam altlıklar üzerine 150 °C'de kaplandı. İnce filmler 400 – 600 °C aralığında % 95 Ar + % 5 H_2 atmosferinde ısıtma işlemi uygulanmasıyla $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{Se})_2$ ince filmleri üretilmesi ve karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Grubumuz tarafından yapılan diğer bir

çalışmada ise elektro - depolama yöntemi ile Mo/Cu/In/Ga dizilimine sahip katmanlar üretildi. Bu dizilimin üzerine hesaplanan kalınlıkta Te ve Se katmanları kaplandı ve uygun sıcaklıklarda ısıtıl işlem uygulandı. Her iki çalışmanın XRD verilerinin değerlendirmesinden yüzeyde In-zengini $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ bölgeler oluşurken, Mo tarafından Ga-zengini $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_2$ bölgeler oluştuğu tespit edildi. Ayrıca, örnekler üzerine düşen X - ışınlarının gelme açısına bağlı spektrumlar incelendiğinde hem Se atomlarının hem de Te atomlarının Mo arka kontak tarafına biriktiği görüldü (Grima ve ark., 1988; Hibberd ve ark., 2010; Nakamura ve ark., 2019; S Meshram ve ark., 2018; Shirakata ve ark., 1993). Literatür özetinden de anlaşılacağı gibi $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ ince film tabanlı güneş hücrelerinin geliştirilmesi için kullanılan element bileşenlerinin fazla olması, olası faz ve stokiometrik kaymalar $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ bileşiklerinin oluşturulmasının zorlukları anlaşılmaktadır. Birçok araştırma grubu tarafından, bu tip bileşiklerin oluşturulmasında hem stokiometrik hem de yapı içerisinde elementlerin homojen dağılımına sahip malzemelerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine son yıllarda yoğun araştırmalar yapılmaktadır. Özellikle $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Te,S})_2$ yarıiletken bileşik içerisindeki Ga konsantrasyon dağılımının homojen sağlanır ise, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se,Te})_2$ güneş hücrelerinin verimlerinde önemli katkıları olacağı öngörülmektedir. Doktora tez çalışması kapsamında, iki-aşamalı yöntem kullanılarak $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Te,S})_2$ yarıiletken soğurma katmanlarının oluşturulması planlanmaktadır. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Te,S})_2$ yarıiletken bileşiklerin büyütülmesinde hem $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ hem de $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{S}])$ oranları değiştirilerek güneş hücreleri için optimum üretim şartlarının belirlenmesi amaçlanmaktadır. Ga katkısının artması sonucu $\text{CuInGa}(\text{Te,S})_2$ ince filmlerde GaS, Ga_2S_3 , Cu_{2-x}Te , Cu_{2-x}S , Ga_2Te_3 gibi güneş hücrelerinin verimini olumsuz etkileyen fazların oluşması beklenilmektedir. Bu tip fazların oluşumlarını sıcaklık çıkış hızı (Rapid Thermal Annealing), ısıtıl işlem sıcaklığı ve ısıtıl işlem süreleri gibi parametrelerin optimizasyonu ile önlenmesi planlanmaktadır. Literatürde $\text{CuInGa}(\text{Te,S})_2$ ince filmlerin üretimi ve karakterizasyonu üzerine yeterince çalışma bulunmadığından dolayı, bu çalışmada kapsamında $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Te,S})_2$ ince filmlerin yapısal, optiksel ve yüzey özelliklerinin detaylı araştırılması hedeflendi.

2. İNCE FİLMLERİN ÜRETİMİ VE KARAKTERİZASYONU

2.1. Giriş

Bu bölümde, tez çalışması kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ve karakterizasyon çalışmalarında kullanılan sistemler ayrıntılı bir şekilde açıklanmaktadır. İki aşamalı yöntem ile Mo kaplı paslanmaz çelik esnek altlıklar (SS) üzerine $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ ince film soğurma katmanlarının büyütülmesi için optimizasyon parametrelerinin belirlenmesi, bu parametreler altında üretimi ve bazı karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi. Bu doğrultuda, yöntemin ilk adımında SS/Mo üzerine (Cu/In/Ga) metal prekürsör katmanları elektro - depolama yöntemi ile büyütüldü. Daha sonra SS/Mo/Cu/In/Ga üzerine Te ince filmleri, elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle optimize edildi ve SS/Mo/Cu/In/Ga/Te yapısı oluşturuldu. SS/Mo/Cu/In/Ga ve SS/Mo/Cu/In/Ga/Te numuneleri, S atmosferi uygulanmış/uygulanmamış Hızlı Tavlama Yöntemi (RTA) ile uygun sıcaklıklarda ısıl işleme tabi tutuldu. S atmosferi uygulandığında ve uygulanmadığında RTA sistemiyle üretilen farklı Ga oranlarına sahip CIGTS ince film soğurma katmanlarının yüzeyinden itibaren $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ (GGI) oranlarındaki stokiometrik değişimleri, yapısal özellikleri ve olası reaksiyon kinematikiğindeki faz/fazların durumları incelendi.

2.2. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{Te,S})_2$ İnce Film Soğurma Katmanlarının Büyütülmesi

Tez kapsamında iki aşamalı yöntem ile CIGTS ince filmlerinin farklı Ga oranlarına göre metal prekürsör katmanlarının büyütülmesi işlemi SoloPower Inc, şirketinde Bülent Başol ve Serdar Aksu tarafından elektro - depolama yöntemi ile gerçekleştirildi. Metal prekürsörlerin büyütme işlemi sırasında; bakır sülfat çözeltisi (CuSO_4) (0,2-0,5 M Cu^{2+} , 0,8-1,2 M H_2SO_4) bakır kaynağı olarak kullanıldı. Ga kaynağı olarak, Galyum (III) klorit (GaCl_3) ve In kaynağı olarak, indiyum (III) klorit (InCl_3) kullanılarak yüksek pH (9-12,5) değerlerine sahip çözeltilerde SS/Mo yüzeyi üzerine biriktirildi. Cu, Ga ve In için potansiyel pH diyagramları, üç metal için pH rejiminde oksit oluşturmasının beklendiğini gösterdiğinden, kaplama çözeltilerine kompleks oluşturucu maddeler eklenmiştir. Kesin formülasyonlar tescilli (patentli) olsa da, CIG elektro - depolama çözeltilerinde

etilendiamintetraasetik asit, maleik asit, oksalik asit, etilendiamin, tartarik asit, trietanolamin, sitrik asit ve glisin gibi yaygın kompleks oluşturucu türlerin metal iyonlarını kullanılabileceği belirtilmelidir. Belirli bir kompleks oluşturucu maddenin elektron afinitesi her metal için farklı olabileceğinden, kaplama elektrolitindeki tüm Cu, In ve Ga iyonlarının tam bir şelasyonunu (bir merkezi metal atomuna iki veya daha fazla noktada bağlanmış bir ligand içeren bir bileşik) sağlamak için bir kompleks oluşturucu madde karışımına sahip olmanın uygun olduğu diğer rapor edilen çalışmalar ile bildirilmektedir. Kompleks oluşturucu maddeler için ek olarak, taneleri inceltmek, yapışmayı iyileştirmek, tesviye sağlamak, yüzey gerilimini azaltmak ve korozyonu ve Mo tabakasının veya paslanmaz  elik altlığın  ukurlaşmasını en aza indirmek için CIG elektrolitlerine organik içerik maddelerinin dahil edilmesinin avantajlı olduğu literatürde bildirilmektedir. Çözeltinin son haldeki pH'ı, sodyum hidroksit, potasyum hidroksit veya amonyum hidroksit eklenerek ayarlanabilmektedir.

304 paslanmaz esnek  elik folyo altlığın bir yüzeyi, 1000 nm kalınlığında sputtering yöntemi ile Mo ince filmi ile kaplandı. Elektro - depolama deneyleri, 100 cc'lik bir beherde karşıt (Pt) ve referans elektrotlar kullanılarak oda sıcaklığında dakikada yaklaşık 300 devirlik/sn bir hızda manyetik olarak karıştırıldı. Alaşım filmlerdeki kaplanmış metallerin eşdeğer kalınlıkları, çözelti içerisinde paslanmaz  elik altlığa geçirilen yüklerin sayılması ile belirlendi. Daha sonra kesin kalınlıklar bir XRF cihazı (Fischer Technology: Fischerscope XAN-DPP Energy Dispersive X-ray Fluorescence) kullanılarak    ld  ve film kalınlıkları Tablo 6. ile verildi.

Tablo 6. Cu, In, ve Ga ince film katmanlarının kalınlıkları

Örnekler	Cu (nm)	In (nm)	Ga (nm)
$\text{CuIn}_{0.72}\text{Ga}_{0.28}(\text{Te,S})_2$	160	270	90
$\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}(\text{Te,S})_2$	171	194	150

Uygun biriktirme tekniğinin seçilmesinde; hedeflenen ince film özellikleri, filmlerin kaplanacak malzemeye uygulanması, hem kaynak hem de altlık malzemelerinin sıcaklık optimizasyonu, bileşim ve kalınlık homojenliğinin yanı sıra biriktirme hızı ve ticari maliyetler boyutları da dikkate alınmalıdır. Bu nedenlerle, ince filmlerin istenen bileşimi ve mikro yapısı, kaynak ve altlıktan kaynaklanan olası sınırlamalar dikkate alınarak uygun bir biriktirme tekniği seçilerek elde edilebilmektedir.

İnce film üretiminde kullanılan elektron demeti (e-beam) buharlaştırma tekniği ise stokiyometri, buharlaşan akı yönlülüğü ve büyütülen ince filmlerin saflığı açısından diğer fiziksel buhar büyütme tekniklerine göre önemli avantajlar sunmaktadır. Bu teknik, uygulanan yüksek termal yoğunluktan dolayı oldukça farklı buhar basınçlarına sahip bileşen elementler içeren alaşımların ve bileşiklerin buharlaştırılmasında uygun olmaktadır. Bir e-beam buharlaştırma işlemi sırasında, kapalı bir hacim içerisinde yüksek vakum altında bir elektron akımı (tipik olarak 5-30 keV'luk alanlar boyunca) hızlandırılır. Akım önce bir tungsten veya tantal filamandan geçirilir ve elektron emisyonu oluşturulur. Serbest kalan elektronları biriktirilecek malzemeyi içeren bir tekne veya potaya doğru hızlandırmak için filaman ve ocak arasına yüksek voltaj uygulanır. Güçlü bir manyetik alan ise, elektronları birleşik bir ışına odaklamasını sağlamaktadır. Odaklanmış elektronlar yönlendirilerek hedef malzeme yüzeyine çarptığında çok hızlı bir şekilde enerjilerini kaybederler ve malzeme yüzeyden eriyerek buharlaşma gerçekleştirilir. Daha sonra, buhar fazının altlık üzerine yönlendirilmesiyle yüksek saflıkta ince bir film tabakası oluşturur. Buharlaşma sırasında vakum ortamına oksijen veya nitrojen gibi kısmi bir reaktif gaz basıncı eklemek, metalik olmayan filmleri reaktif olarak biriktirmek için kullanılabilir.

Kaplama sırasında malzemenin bulunduğu potanın suyla soğutulmasıyla, elektron bombardımanında ısınmanın önüne geçmektedir. Yalnızca hedef malzemenin kapladığı alanla sıkı bir şekilde sınırlandırarak, ortamdaki olası istenmeyen her türlü kirlilikleri ortadan kaldırmaktadır. Son olarak, elektron demeti buharlaştırma işlemi kaynakları, tekli veya çoklu potalar dahil olmak üzere çeşitli boyutlarda ve konfigürasyonlarda bulunabilmektedir. Motorlu veya kaydırmalı bir sistem kullanılarak, birçok materyali tek bir kaynak konumundan biriktirmesine izin vermektedir.

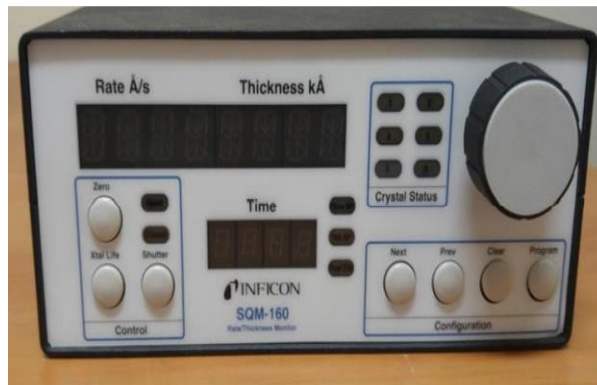
Elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile dakikada 0,1 nm'den dakikada 100 nm aralığına kadar önemli ölçüde daha yüksek biriktirme hızları, buharlaşma oranının sıkı bir şekilde kontrol edilmesini ve kaplanacak altlığın istenmeden ısınmasının önüne geçilmesi gibi filmlerin yapısal ve morfolojik özellikleri için kontrol edilebilme olanağı sunmaktadır. Kaplama sırasında bu özelliklerinin sunmuş olduğu yüksek yoğunluklu filmler sayesinde, altlık malzemesi üzerine filmlerin artan yapışma/tutunumu ile sonuçlanabilmektedir. Ayrıca ince film üretimi sırasında, diğer yöntemlere göre daha az malzemenin kaynak olarak kullanıldığı görülmektedir.



Şekil 37. Elektron - demeti buharlaştırma sistemi

Elektron demeti buharlaştırma yönteminin dezavantajları ise, yüzey temizliğinin kontrol edilememesi, kaplama basamaklarının kapsamını iyileştirme, buharlaştırma sırasında x-ışını hasarlarına ve yeniden kaplama sürecinde vakum ortamının uzun sürmesi gibi yönleriyle olabilmektedir.

Bu tez çalışmasında, Aksu ve ark. tarafından, Mo kaplı 304 paslanmaz çelik folyo altlık üzerine elektro - depolama yöntemi ile Cu-In-Ga metalik katmanları kaplandı. CIGT yapısının oluşturulması için Şekil 37. ile verilen Karadeniz Teknik Üniversitesinde bulunan elektron demeti buharlaştırma sistemi kullanılarak Te ince film katmanları büyütüldü. Büyütme işlemi sırasında, elektron demeti buharlaştırma sistemi 5×10^{-6} Torr basınç değerinde ortalama 4 - 8 Å/sn aralığında değişen Te buharlaşma hızlarında gerçekleştirildi. Te ince film katmanının kalınlığı elektron demeti buharlaştırma sistemine monte edilen Şekil 38.'deki Inficon SQM 160 marka kalınlık monitörü kullanılarak optimize edildi.



Şekil 38. Inficon SQM 160 kalınlık monitörü

2.3. Üretilen Numuneler İçin Karakterizasyon Teknikleri

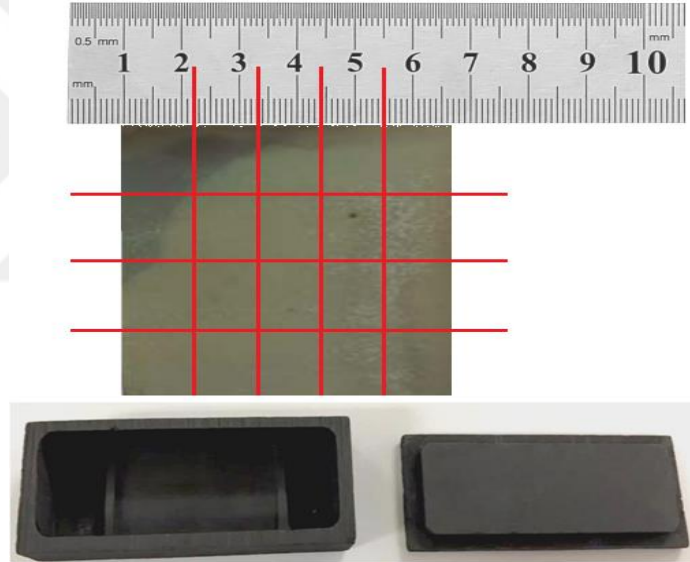
2.4. Hızlı Tavlama Yöntemi

Hızlı Tavlama Yöntemi (RTA, RTP), düşük termal kütle ve sistemin hızlı ısıtılması ile çalışan geleneksel fırın teknolojisine göre yüksek sıcaklıklara çıkış avantajları sunan bir yarıiletken üretim teknolojisidir. Üretilmek istenen örneğin, yüksek sıcaklığını saptayan payrometreler ve termoçiftler tarafından kontrol edilmektedir. Radyoaktif enerji kaynağı olarak lazerler, elektron, iyon ışınları veya yüksek yoğunluklu halojen tungsten lambalar kullanılmaktadır. RTA, başlangıçta iyon implant tavlama amacıyla geliştirildi. Daha sonraki dönemde gelişim süreçlerine ugramasıyla birlikte oksidasyon, silisit oluşumu, kimyasal buhar biriktirme ile ince film üretimi ve ince filmlerde ara yüzey durumlarını iyileştirmek için elementlerin, bileşiklerin veya alaşımların kristalografik fazını/fazlarını değiştirmek gibi gelişmiş uygulamaları içerecek şekilde genişledi. RTA, tipik olarak 5 °C/sn ile 250 °C/sn arasında değişen sıcaklık çıkış hızları, 200 °C/sn ile 1300 °C arasındaki sıcaklıklara hızlı ısıtma ile soğutma sağlayan ve yüksek vakum kontrolü sunan esnek bir teknolojidir. RTA fırınlarının sunmakta olduğu özellikleri sayesinde karmaşık ve çok aşamalı gibi işlemlerin oluşturulmasına olanak tanımaktadır. Ancak, yapılarda mevcut dislokasyonları ve numune kırılmasını önlemek için soğutma hassas bir şekilde kontrol edilmelidir. Tavlama sürelerinin kısa tutulması ile güneş hücreleri üretim maliyetleri düşmekte ve üretim sürecinde enerjiden tasarruf edildiği görülmektedir. Bazı RTA ile ilgili yapılan çalışmalarda ise, altlık malzemesi ile soğurma katmanı arasındaki ısıl etkileşme sürecinde olası safsızlık (impurity) atomlarının difüzyonunu engellediği bildirilmektedir (Karg ve ark., 1993). Bir diğer önemli avantajı ise yüksek sıcaklık gerektiren üretim süreçlerinde, düşük sıcaklıklarda meydana gelme olasılığı olan istenmeyen faz/fazların da oluşumunu engellediği görülmektedir (Kerr ve ark., 2002).

Cu-In-Ga faz diyagramı incelendiğinde, $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$, $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ ve In açısından zengin sıvı veya saf katı faz dahil olmak üzere prekürsör katmanlarında bulunan olası fazların karışımı görülmektedir. Dolayısıyla faz/fazların yapı oluşumu uygulanan sıcaklığa bağlı olarak değişiklik göstermektedir. Cu-In-Ga faz diyagramında, olası bir ön tavlama sırasında 157 °C'nin üzerinde bir In eriyiği ile güçlendirilen yanal faz ayrımı ve ıslanma (wet) meydana gelebilmektedir. Cu-In-Ga öncül filmlerinde elementlerin bu şekilde ayrılması, ıslanması, topaklanması veya iğne deliği şeklinde yüzey bozunması oluşumu

nedeniyle düşük parazitik (şönt) dirençli güneş hücrelerine ve elektronik özelliklerinin bozulmasına yol açan yerel olarak değişen bir stokiometriye ve derinliğe bağlı stokiometrik dağılıma yol açabilir.

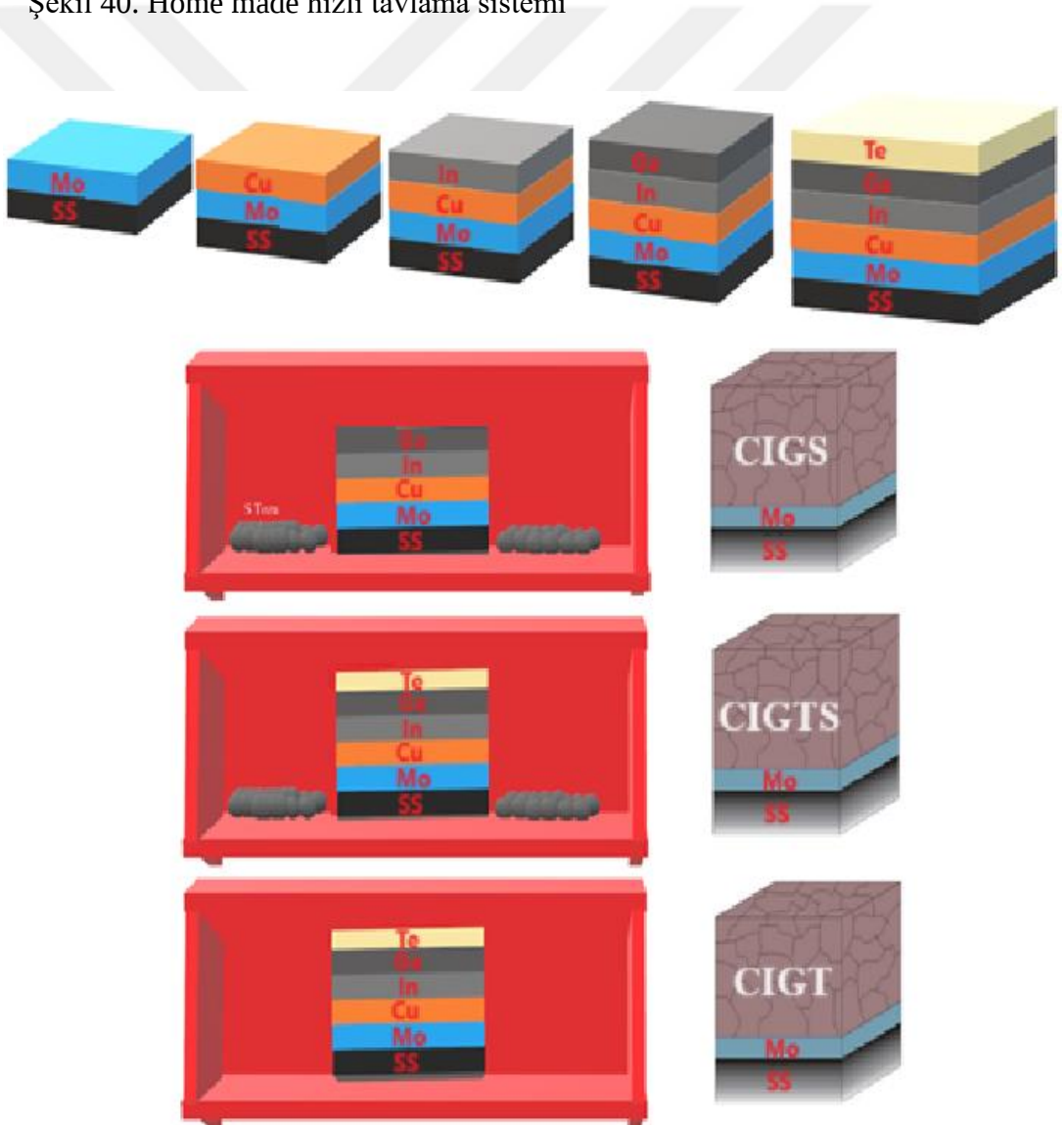
Hölzing ve ark. tarafından yapılan çalışmaya göre, Cu-In-Ga fazlarına uygulanan sıcaklığın artmasıyla $\text{Cu}_{16}(\text{In,Ga})_9$ ve $\text{Cu}_9(\text{In,Ga})_4$ fazlarının karışması ve In'un bu fazlar içerisindeki çözünürlüğünde artış görülmektedir. Yapı içerisinde artan bir çözünürlük, sıvı miktarını azaltabilir ve böylece olası bir faz ayrılmasını önleyebilmektedir. Doğal olarak RTA aracılığı ile yüksek sıcaklıklara çıkış hızının yüksek olduğu durumlar için kalkopirit yapının oluşumunda istenmeyen ikincil fazların reaksiyon kinetiğini etkilemekte, soğurma katmanının nihai kristal kalitesine ise ancak filme S katılmasını hemen takip eden bir yeniden kristalleştirme sürecinden geçtikten sonra ulaşılmaktadır.



Şekil 39. Hızlı tavlama sisteminde kullanılan grafit pota ve metal prekürsör filmleri



Şekil 40. Home made hızlı tavlama sistemi



Şekil 41. SS altlıklar üzerine büyütülen CIGTS örnekleri üretiminin şematik gösterimi

[Ga]/([Ga]+[In]) oranları 0,3 ve 0,5 olan Cu(In,Ga)(Te,S)₂ (CIGS) ince filmlerini üretilmesinde, Karadeniz Teknik Üniversitesi Fizik bölümünde bulunan home-made hızlı tavlama sistemi (RTA) ile örnekler ısıtılma işlemi uygulandı. Isıl işlem, RTA sistemi içerisine yerleştirilen 50 mm x 20 mm x 12 mm boyutlarında Şekil 39. ile verilen kapaklı grafit kutu kullanılarak gerçekleştirildi. Kapaklı grafit kutu içerisine bırakılan 12 mm x 19 mm boyutlarında SS/Mo/Cu/In/Ga/Te ve SS/Mo/Cu/In/Ga örnekler, RTA sistemine yerleştirildi (bkz. Şekil 39. ile verilen büyük plaka halindeki Mo kaplı paslanmaz çelik üzerindeki prekürsör katmanları, belirlenen 12 mm x 19 mm boyutlarında dilimlenerek örnekler hazırlandı.) ve vakum ortamına alındı. Vakum işlemi ile olası kirliliklerin uzaklaştırılması sağlandıktan sonra, sistem içerisine 1 atm basınçlık (%5) H₂ + (% 95) Ar gazı uygulandı. Kaydırmalı quartz tüp yapısına sahip fırın sistemi, farklı yüksek çıkış hızları, ısıtılma süreleri ve sıcaklıklar uygulanarak S atmosferinde ve S atmosferi olmadan CIGTS ince filmlerin üretimi için hızlı tavlama işlemleri gerçekleştirildi. Şekil 41. ile üretim aşamaları şematize edilen CIGTS numuneleri için Tablo 7. ile verilen parametreler RTA sisteminde kullanılarak optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Optimizasyon koşullarının belirlenmesinden sonra üretilen 0,3 ve 0,5 GGI oranlı CIGTS ince filmlerinin daha sonra yapısal, yüzeysel ve optiksel karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi.

Tablo 7. İnce filmlerin üretim parametreleri

Seri	Numune	Atmosfer	RTA Sıcaklık (°C)	RTA Çıkış Hızı (°C/sn)
Optimizasyon Serisi (GGI= 0,5)	SS/Mo/Cu/In/Ga/Te	İnert Atm.	580 - 600	4 ve 8
	SS/Mo/Cu/In/Ga/Te	S tozu + İnert Atm.	600 +600 - +450 - +400	4
	SS/Mo/Cu/In/Ga	S (40 mg) + İnert Atm.	580 - 600	4
Birinci Seri (GGI= 0,3)	SS/Mo/Cu/In/Ga/Te	İnert Atm.	600	6 - 7
İkinci Seri (GGI= 0,5)	SS/Mo/Cu/In/Ga/Te	S (30 mg) + İnert Atm.		
	SS/Mo/Cu/In/Ga	S (30 mg) + İnert Atm.		

2.4.1. X-Işınları Kırınımı (XRD) Spektroskopisi

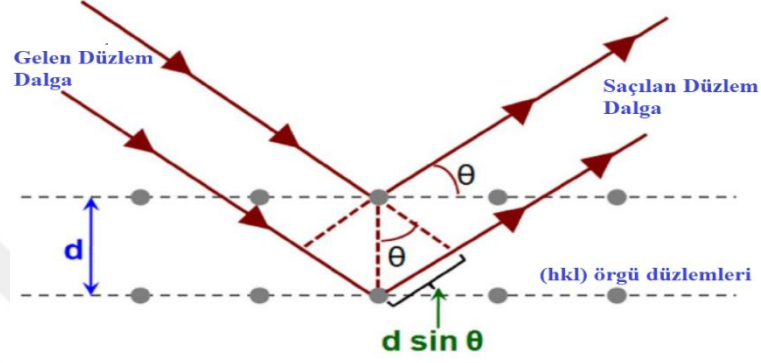
X-Işını Kırınımı (XRD), malzemelerde bulunan kristal fazları benzersiz bir şekilde tanımlamak ve bu fazların durumunu, tane boyutunu, faz bileşimini, tercih edilen yönelimi gibi yapısal özelliklerini belirlemek için kullanılan güçlü bir tekniktir. XRD aynı zamanda ince filmlerin ve çok katman film kalınlıklarını ve amorf malzemelerdeki (polimerler dahil) atomik düzenlemeleri ve kesişme noktalarını belirlemede kullanılmaktadır. XRD, düzlemler arası mesafenin belirlenmesinde benzersiz bir doğruluk sunmaktadır ve ince filmlerdeki gerinim durumlarını belirlemek için tercih edilen bir tekniktir. XRD temassızdır ve numunelere tahribat vermemektedir. XRD ile ölçülen yoğunluklar ve kesişimlerdeki atomik düzenlemeler hakkında niceliksel doğru bilgiler sağlayabilmektedir. Herhangi bir elementten oluşan malzemeler XRD ile başarılı bir şekilde incelenebilmektedir. XRD'nin duyarlılığı ilgilenilen malzemeye bağlıdır. XRD ölçümleri ile belirli bir kalınlığa kadar yüzey hassasiyetleri hakkında bilgi elde edilebilir ve çok daha ince filmlerin karakterizasyonu analiz edilebilir. Örneklerin derinliğin bir fonksiyonu olarak normalde XRD'de ölçümleri gerçekleştirilemezken, bazı özel yöntemler kullanılarak XRD ölçümleri ve analizleri mümkün olmaktadır.

Monokromatik X-ışınları bir kristal üzerine düşürüldüğünde, numunedeki atomlar tarafından saçılır ve daha sonra belirli bir açıda yapıcı girişim üretmektedir (Speakman, 2011). Geleneksel X-ışını kırınımı (toz difraktometreleri) tipik olarak Bragg-Brantano geometrisiyle çalışmaktadır (Kriegner ve ark., 2015). Örgü düzlemi ile saçılan dalgalar arasında oluşan faz farkı 2π 'nin katlarında gerçekleştiğinde koherent saçılma meydana gelmekte ve optik yol uzunluğu dalga boylarının tam katlarına karşılık geldiğinde kırınım koşulu sağlanmaktadır (Le Pevelen, 2010). Bu analizin çalışma prensibi Bragg yasası ile ifade edilmektedir. Şekil 42. ile bir XRD deneyinde Bragg yasasının şematik ifadesi verilmektedir. Bir kristalin atomik düzlemleri tarafından saçılan X ışınları yapıcı girişim olduğunda, kırınım pikleri gözlenir. d_{hkl} aralığına sahip düzlemlerden yapıcı girişim koşulu Eşitlik 12. verilmektedir.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (12)$$

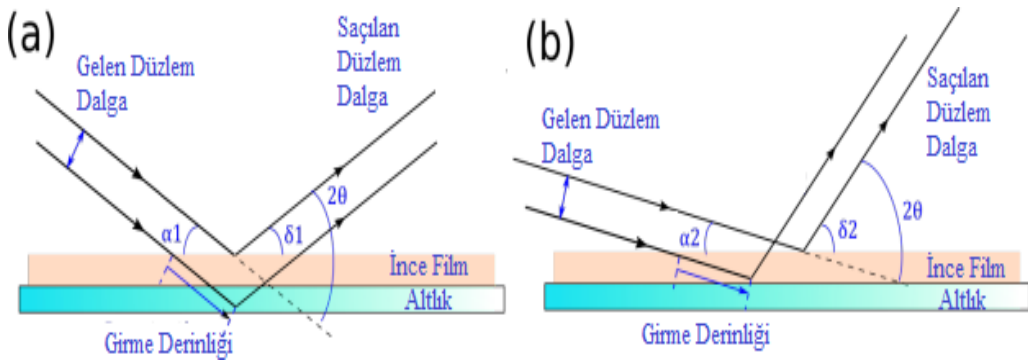
Bu ifadede 'd' düzlemler arası mesafeyi, ' θ ' atomik düzlemler ile gelen (ve kırılan) X-ışını arasındaki açıyı, 'n' kırınım sırasını ve ' λ ' X-ışını dalga boyunu ifade etmektedir.

Kırınımın gözlenmesi için, detektörün kırılma açısı $2\theta_{hkl}$ olacak şekilde konumlandırılması gerekmektedir. Tipik bir deneyde, kırılan X-ışını yoğunluğunu, kırınım desenini veren numunenin yönünün ve 2θ 'nin bir fonksiyonu olarak ölçülür. X-ışını dalga boyu (λ) tipik olarak 0,7-2 Å arasındadır (Chauhan & Chauhan, 2014; Cullity, 1956; Epp, 2016; Khan ve ark., 2020).



Şekil 42. Bragg yasasının şematik ifadesi

Çok ince filmler söz konusu olduğunda ise, X-ışınlarının filmlerdeki etkileşim hacmini artırmak için temel olarak sıyırma geometrisi gereklidir. Bu geometri ile ölçüm işlemi, ilk olarak Marra ve ark. tarafından gösterilen geniş açısına bağlı XRD (GI-XRD) olarak uygulandı. Yapılan çalışmada, numuneden toplam X-ışını dış yansıması elde etmek amacıyla X-ışınlarının geniş açısını değiştirerek kristal yüzeyi ve ara yüzey araştırmaları gerçekleştirdiler (Marra ve ark., 1979). Şematik olarak Şekil 43. ile verilen GI-XRD ölçümlerinde, numune yüzeyi üzerindeki X-ışını demetinin etkin boyutu artar ve altlıktan gelen sinyal azalmaktadır (Colombi ve ark., 2006).



Şekil 43. İnce film üzerinde a) yüksek geliş açısıyla yapılmış XRD ve b) düşük geliş açısıyla yapılmış (GIXRD) şematik gösterimi

İnce filmler için, belirli bir yönelim dağılımına sahip birçok tanecik veya kristalitten (küçük kristalli bölgeler) oluşabilir. Bu dağılım tamamen rasgele ise, o zaman kırınım koşullarını karşılamak için uygun yönelime sahip herhangi bir kristalitten kırınım meydana gelir. Filmdeki tüm kristalitler, altlık yüzeyine paralel aynı atomik düzlemlere sahiptir, ancak bunun dışında rastgele dağılmaktadır. GI-XRD, X-ışınlarının yoğunluğunu optimize etmenin yanı sıra ince film malzemeye girme derinliğini sınırlamak için küçük bir geniş açılı X-ışını kullanan yüzeye duyarlı olarak numune yüzeyinde, çok katmanlı ince filmlerde veya pasivasyon katmanlarında bulunan fazların belirlenmesine yönelik yapıların araştırılmasına izin vermektedir. 5 ile 150 nm arasındaki boyutlara sahip yapılar hakkında bilgi tipik olarak toplanabilir. Kırınım açıları aralığı bu nedenle 10°'den küçük olarak uygulanmaktadır. Özel uygulamaları ile daha büyük yapı boyutları bile incelenebilmektedir (McCandless, 2005).

XRD verileri ve X-ışınının dalga boyu kullanılarak düzlemler arası mesafe (d) ve örgü parametreleri olan a ve c hesaplamaları ile bulunabilmektedir. Düzlemler arası mesafe ile örgü parametreleri arasındaki ilişki Eşitlik 13. ile belirlenmektedir;

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (13)$$

Bu ifadede; (hkl) , Miller indisleri olup, “ d ” düzlemler arası mesafe ve “ a , b ve c ” örgü parametreleridir. Kalkopirit yapıda daha önceki bahsedildiği gibi örgü uzunluklarındaki farklılıklarından dolayı birim hücresinin örgü sabitleri arasında $a=b$ ve $c=2a$ şeklinde bağlantı bulunmaktadır. CIGS kristali için, denklem yeniden tanımlanırsa Eşitlik 14. ile verildiği gibi ifade edilmektedir.

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2)}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (14)$$

CIGTS ince filmlerinin kristal yapısı ve yapısal özellikleri hakkında bilgi edinmek için Rize Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi laboratuvarı bünyesinde bulunan Rigaku Multiflex/Smartlab X-ışını kırınım cihazı kullanıldı. Bu analiz sırasında, X-ışınlarının gelme açıları 0,3°, 0,7° ve 5° şeklinde küçük açılar uygulanarak XRD ölçümleri gerçekleştirildi. $\text{CuK}\alpha$ X-ışını kaynağı ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) kullanılarak 10° - 80° arasında 0,02°'lik açısal adımlarla ölçüm işlemleri gerçekleştirildi. GIXRD ölçümleri ile numunenin yüzeyinden itibaren X -

ışınlarının girme derinliğine bağlı olarak film kompozisyonu ve fazın/fazların hakkında bilgiler elde edileceği Repins ve ark. tarafından yapılan bir çalışma ile rapor edilmektedir. Üretilen CIGTS numuneleri için $0,3^\circ$ - $0,7^\circ$ ’lik açılar ile gözlemlenen ölçümlerin, filmin yüzeyinden itibaren 60 nm ve 130 nm civarında bilgi vermesi beklenmektedir (Repins ve ark., 2008).

Numunelerin XRD eğrileri ile belirlenen ortalama kristal boyutu;

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (15)$$

Eşitlik 15. ile verilen Scherrer formülünün kullanılmasıyla belirlendi (Scherrer, 1918). Bu ifade için, ‘K=0,90’ Scherrer sabiti, ‘ $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ’, X-ışını dalga boyu, β yarı maksimumda tam genişlik (FWHM) ve ‘ θ ’ kırınım açısıdır. Bir diğer yandan kafes parametrelerindeki varyasyonların ölçütü olan, mikro-gerinim (strain) değerleri ve dislokasyon yoğunluğu ifadeleri;

$$\varepsilon = \frac{\beta \tan \theta}{4} \quad (16)$$

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (17)$$

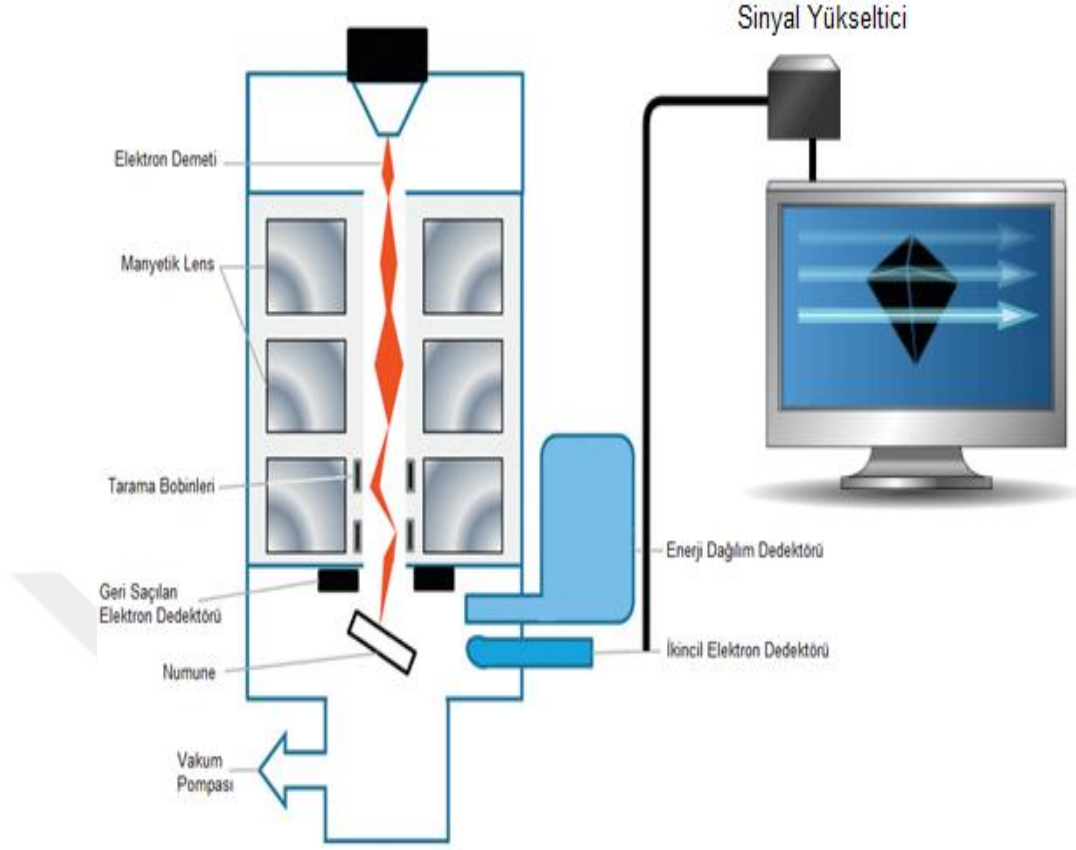
Eşitlik 16. ve Eşitlik 17. ile sırasıyla verilen ifadelerden hesaplanabilir ve burada; ε , mikro-gerinim karekök ortalama değeri ve ‘ δ ’ dislokasyon yoğunluğunu ifade etmektedir (Islam ve ark., 2014).

2.4.2. Taramalı Elektron Mikroskobu (SEM) Spektroskopisi

Taramalı elektron mikroskobu (SEM), büyük ölçüde malzemelerin yüzey (topografya) özelliklerini gözlemlemek için kullanılan çok yönlü gelişmiş bir araçtır. SEM, bir görüntü oluşturmak için ışık yerine yüksek enerjili elektronları kullanan bir elektron mikroskobudur. Bir taramalı elektron mikroskobunun tepesinde bir elektron tabancası tarafından hızlandırılmış elektron demeti üretilir. Önemli miktarda kinetik enerji taşıyan elektron demetleri bir vakum içinde tutulan mikroskopta dikey bir yol izlemektedir. Yüksek enerjili gelen elektronlar katı numunede yavaşladığında elektron-numune etkileşimleri tarafından

üretileen çeşitli sinyaller olarak dağılmaktadır. Bu sinyaller arasında ikincil elektronlar (SEM görüntüleri üreten), geri saçılan elektronlar (kırınımlı geri saçılan elektronlar, BSE), fotonlar (elementel analiz ve süreklilik için kullanılan karakteristik X-ışınları), görünür ışık (katodoluminesans-CL) ve ısı bulunmaktadır. İkincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar, numuneleri görüntülemek için yaygın olarak kullanılmaktadır. İkincil elektronlar, numuneler üzerinde morfoloji ve topografya analizleri için kullanılırken, geri saçılan elektronlar, çok fazlı numunelerde kompozisyondaki kontrastları (yani, olası hızlı faz ayrımı durumlarını) göstermek/ayarlamak için kullanılmaktadır. Gelen elektronların, numunedeki atomların ayrı orbitallerindeki (kabuklardaki) elektronlarla elastik olmayan çarpışmalarıyla X-ışını üretilir. Uyarılmış elektronlar daha düşük enerji durumlarına döndüklerinde, sabit bir dalga boyuna sahip X-ışınları görülür. Böylece, elektron ışını tarafından "uyarılan" bir malzemedeki her element için karakteristik X-ışınları üretilmektedir (Mohammed & Abdullah, 2018). Şekil 44.'de görüldüğü gibi şematik SEM cihazının yapısı verilmektedir. Elektron - numune etkileşimlerinden türetilen sinyaller, dış morfoloji (doku), kimyasal bileşim ve numuneyi oluşturan malzemelerin kristal yapısı ve yönelimi dahil olmak üzere numune hakkında bilgi vermektedir. Çoğu uygulamada, numune yüzeyinin seçilen bir alanı üzerinde veriler toplanır ve bu özelliklerde uzamsal varyasyonları gösteren 2 boyutlu bir görüntü oluşturulur. Genişliği yaklaşık 1 cm ile 5 mikron arasında değişen alanlar, geleneksel SEM teknikleri (20X ile 30.000X arasında büyütme, 50 ile 100 nm uzamsal çözünürlük) kullanılarak bir tarama modunda görüntülenebilir. SEM, numune üzerinde seçilen nokta konumlarının analizlerini de gerçekleştirebilir. Bu yaklaşım, kimyasal bileşimleri, kristal yapıyı ve kristal yönelimlerini niteliksel veya yarı niceliksel olarak belirlemede özellikle yararlı olmaktadır (Goldstein ve ark., 2017; Vernon-Parry, 2000).

Bir numuneden SEM cihazıyla görüntü oluşturulmasında, vakum koşulları ve elektronlar kullandığından, numuneye özel hazırlıklar yapılmalıdır. Su vakumda buharlaşacağı için numunelerden tüm su bileşenlerinin uzaklaştırılmasına dikkat edilmelidir. Tüm metaller iletkenler ve kullanılmadan önce herhangi bir hazırlık gerektirmemektedir. Diğer numuneleri ise ince bir iletken malzeme tabakasıyla (genellikle altın) kaplayarak tüm metal olmayan malzemelerin iletken hale getirilmesi gerekir. Bu, "püskürtme kaplayıcı" adı verilen bir cihaz aracılığıyla yapılmaktadır (Inkson, 2016).



Şekil 44. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) şematik diyagramı

Taramalı elektron mikroskobunun geleneksel mikroskoplara göre birçok avantajı bulunmaktadır. SEM'in geniş bir alan derinlikleri daha fazla numunenin odaklanmasına olanak sağlamaktadır. SEM cihazları ayrıca çok daha yüksek büyütme derecesi ve çözünürlük sunabilmektedir. Bu nedenle, yakın aralıklı örneklerin çok daha yüksek seviyelerde büyütülmesine olanak sunabilmektedir. Ayrıca, SEM analizi "tahribatsız" olarak kabul edilir. SEM ölçümünde elektron etkileşimleriyle üretilen x-ışınları, numunede hacim kaybına yol açmamakta ve bu nedenle aynı malzemeleri tekrar tekrar analiz etmek mümkün olabilmektedir.

CIGTS ince filmlerinin yüzey morfolojileri hakkında bilgi edinmek için, Rize Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi laboratuvarı bünyesinde bulunan Şekil 45.'de gösterilen JEOL JSM 6610 taramalı elektron mikroskobu kullanıldı.

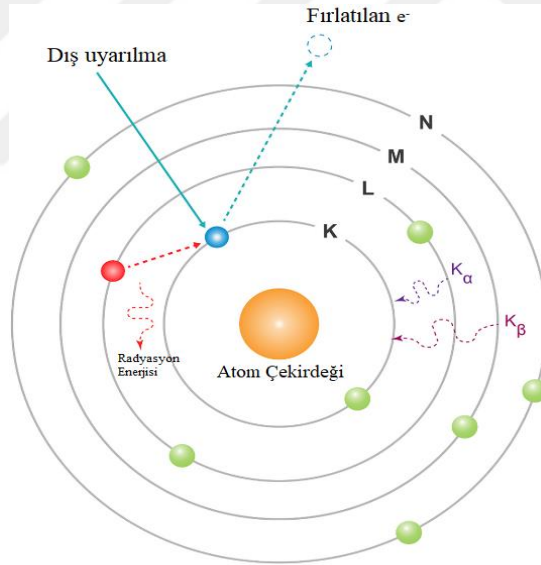


Şekil 45. JEOL JSM 6610 SEM ve Enerji dağılımı X-ışını spektrometresi (EDS)

2.4.3. Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDS)

Enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDS, EDX veya EDAX olarak da bilinir), bir numunenin temel bileşimini analiz etmesini sağlayan güçlü bir tekniktir. EDS'nin çalışmasına izin veren ana çalışma prensibi; bir numuneden karakteristik X-ışınları üretilmesi ya yüksek enerjili yük taşıyıcıları (elektronlar ya da protonlar) ya da X-ışınları tarafından bombardımana tutulmasıyla mümkün olmaktadır. Numunenin atomları, ayrık enerji seviyelerinde temel durum (uyarılmamış) elektronları veya çekirdeğe bağlı elektron kabukları içerir. Bir iç kabuktan bir elektron, gelen bir ışın tarafından uyarılabilir. Böylece elektronu kabuğundan çıkarabilir ve elektronun uyarılmadan önce bulunduğu yerde bir delik oluşturabilir. Bu delik, daha yüksek enerjili bir kabuğun elektronu tarafından işgal edilebilir. Daha yüksek ve daha düşük enerji kabuklarının enerjilerindeki fark, bir karakteristik X-ışını olarak yayılır. Bu X ışınlarının enerjisinin ve sayısının nicel ölçümü, X ışınlarının enerji dağılım analizi ile yapılabilir. Bu X-ışınlarının enerjisi, iki kabuk arasındaki enerji farkının ve boşaltan elementin atomik yapısının karakteristik özelliği olduğundan bir nesnenin elementel bileşimini belirlemek için EDS cihazı kullanılabilir (Shindo ve ark., 2002). Şekil 46. ile gösterilen, EDS'nin nasıl çalıştığının bir örneği ifade edilmektedir. K, L ve M harfleri o kabuktaki elektronların sahip olduğu n değerini ifade ederken (çekirdeğe en yakın K elektronu $n=1$ elektrondur), α ve β ise geçişin boyutunu göstermektedir. M'den L'ye veya

L'den K'ye geçiş bu nedenle L_{α} veya K_{α} olarak tanımlanırken, M'den K'ye gitmek bir K_{β} geişı olacaktır. Bu olay sırasında salınan enerji, ikame elektronun orijinal konumundan yer değiştirdiği kabuk sayısına ve elektronun hangi kabuğa hareket ettiğine bağlıdır. Bu enerji, detektör tarafından voltaja dönüştürülen X-ışınları olarak yayılır. Ortaya çıkan veriler, her enerji seviyesindeki X-ışınlarının sayısına karşılık gelen sayılardan oluşur. Yayılan X-ışınlarının enerji seviyesi, tek tek elementlerle ilişkilidir ve orantılı sayım ise elementin miktarıyla ilgilidir. Bu ilke, salınan ışığın frekansı ile atomun sahip olduğu atom numarası arasında doğrudan bir ilişki olduğunu belirleyen Moseley Yasası olarak bilinir. EDS, lokalize bir kimyasal analiz elde etmek için odaklanmış bir elektron demeti ile bombardımana tutulan katı bir numune tarafından yayılan X-ışını spektrumunu kullanır ve analiznin etkinliği ve güvenilirliği; cihazın doğruluğuna ve hassasiyetine, numune hazırlama tekniğine ve uzamsal çözünürlüğe (elektron demetinin numuneye nüfuz etmesi ve yayılmasına) bağlıdır (Hodoroaba, 2020; Newbury & Ritchie, 2013).



şekil 46. EDS cihazının temel çalışma prosedürü

EDS'nin tipik bir kurulumu, SEM cihazının kurulumuna benzemektedir. Daha spesifik olarak, EDS genellikle SEM cihazının içinde yerleşik olarak bulunabilmektedir. EDS'in alışması, SEM'deki gibi aynı elektron odaklamaya dayanır. Elektron ışını uyarımı, SEM'de ve taramalı transmisyon elektron mikroskoplarında (STEM) kullanılırken, X-ışını ışını uyarımı, X-ışını floresans (XRF) spektrometrelerinde de kurulu olarak bulunabilir. Bir detektör, X-ışınlarını voltaj sinyallerine dönüştürmekten sorumludur. Sinyalleri ölçmek ve bunları görüntüleme ve inceleme için veri analiz cihazına iletmede bir darbe işlemlisini

besleyen kriyojenik sıcaklıklarda sıvı nitrojenle soğutulan Si(Li) detektör sıklıkla kullanılmaktadır. CIGTS ince filmlerinin EDS analizleri, Rize Recep Tayyip Erdoğan Üniversitesi merkezi laboratuvarı bünyesinde bulunan Şekil 45.'de gösterilen taramalı elektron mikroskobu ile birlikte bulunan Oxford Instruments EDS cihazından faydalanılarak belirlendi.

2.4.4. Fotolüminesans Spektroskopisi (PL)

Fotolüminesans (PL) spektroskopisi, yarıiletkenlerin opto-elektronik özelliklerinin analizi için çok az numune gerektiren, temassız ve tahribatsız olarak yaygın kullanılan bir tekniktir. Fotolüminesans, optik uyarım altında bir malzemeden kendiliğinden yayılan ışık olarak tanımlanır ve bu nedenle çok çeşitli kusurları içeren ayrık elektronik durumlar hakkında ayrıntılı bilgi sağlamak için kullanılabilir (Empedocles ve ark., 1999). Fotolüminesansın ana kullanım alanları şunlardır:

- Rekombinasyon mekanizmalarının anlaşılması: Fotolüminesans analizi, rekombinasyon işlemlerinin altında yatan fiziki anlamaya yardımcı olur,
- Yüzey, arayüzey ve kirlilik seviyelerinin tanımlanması,
- Bant aralığı belirleme ve yaygın ışımalı geçişler,
- Malzeme kalitesinin değerlendirilmesi: Malzeme kalitesi, ışınlı yeniden birleştirme miktarının ölçülmesiyle değerlendirilebilir. Işınlı olmayan yeniden birleşmenin, malzeme kalitesine ve dolayısıyla cihaz performansına zarar veren lokalize kusur seviyelerinden yorumlanabilir.
- Kusur ve safsızlık seviyelerinin tespiti: Işımalı geçişler aynı zamanda lokalize kusurları da içerebilir ve bu seviyelerle ilişkili fotolüminesans enerjisi, bu spesifik kusurları tanımlamak için kullanılabilir.

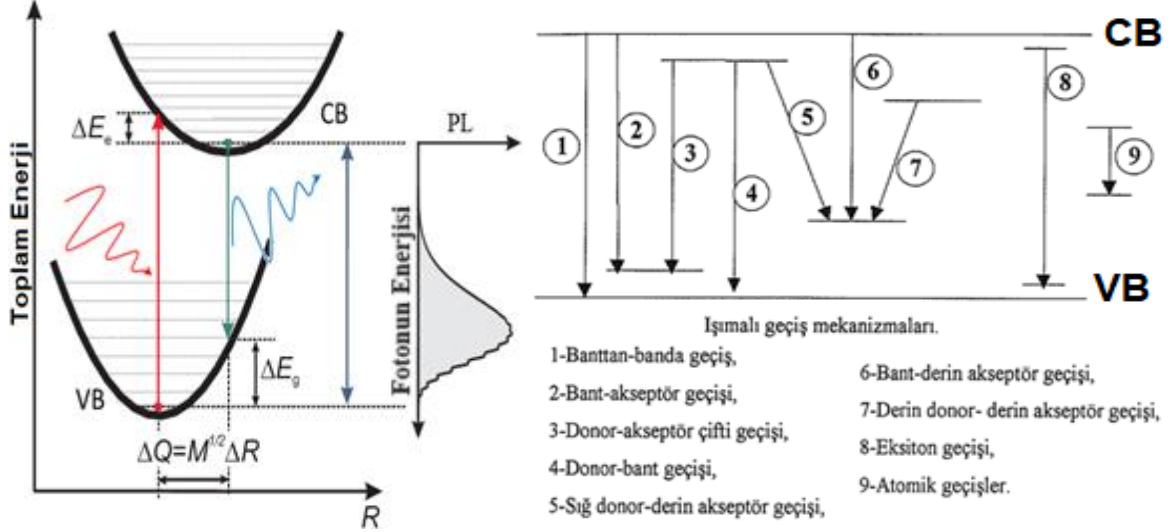
Bununla birlikte, PL'nin aşağıdakiler gibi bazı temel dezavantajları vardır:

- Derin kusur durumlarının incelenmesi: Herhangi bir ışımalı geçişin güçlü fonon eşleşmesinden dolayı çok geniş spektrumlar verdiği ve çok derin rekombinasyon mekanizmalarının açıklamadaki verimsizliği,
- Işımsız geçiş işlemleri: Yalnızca ışımalı geçiş işlemlerine dayanması, zayıf ışınlı aktivitelerine sahip malzemelerin incelenmesini çok zorlaştırmaktadır (Fischer, 2012).

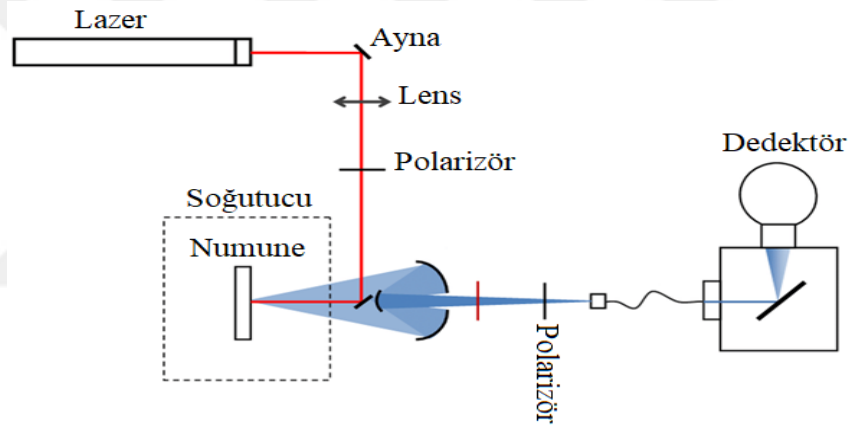
CIGTS yarıiletken soğurma katmanları ise, 1-3 μm mertebesinde kalınlıklarda tipik bir tane boyutuna sahip polikristal malzemedir. Dolayısıyla, CIGS(e)'nin enerji bant aralığı boyunca birçok içsel ve dışsal kusur oluşturan tane sınırları, farklı kristal yönelimleri ve olası fazlar içermektedir. Araştırma grupları, tuzak destekli ışımalı olmayan rekombinasyon kaybına neden olmak için bir azınlık taşıyıcı rekombinasyon merkezi olarak hareket eden (verimlilik kayıplarından sorumlu olan) önemli sayıda kusurun CIGS(e) yapısı içerisinde varlığını göstermişlerdir. Bu kusurların varlığı, CIGS(e) güneş hücrelerinin dönüşüm verimliliklerini tüm yönleri ile etkileyeceği ifade edilmektedir. CIGS(e) güneş hücrelerinin bu kusurları azaltılarak hücre verimliliklerinin iyileştirilmesi bu hedefe ulaşmanın yollarından birini oluşturmaktadır. Ancak, maksimum verim için yapı içerisindeki atomların mekânsal dağılımı, fiziksel kaynakların ve bu kusurların CIGS güneş hücrelerindeki performansındaki rolü tüm yönüyle henüz anlaşılamamıştır (Kodigala, 2011; Lomuscio ve ark., 2020; Marquardt, 2019).

PL'de bir malzeme, bir dış uyarma ile elektronu düşük bir enerji seviyesinden daha yüksek bir enerji seviyesine yükselterek bazı dalga boylarında ışığın soğurulması ile enerji kazanmaktadır. Bu durum, bir atom veya molekülün temel durumundan uyarılmış durumuna veya değerlik bandından yarıiletken bir kristalin iletkenlik bandına geçiş yapması (elektron deliği çifti oluşturma) olarak tanımlanabilir. Sistem daha sonra kristal veya moleküler titreşim ve dönme modları ile etkileşimini içeren ışımalı/ışımasız bir iç geçişe maruz kalır ve uyarılmış elektron, iletim bandının tabanı veya en düşük titreşimli moleküler durum gibi daha kararlı bir uyarılmış seviyeye hareket etmektedir. Böylece elektronlar, Şekil 47.'de gösterildiği gibi, ışığın yayılmasıyla sonuçlanan değerlik bandında daha düşük enerji durumlarıyla yeniden birleşir. Yayılan ışık, bir detektör tarafından kaydedilebilen enerji salınımına bağlı olarak belirli bir dalga boyuna sahiptir (Empedocles ve ark., 1999).

Rekombinasyon olayı sırasında, elektronlar valans bandı ile iletim bandı arasındaki seviyelere de hapsolabilir. Bu seviyeler ve ışımalı/ışımasız geçişler yapısal kusurlar tarafından üretilen elektronik aktif kusurlarla (örneğin içsel ve yüzey kusuru) ilgilidir.



Şekil 47. Fotolüminesans olayı ve olası geçiş mekanizmalarının şematik gösterimi



Şekil 48. Bir lazer ve foton sayma elektronigi içeren yüksek hassasiyetli PL sisteminin şematik düzeni

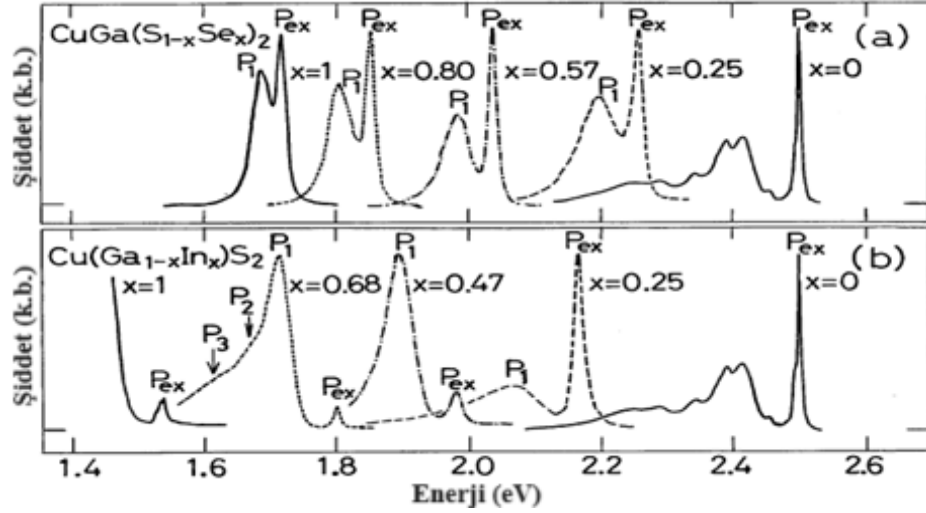
Kalkopirit yarıiletken malzemeler söz konusu olduğunda, Cu'nun In/Ga pozisyonlarını işgal ettiği ve bunun tersinin (anti-site kusurları) yanı sıra boşluklar veya aynı/farklı türde bir atomun kristal yapısında bir arayer bölgesini işgal ettiği kusurlar ile mümkündür. Genel olarak, CIGS(e) kalkopirit yarıiletken malzemeler söz konusu olduğunda ise içsel kusur seviyelerinin oluşumu, stokiometrik ($\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})=1$, $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})>1$ veya $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})<1$) doğasına ve film büyütme reçetelerine bağlıdır. Bununla birlikte, şaşırtıcı bir şekilde, teorik hesaplamalar, $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ oranından bağımsız olarak V_{Cu} 'nin en yaygın kusur olduğunu ortaya koymaktadır. Daha yüksek oluşum enerjilerine sahip olan kusurlar, CIGTS yapılarında az görülmektedir. Özellikle bakır boşluğu (V_{Cu}) kusurları hemen hemen Cu tabanlı kalkopiritler için görülmesi muhtemelen galyum boşlukları (V_{Ga}) pek olası değildir (Shukla, Sood, ve ark., 2021).

Olası ışımalı geçişler;

- Banttan banda geçiş: Uyarılmış bir elektron, valans bandından bir boşluk ile yeniden birleşir.
- Eksitonik geçiş: Zıt yükleri nedeniyle bir elektron ve bir boşluk bir eksiton oluşturabilir. Basit bir şekilde, hidrojen modeline benzetilerek tarif edilebilir. Geçiş enerjisi bu nedenle eksitonun bağlanma enerjisi ile azalır.
- Serbest halden Band'a geçiş: İletim bandındaki bir elektron, bir akseptör durumdaki bir delikle yeniden birleşebilir veya valans bandındaki bir boşluk, bir donördeki bir elektronla yeniden birleşebilir.
- Donör-Akseptör (DA) geçişi: Donör durumdaki bir elektron, akseptör durumdaki bir boşluk ile yeniden birleşebilir. Kalan donör ve akseptör artık sırasıyla pozitif ve negatif olarak yüklenebilir. Aralarındaki çekici Coulomb kuvveti, geçiş enerjisinde dikkate alınması gereken bir bağlanma enerjisine neden olur.

Bu geçişler göz önüne alındığında, farklı elementel oranlar ile bir araya getirilen CIGS(e) soğurma katmanı için üçlü kalkopirit yapılarının kusur durumları ve bu durumlara karşılık gelen PL enerji değerlerinin geçiş özellikleri değerlendirilecektir.

Shirakata ve arkadaşları, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ve $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ filmlerinin 77K'de fotoluminesans (PL) ve fotoreflektans (PR) ölçümlerini gerçekleştirdiler. Bu çalışmanın PL spektrumu Şekil 49. ile sunuldu. Bu eğriden CIGS için, 'P_{ex}' baskın pikleri eksiton geçişlerini, 'P₁' Cu-boşluk kusurlarından kaynaklı pikler, 'P₂' ve 'P₃' için Gaussian dağılımında PL bandlarının P₁ piki fononlarından kaynaklı ayrılmalar olarak açıkladılar (Shirakata ve ark., 1993). $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Te}_2$ yapısında ise düşük sıcaklıkta (4,2 K'de) Benabdeslem ve ark. yaptıkları çalışmada geniş bir emisyon çizgisi görülmüş ve 1,05 eV civarında yerleşen piki 'donör-akseptör çifti rekombinasyona' atfetmişlerdir (Benabdeslem ve ark., 2006). Bizim çalışmamızdaki gibi x=0,5 olarak alınan ve farklı sıcaklıklarda (7 – 140 K aralığında) altında Yandjah ve ark. tarafından yapılan bir başka çalışmada ise 0,87 eV ve 1,19 eV olarak iki emisyon piki gözlenmiştir. Bu çalışmada, 0,87 eV için oluşan pikin donör- akseptör çift rekombinasyonu iken, 1,19 eV olan piki ise donör – valans band geçişi olarak belirlemişlerdir (Yandjah ve ark., 2018).



Şekil 49. 77 K’de a) $\text{CuGa}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ve b) $\text{Cu}(\text{Ga}_{1-x}\text{In}_x)\text{S}_2$ için PL ölçümleri

PL’den elde edilebilen bilgiler, absorpsiyon spektroskopisi ile elde edilen bilgilerle örtüşmektedir. Ancak absorpsiyon spektroskopisi tekniğin gerçekleştirilmesi birkaç nedenden dolayı biraz daha zor bir süreç olmaktadır. İlk olarak absorpsiyon spektroskopisi, tungsten-halojen lamba gibi bir geniş bant uyarma kaynağı gerektirirken, PL band aralığından büyük herhangi bir lazer kaynağı ile gerçekleştirilebilir. İkinci durum olarak ince film numuneleri için absorpsiyon spektroskopisi, numuneden ışığın geçmesine izin vermek için altlık malzemesinin uzaklaştırılmasını gerektirmektedir. Üçüncüsü ise, toplu numuneler için iletilen ışık oldukça zayıf olabilir ve bu da sinyal-gürültü oranından dolayı ölçüm zorlukları yaratabilir. Absorpsiyon spektroskopisinin tüm numune hacmini araştırma avantajı sunması görülürken, PL’de bant aralığının üzerindeki uyarmı kaynağının girme derinliği ile sınırlı olması ise başka bir farklılığı ifade etmektedir.

PL’nin uygulama alanları Raman spektroskopisi ile benzer bir şekilde örtüşebilmektedir. Ancak, doğrusal olmayan saçılma işlemlerinin doğal zayıflığı ve kristalografik yönelime duyarlılığı nedeniyle ikincisini gerçekleştirmek çok daha zordur. Özellikle Raman spektroskopi ölçümlerinde, PL’nin sahip olmadığı kristallikteki varyasyonları tespit etme özelliği sunması dikkate alınmalıdır. Bütün yönleriyle PL uyarımı, rutin kristal karakterizasyonundan ziyade temel bilimsel araştırmalar için daha faydalı olmaktadır. Bir emisyonun tespiti ve analizi, hassasiyeti, basitliği ve düşük maliyeti nedeniyle analitik bir araç olarak yaygın şekilde kullanılmaktadır. Hassasiyet, PL tekniğinin güçlü yönlerinden biridir ve çok küçük miktarlarda veya düşük konsantrasyonlarda malzemenin analiz edilmesine izin vermektedir. Kristaller, alaşımlar veya süper kafesler durumları söz konusu olduğunda ise, kimyasal bileşimdeki mikrometre ölçeğindeki

değişimlerin belirlenmesi için oda sıcaklığında PL haritalama yöntemi ölçümleriyle diğer bir şekilde analiz yapabilme olanağı sunmaktadır. Ancak, PL ölçüm koşulları dikkatli bir şekilde kontrol edilemediği sürece PL ölçümünü ve analizini kesin olarak belirlemek zor olacaktır (Brundle ve ark., 1992).

CIGTS ince filmlerinin PL analizi, Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi merkezi laboratuvarı bünyesinde bulunan oda sıcaklığında 532 nm'lik bir lazer uyarım kaynağı ile Renishaw inVia Spektrometresi ile gerçekleştirildi.

2.4.5. Raman Spektroskopisi

Raman spektroskopisi, bir sistemdeki titreşim, dönme, elektronik ve diğer düşük frekans modlarını gözlemlemek, malzemelerin tekli/çoklu tip yapılarını ve ikincil fazlarını belirlemek için kullanılan yapısal karakterizasyon araçlarından biridir. Genellikle görünür, yakın kızılötesi veya yakın ultraviyole aralığında bir lazerden gelen tek renkli ışığın elastik olmayan saçılmasına (yani Raman saçılması) dayanmaktadır (Weber & Merlin, 2000).

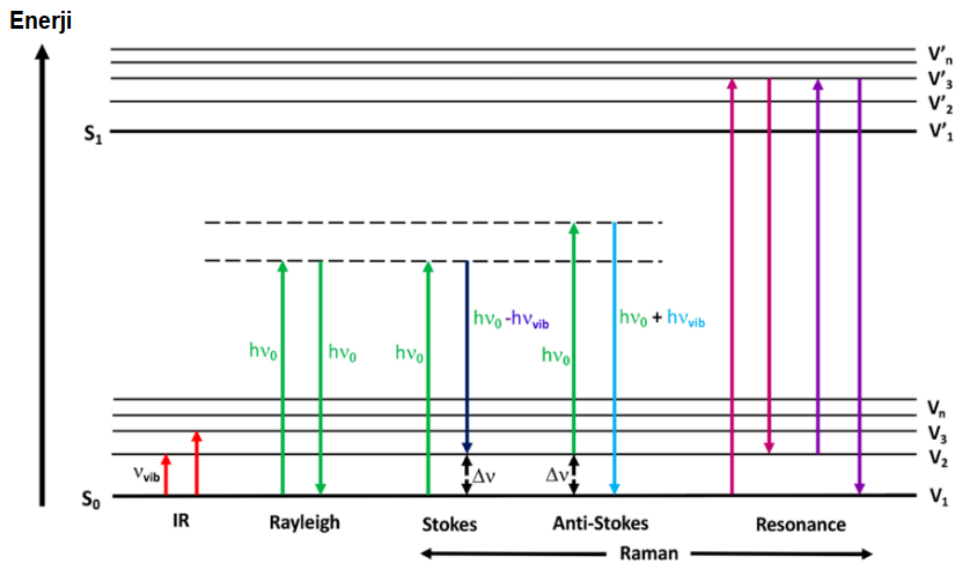
Mercek ve prizma optiklerinde kullanılan kırılan ışık yön değiştirir. Soğurulan fotonlar, enerjilerini soğurma malzemesine vererek kaybolurlar. Yansıma sırasında ise ışık, malzemelerin yüzeylerinden veya ara yüzeylerinden yansımaya uğramaktadır. Işığı fotonlar açısından düşündüğümüzde, malzeme yüzeyinden yansıma bir tür saçılma değildir. Raman saçılması, lazer ışını numuneye çarptığında atomların kristalde modlar oluşturmak için rezonans olacağı elastik olmayan saçılma mekanizmasıyla çalışmaktadır. Lazer ışığı, kristaller veya moleküllerdeki farklı enerji durumları arasındaki geçişleri gösterir ve saçılan ışıktaki bir enerji kaybı (Stokes süreci) veya bir enerji kazanımı (anti-Stokes süreci) ile sonuçlanabilir. Bu süreçte fotonlar kaybolmazlar, ancak dalga boylarını değiştirirler. Saçılan ışığın tayfını ölçümü ve analiziyle, malzemenin uyarılma tayfı hakkında çok şey öğrenilebilir (Kodigala, 2011).

Raman spektrometresinde analizi gerçekleştirilecek molekül, tek renkli bir ışık kaynağı (lazer ışını) ile aydınlatılır. Frekansı ν_0 olan gelen radyasyonun fotonları molekülle etkileşime girer ve molekülün potansiyel enerjisini temel durumun üzerinde sanal bir duruma ($h\nu_0$) yükseltir. Molekül, gelen fotonla aynı enerjiye sahip bir foton yayarak temel elektronik duruma döner. Bu işleme Rayleigh saçılması denir ve bir elastik saçılma sınıfına aittir. Çünkü gelen ve yayılan fotonların dalga boyları aynıdır. Bazı durumlarda, molekül n'inci titreşim modunun ilk çıkılan titreşim durumuna geri döner ve farklı enerjiye ($h(\nu_n - \nu_{vib})$)

sahip bir foton yayar. Gelen ve saçılan fotonların enerjileri farklı olduğu için saçılmaya esnek olmayan saçılma denir ve süreç Stokes Raman saçılması olarak bilinir. Aydınlatıldıklarında zaten uyarılmış titreşim hallerinde olan moleküller, yukarıdaki açıklandığı gibi benzer etkilere maruz kalacaktır. Fotonların çoğu aynı enerjiyle dağılacaktır (Rayleigh saçılması), ancak bazı moleküller n'inci titreşim modunun temel durumuna dönecek ve saçılan fotonların enerjisi $h(\nu_n + \nu_{vib})$ şeklinde artacaktır. Bu etki, anti-Stokes Raman saçılması olarak bilinir. Başka bir deyişle Raman etkisi, E_1 ve E_2 enerjilerinin titreşim durumları arasındaki geçişlerin neden olduğu bir ışık saçılımı sürecidir. İşlem sırasında bir molekül $h\nu_0$ ($\nu_0 > |E_2 - E_1|/h$) enerjili gelen ışığı soğurur ve anında Eşitlik 18. ile tanımlanan enerjiye sahip ν_R fotonu yayar:

$$h\nu_R = h\nu_0 \pm |E_2 - E_1| \quad (18)$$

Artı işareti, yayılan (saçılan) ışığın enerjisinin arttığı Stokes saçılımını, eksi işareti ise yayılan (saçılan) ışığın enerjisinin azaldığı anti-Stokes saçılımına karşılık gelmektedir (bkz. Şekil 46.). Rayleigh saçılmış fotonlar ' ν_R ' ve Raman saçılmış olanlar ' ν_0 ' arasındaki mesafe, titreşim varlığının bir özelliğidir ve bu nedenle her zaman aynıdır. Ayrıca gelen radyasyon frekansına bağlı değildir. Raman saçılması, 10^{-15} s veya daha kısa bir zaman ölçeğinde gerçekleşir. Şekil 50. diğer etkilerle (örneğin, Raman etkisinin çeşitli biçimlerinin (prerezonans, rezonans ve klasik) ve moleküldeki diğer olası geçişlerin (IR, floresans) şematik sunumunu içermektedir.



Şekil 50. Gelen ışınımın bir molekül ile olası etkileşimleri (Gerald, 2020)

Belirli bir malzemeye ait moleküllerin her titreşimi, ayrı bir enerji seti ile karakterize edilir. Molekölün yapısında veya çevresinde meydana gelen herhangi bir değişiklik, titreşimlerin enerjilerinde değişikliklere neden olur. Titreşimsel normal modlardaki bu bozulmalar, Raman spektroskopisi aracılığıyla incelenebilir. Raman spektroskopisi, bir malzemedeki bağların uzunluğuna, kuvvetine ve düzenine karşı daha duyarlıdır. Kristallerin Raman spektrumu da benzer şekilde, safsızlıklar ve ilgili kimyasal kusurlardan çok, kusurların ve düzensizliğin ayrıntılarına yanıt vermektedir. Tahribatsız doğası, çok ince filmler için yüksek hassasiyeti, değişken bilgi derinliği ve son yıllarda sofistike ekipmanların hızlı gelişimiyle Raman spektroskopisinin geniş çapta uygulanmasına yol açmıştır. Raman spektroskopisi, mikrometre aralığında yanal çözünürlüğün ölçülebilmesine izin vermesiyle uygulama alanını daha da genişletmektedir.

Kalkopirit yarıiletken grubu için, Raman spektroskopi çalışmaları ilk $ZiSiP_2$ alaşımı üzerine Kaminow ve ark. tarafından yayınlandı (Kaminow ve ark., 1970). Daha sonra Koschel ve Bettini bazı kalkopirit bileşiklerinin kafes dinamik hesaplamalarını sundular ve şimdiye kadar gözlemlenmemiş bazı modları tahmin edebildiler (Koschel & Bettini, 1975). $CuInSe_2$ 'nin Raman spektrumlarının deneysel sonuçları hakkında ayrıntılı bir rapor Tanino ve ark. tarafından yayınlandı (Tanino ve ark., 1992). Cu -kalkopirit tek kristal ve ince film örneklerinin Raman spektroskopisi ile ilgili önemli sayıda çalışma raporları bulunmaktadır. Ohrendorf ve Haeuseler tarafından yapılan bir dizi çalışmada, kalkopirit bileşiklerinin kafes dinamik hesaplamalarının yanı sıra deneysel sonuçları da kapsayan bir çok analizleri gerçekleştirildi (Ohrendorf & Haeuseler, 1999a, 1999b, 1999c, 2000). Kalkopirit yapısının dörtgen birim hücrede dört formül birimi vardır. İlkel hücre iki formül birimi içerir, dolyasıyla birim hücre başına sekiz atom bulunmaktadır. Bu nedenle 24 titreşim modu (3 akustik, 21 optik) beklenebilir. Diğer yandan, bir Raman deneyinde bir fononu saptamak için, fononun incelenmekte olan kristal yapıdan türetilen simetri hususlarına dayanan belirli seçim kurallarına uyması gerekir. Fonon Raman'da gözlemlenebiliyorsa buna Raman-aktif şeklinde de ifade edilebilir. Kaminow ve ark. tarafından yapılan teorik çalışmalara göre, merkezi dönüşüm sonuçlarında optik fononların indirgenemez gösterimi Eşitlik 19. ile verilmektedir (Kaminow ve ark., 1970).

$$\Gamma = A_1(Ra) + 2A_2 + 3B_1(Ra) + 3B_2(IR, Ra) + 6E(IR, Ra) \quad (19)$$

Bu ifade için, parantez içindeki Ra ve IR, sırasıyla Raman ve Kızılötesi aktif anlamına gelmektedir. Rezonanssız saçılma durumunda, A_1 moduna karşılık gelen Raman bileşeni diğerlerinden çok daha şiddetli pik sergilemektedir. Bu nedenle, CuInS_2 ve $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{S}_2$ ince filmlerinin Raman spektrumlarının analizi esas olarak A_1 modlarına dayalı olmaktadır. A_1 modu, biri a-ekseni yönünde ve diğeri b-ekseni yönünde titreşen iki çift anyonun titreşiminden kaynaklanmaktadır.

Optik fononlar, belirli bir malzemenin oldukça benzersiz bir parmak izi olduğundan, Raman tarafından faz tanımlaması basit bir prosedür olmaktadır. Ayrıca, bir bileşiğin elementel bileşimindeki varyasyonlar, fonon modlarının enerjilerinden iyi bir şekilde çözümlenebilir. Karışık bir bileşiğin titreşim dinamikleri ile stokiyometrisi arasındaki ilişki bir mod, iki mod ve üç mod davranış olmak üzere üç tipte sınıflandırılabilir. Tek modlu durumda, bileşikler aynı fonon modlarına sahiptir ve frekanslarında yaklaşık olarak doğrusal değişim gözlenmektedir. İki modlu davranış durumunda, bileşiklerin bileşim oranına göre genel olarak doğrusal olmayan, karakteristik olarak değişen ayrı fonon modları sergilemekte ve her malzemenin ara bileşim modları gözlenecektir. Üç modlu durumda ise, bileşik için karakteristik olan ek modlar ve malzemelerinin modları birlikte görülebilmektedir (Axel Neisser, 2002). Cu-kalkopiritlerdeki katı çözeltilerin titreşim sistemi, anyon ikamesi durumunda iki modlu ve katyon ikamesi durumunda ise tek modlu bir davranış sergilediği bilinmektedir (Agekyan ve ark., 1992; Matsushita ve ark., 1992). Buna bağlı olarak CuInS_2 - CuGaS_2 sistemi tek modlu davranış göstermektedir. Bu tek modlu davranış, Agekyan ve ark. tarafından deneysel olarak ölçüm analizleriyle doğrulandı. Ayrıca, $0,3 < x < 0,8$ aralığında x bileşimi ile A_1 pik konumunda sürekli bir kayma olduğu ve modun büyük ölçüde genişlediğini ifade ettiler. Spektral konumunun kayması, esas olarak In-S'ye göre, Ga-S bağlanma kuvveti ve Ga'nın daha küçük atom ağırlığı nedeninden kaynaklandığını açıkladılar. CuInS_2 ve CuGaS_2 arasında belirlenen A_1 modundaki kayma yaklaşık 18 cm^{-1} 'dir. $1-2 \text{ cm}^{-1}$ 'lik tipik deneysel çözünürlük sınırı dikkate alındığında, bileşim yaklaşık % 5'lik bir doğrulukla belirlenebilmektedir. Bununla birlikte, yapısal bileşimlerin Raman vasıtasıyla belirlenmesi bir takım avantajlar sunmaktadır. Özellikle ince film analizinde, X-ışını kırınımında gerekli minimum katman kalınlığının sağlanamadığı durumlara yapısal analizler için Raman gibi bir optik yöntem ile daha uygun olabilir. Ayrıca, uyarma için kullanılan lazer ışığının girme derinliği yalnızca 100 nm civarında olmaktadır (Agekyan ve ark., 1992).



Şekil 51. Renishaw inVia Raman Spektroskopi cihazı

CIGTS fazının oluşumunun doğrulanması ve diğer olası fazların ayırt edilmesi için Raman saçılma analizleri, Şekil 51.'de görülen Niğde Ömer Halisdemir Üniversitesi merkezi laboratuvarı bünyesinde bulunan 532 nm'lik bir uyarma dalga boyuna sahip oda sıcaklığında 100x objektifli Renishaw inVia Spektrometresi kullanılarak gerçekleştirildi.

2.4.6. İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMs)

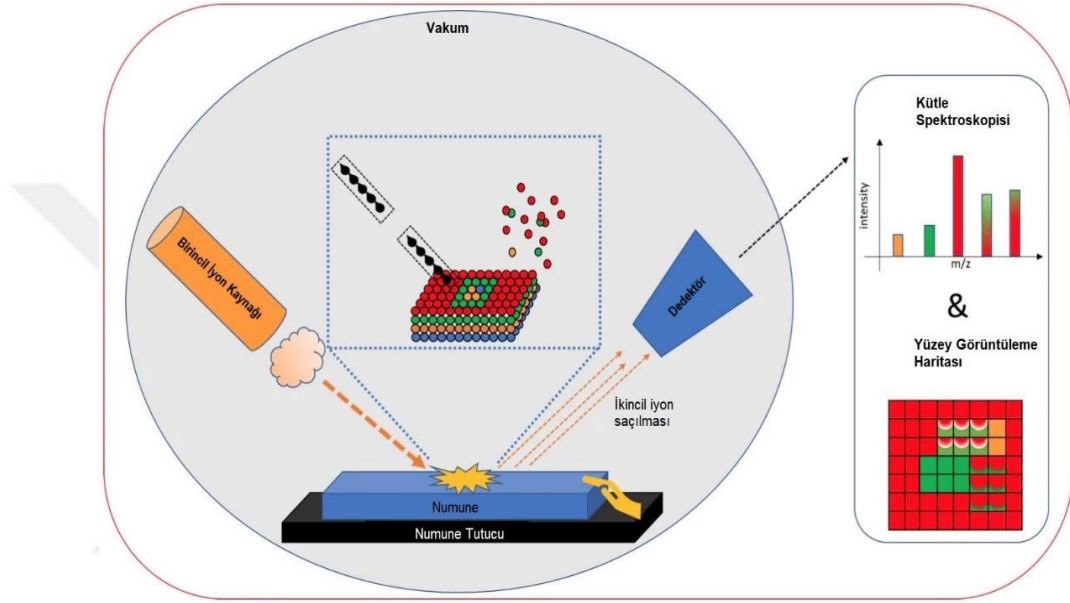
İkincil İyon Kütle Spektrometresi (SIMs), ultra yüksek vakum (UHV) koşulları altında hızlandırılmış yüksek enerjili iyonlar (birincil iyonlar) bir katı numunenin yüzeyiyle çarpıştığında saçılma olayı tarafından yayılan ikincil iyonların kütlelerini, bir kütle spektrometresi aracılığıyla analiz ederek elementlerin veya bileşiklerin dağılımını ve konsantrasyonunu ölçen analitik bir yöntemdir. Diğer benzer analitik cihazlardan farklı olarak SIMs, bir numuneyi oluşturan elementel iyonları doğrudan tespit ederek bileşenleri doğru bir şekilde tanımlamanıza ve derinlik yönünde konsantrasyon bilgisi elde etmenize olanak tanımaktadır. Ayrıca, izotopları ölçmek ve özellikle hidrojen olmak üzere hafif elementleri analiz etmek için harika bir özelliktir (McPhail, 2006).

SIMs, herhangi bir katının yüzeyinde ve/veya yüzeye yakın bölgesinde (hemen altında) oldukça lokalize mikroskobik bölgeler üzerinde izotopik, elementel veya moleküler bileşimi tanımlamak için hem endüstride hem de akademide yaygın olarak kullanılan

tamamen ticarileştirilmiş bir teknolojiyi temsil etmektedir. Birkaç dakika içinde bir numunedeki tüm elementler için kalitatif bir analiz sağlama ve uygun standartlarla milyarda bir (ppb) aralığına kadar kantitatif sonuçlar sağlama avantajı sunmaktadır. Analiz sırasında malzeme tüketildikçe atomik bileşimin sürekli olarak belirlenmesi yapılabilir; böylece katılarda (özellikle ince film formunda) kalınlığa bağlı konsantrasyon profilleri elde edilebilir.

SIMs analizi için iki farklı yaklaşım bulunmaktadır. Bunlar, düşük enerjili birincil iyon ışını kullanan ve iyonların statik uçuş süreleriyle analize odaklanan TOF-SIMs ve numune yüzeyini taramak için yüksek enerjili birincil iyon ışını kullanan dinamik SIMs'dir. TOF-SIMs'de, bir malzemenin yüzeyine düşük enerjili (1-2 keV) odaklandırılarak darbeli bir parçacık ışını (tipik olarak Ar^+ , Cs^+ veya Ga^+) kullanılmaktadır. Parçacık ışını, küçük bir alanı incelemek için küçük bir noktaya odaklanabilir, malzemenin yanal dağılımı belirlenir ve görüntü elde edilebilir. Birincil iyonların darbe bölgesine daha yakın üretilen parçacıklar, ayrılmış iyonlar (pozitif veya negatif) olma eğilimindedir. TOF-SIMs'de kütle spektrometresi, aynı enerjiye ancak farklı kütlelere sahip iyonların farklı hızlarda hareket ettiği gerçeğine dayanmaktadır. Oluşan iyonlar, bir elektrostatik alan tarafından ortak bir enerjiye hızlandırılır ve bir sürüklenme yolu üzerinden dedektöre doğru hareket eder. Daha hafif olanlar daha ağır olanlardan detektöre daha önce gelir ve kütle spektrumuna kaydedilir. Her iyon için uçuş süresinin ölçülmesi, kütlelerinin belirlenmesini sağlar. Numunedeki her molekül hakkındaki bilgiler, kütlelerin ve iyonların yüzeyden itibaren başlangıç noktasının bir fonksiyonu olarak tespit edilir ve böylece kullanıcının belirli bölgelerin kimyasal haritalarını veya spektrumlarını elde etmesine olanak tanır (Boxer ve ark., 2009). Statik SIMs modu, çoğunlukla moleküler karakterizasyon sağlayan üst tek tabakaya odaklanır ve yüzeylerin karakterizasyonu için yaygın olarak kullanılmaktadır (Jones ve ark., 2007). Dinamik SIMs'de ise, iki atomlu ve daha büyük moleküler ikincil iyonlar olarak genellikle azalan miktarlarda üretilir. SIMs'in yıkıcı doğası, yapının toplu bileşimi ve derinlemesine dağılımı hakkında bilgi elde etmek için kontrollü bir şekilde kullanılır. Dinamik SIMs'de, numuneye malzeme yüzeyini sürekli olarak aşındıracak şekilde yüksek enerjili (1–30 keV) bir birincil iyon uygulanır. Gerçek zamanlı sinyal eş zamanlı olarak kaydedilir ve birkaç nanometrelik yüksek çözünürlüklü bir derinlik profili elde etmek için sinyal numunenin derinliğine göre oluşturulur. Bu nedenle, yüzeyin sağladığı temel ve izotopik bilgiler kullanılarak 2-D/3-D analizler elde edilebilir. Dinamik moddaki SIMs, yüzeyden numune kütlelerinin dağılımına göre kimyasal bileşimler ve bu yapıların derinlik profillerini

değerlendirmek için yaygın olarak kullanılmaktadır (Hua ve ark., 2016). SIMs'de iyonların kullanılmasına rağmen, yayılan parçacıkların çoğu nötr olmaktadır. Bu parçacıklar daha sonra post-iyonizasyonu şeklinde bir lazer tarafından verimli bir şekilde iyonizasyonu gerçekleştirilir ve böylece bu parçacıkların kütle analizi gerçekleştirilir. Bu teknik, ikincil nötr kütle spektrometresi (Lazer-SNMS) olarak bilinir ve çok küçük numunelerin kantitatif analizi için kullanışlıdır.



Şekil 52. İkincil iyon kütle spektrometresinin (SIMs) şematik gösterimi

İkincil iyon kütle spektrometresinin avantajları;

- Birincisi, periyodik tablodaki hemen hemen tüm elementleri tespit edebilmektedir. X-ışını foto - elektron spektroskopisi ve Auger Elektron Spektroskopisi'nden (AES) farklı olarak, hidrojen, helyum ve lityum gibi hafif elementler de dahil olmak üzere ağır elementleri ölçmek mümkündür.
- İkincisi, düşük bir tespit limitine sahiptir ve ppm-ppb seviyesindeki düşük bir konsantrasyona kadar analiz edilebilir. Numunenin bileşimi, iyonlaşma verimliliği vb. gibi analiz koşullarına bağlı olarak, her element için tespit limiti biraz değişebilir.
- Üçüncüsü, numune yüzeyiyle çarpışan birincil iyonların çapı birkaç nm-pm'ye düşürülerek çok ince alanda analiz yapılmasına olanak sağlamaktadır. Analiz, numunede belirli bir konumda gerçekleştirilebilir, böylece numune doku analizi verileriyle birlikte yorumlanabilir. Uzamsal çözünürlük dahil, derinlik çözünürlüğü, kütle çözünürlüğü ve enerji çözünürlüğü de mükemmel derecede olmaktadır.

- Son olarak, diğer kütle spektrometrelerinden farklı olarak kimyasal ön işlem gerekli değildir. Numune hazırlama işlemi nispeten basittir ve dolayısıyla numune yüzey durumu olduğu gibi analiz edilebilir.

İkincil iyon kütle spektrometresinin dezavantajları;

- İlk olarak numunenin yüzeyini tahrip eden yüzey analiz yöntemidir. Analizden sonra, numunenin yüzeyi minimum birkaç nm'den birkaç μm derinliğe kadar tıraşlanır ve yapıdan uzaklaşır.
- İkinci olarak, eğer standart/referans bir numune yoksa, kantitatif analiz zor bir süreç olacaktır. Analiz koşullarına ve malzemenin bileşenlerine bağlı olarak, ikincil iyonun iyonlaşma hızı değişmektedir ve algılama sinyalinin büyüklüğü değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, tespit edilen sinyali bir bileşim oranına dönüştürmek için, numuneyle aynı kimyasal bileşime ve yapıya sahip standart bir numune aynı koşullar altında analiz edildiğinde mümkün olabilmektedir.
- Son olarak, iletken olmayan numuneleri analiz ederken, analiz sonuçlarını bozabilecek yüzey elektriklenmesi meydana gelebilir. Numuneden ikincil iyonlar yayıldıkça, numune yüzeyinde bir yük birikimi meydana gelir. Numunenin yüzeyi negatif veya pozitif yüklü olduğunda, birincil iyon geliş yolu ve ikincil iyon saçılma yolu engellenebilir ve analiz sonucu bozulabilir. Bu sorunu çözmek için numune yüzeyi nanometre kalınlığında iletken bir filmle (karbon, platin, altın vb.) ince bir şekilde kaplama işlemi gerektirebilir.

Genel olarak SIMs, yetersiz uzamsal çözünürlük, moleküler tanımlamaların zorlukları ve yüksek vakum analizi gerektirmesinin yanı sıra ultra hassas analiz teknolojisi kullanılarak seramik malzemeler, biyo-malzemeler, yeni ilaç geliştirme ve jeoloji gibi çeşitli alanlarda aktif olarak çalışmalar yürütülerek mükemmel araştırma sonuçları rapor edilmektedir.

CIGTS ince filmlerinin SIMs analizleri, Dr. Temel Büyüklümanlı ve Dr. Gary Goodman aracılığı ile Eurofins-EAG laboratuvarı bünyesinde bulunan ikincil iyon kütle spektrometresi cihazı kullanılarak belirlendi.

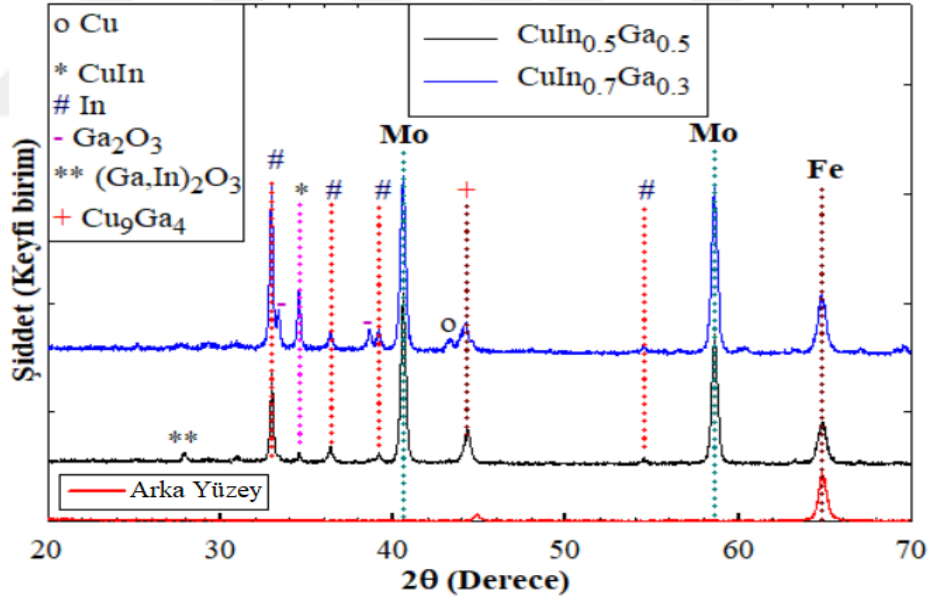
3. BULGULAR VE TARTIŞMALAR

Bu bölümde tez çalışması kapsamında, yapılan deneysel çalışmalar sonucu elde edilen bulgular ve bu bulgulara yönelik değerlendirmeler ortaya konuldu. Elektro – depolama ve RTA sistemleri kullanılarak iki aşamalı yöntem ile CIGTS soğurma katmanlarının üretimleri gerçekleştirildi. İlk adımda, elektro – depolama yöntemiyle metalik katmanları (sırasıyla Cu – In - Ga) Mo kaplı paslanmaz çelik üzerine büyütüldü. Elektron demeti buharlaştırma sistemi kullanılarak oda sıcaklığında SS/Mo/Cu-In-Ga yapısı üzerine, kalınlığı 1000 - 1300 nm civarında Te ince filmi kaplandı. CuInGaS₂ örneklerinin hazırlanmasında ise S kaynağı olarak, metalik S tozu kullanıldı. Farklı sıcaklıklar, yüksek sıcaklığa çıkış hızı ve süreler uygulanarak RTA sisteminde üretilen CIGS, CIGT ve S katkılı CIGT örneklerinin optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Hazırlanan örneklerin XRD ölçümleriyle, yapısal özellikleri analiz edilerek uygun optimizasyon koşulları belirlendi. Yapılan analizler neticesinde belirlenen optimum parametreler, stokiyometrik ve istenmeyen yabancı fazlardan arındırılmış güneş hücrelerinde soğurma katmanı olarak kullanılan GGI oranı 0,3 ve 0,5 olan CuInGa(Te_{1-y}S_y)₂ serisi ince filmlerin üretimleri gerçekleştirildi. Tüm optimizasyon çalışmalarından sonra üretilen CuInGa(Te_{1-y}S_y)₂ ince filmlerin, XRD, SEM, EDS, SIMs, Raman ve PL ölçümleri alınarak güneş hücreleri uygulamaları için reaksiyon kinematik şartları belirlendi.

3.1. Metal Prekürsör Katmanlarının XRD Analizleri

Bölüm 1.6. içerisinde, tez çalışmasında kullanılan Cu-In-Ga elementel faz diyagramları ifade edilmektedir. Bu bölümde ise elektro - depolama yöntemi ile oda sıcaklığında üretilen SS/Mo/Cu-In-Ga (0,3 ve 0,5 GGI oranlı) katmanların XRD analizi ile yapısal özellikleri değerlendirildi. Şekil 53. ile Mo kaplı paslanmaz çelik altlıkların ön ve arka yüzeylerinden alınan X-ışını kırınım desenleri sunuldu. Filmlerin arka yüzeylerinden alınan XRD desenlerinin birbirleriyle benzerlik gösterdiği belirlendi ve x=0,5 olan örneğin eğrisi paylaşıldı. Arka yüzeyden elde edilen eğride yalnızca Fe'ye (JPDS# 00-087-0721) ait kırınım piki kayıt edildi.

Filmlerin ön yüzeylerinden elde edilen XRD eğrilerinde görüldüğü gibi, Ga oranının artmasıyla metalik ve alaşımlara ait fazların X-ışını kırınım deseninde pik şiddetlerinde azalmalar kayıt edildi. Ayrıca, iki farklı Ga oranında hazırlanan Cu-In-Ga metalik prekürsör katmalarının XRD kırınım desenleri karşılaştırıldığında, GGI oranı 0,5 olan örneklerde Ga-oksit fazlarının daha belirgin olduğu görülmektedir. Yapıların XRD data analiz sonuçlarında gözlemlenen oksit tabanlı piklerin oluşma nedeni, laboratuvar ortamında uzun süre bekletilmelerinden kaynaklanabileceği düşünüldü. Ancak, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}$ prekürsör katmanında daha belirgin Ga_2O_3 piklerin oluşma nedeni ise net olarak belirlenemedi. Buna karşın, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}$ prekürsör üzerine kaplanmış 150 nm kalınlıklı Ga filminin, XRD ölçümlerinde detekte edilemeyen, ince koruyucu yüzey oksit tabakasını oluşturmuş olması ile açıklanabilir. Böyle bir ince yüzey oksit tabakası, Ga'dan önce kaplanan metallerin daha fazla oksidasyonunu önleyebilir. 90 nm kalınlıklı Ga katmanı ile oluşturulan $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}$ filmi, oksidasyon derecesine göre süreksizlik gösterebilir ve pürüzlü yüzey oluşturabilir (Chassaing ve ark., 2017).



Şekil 53. SS/Mo/(Cu-In-Ga) metal prekürsör katmanları için ön ve arka yüzeylerinin X-ışınları kırınım desenleri

Metalik prekürsörler, elektro - depolama yöntemiyle oda sıcaklığında hazırlandığı için metalik fazlara ait yansıma düzlemlerinin piklerinin oluşması beklenilmektedir. Her iki seri örneklerin XRD kırınım desenleri incelendiğinde Cu (JPDS# 00-004-0836), In (JPDS# 00-006-0416), $(\text{Ga,In})_2\text{O}_3$ (JPDS# 00-014-0564), Ga_2O_3 (JPDS# 00-006-0509) metalik ve oksitli fazlara ilaveten CuIn (JPDS # 00-041-0255) ve Cu_9Ga_4 (JPDS# 00-002-1253) gibi

fazların oluştuğu tespit edildi. Hanket ve arkadaşlarının yapmış oldukları çalışma raporlarında bu tip fazların ısıtılma sürecinde $\text{CuInGa}(\text{S,Se})_2$ fazına dönüşüm reaksiyonlarını detaylıca incelediler (Hanket ve ark., 2007). XRD eğrilerinde gözlemlenen bu pikler daha önce açıklanan faz diyagramı ve literatürde rapor edilen diğer çalışmalar ile uyum içerisinde olduğu görüldü.

Mo'ya (JPDS# 01-089-4896) ve Fe'ye (JPDS# 00-087-0721) ait kırınım pikleri ise geri kontak olarak kullanılan Mo ve altlık malzemesi olarak kullanılan paslanmaz çelikten kaynaklandıkları belirlendi. İki aşamalı yöntem ile CIG(S,Se) soğurma katmanının üretilme sürecinde, SS/Mo/Cu-In-Ga prekürsör katmanının S/Se atmosferinde ısıtılma maruz bırakılması gerekir. Bu süreçte, paslanmaz çelik içerisinde Fe atomları CIGS soğurma katmanı içerisine difüz ederek güneş hücresinin verimine olumsuz katkıda bulunmaktadır (Wuerz ve ark., 2014). Ancak güneş hücreleri uygulaması için CIGS katmanlarında tolere edilebilen maksimum kritik Fe konsantrasyonu bildiren sistematik çalışmalar nadirdir. Jackson ve ark., Fe atomlarının CIGS yapısı içerisine difüzyonunu SIMs ölçüm sonuçlarından faydalanarak detaylı incelemelerde bulundular. Fe atomlarının CIGS yapısı içerisinde güneş hücresinin performansını olumsuz etkileyen eşik değerini $\text{Fe}=7$ ppm olarak rapor ettiler. Fe, CIGS yapısı içerisinde In veya Ga ile $\text{Fe}_{\text{In}}/\text{Fe}_{\text{Ga}}$ yer değiştirme gibi noktasal kusurlar oluşturmakta ve bu noktasal kusurlar yarıiletken malzemenin yasak enerji aralığı içerisinde derin seviyelere yerleşmektedir (P Jackson ve ark., 2004). Bu durum, Fe'nin CIGS yapısı içerisinde düşük bir konsantrasyon da dahi zararlı etkisini göstermektedir.

3.2. CIGTS Yapılarında S ve Te Film Katmanlarının Optimizasyonu ve XRD Analizleri

İki aşamalı yöntem ile hazırlanması planlanan $\text{CuInGa}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ ince filmlerinin oluşturulmasında hem GGI oranlarının 0,3 ve 0,5 hem de $y=[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{S}])$ oranlarının 0, 0,3, 0,6 ve 1 olması hedeflendi. Yüksek kaliteli, stokiyometrik ve kusursuz yönelime sahip $\text{CuInGa}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ filmler büyütülmesi hedefiyle tavlama sıcaklığı, tavlama süresi, tavlama sıcaklığına çıkış hızları ve S miktarı gibi üretim parametrelerinin değişiminden, her iki seri için uygun şartların belirlenmesi ve filmlerin bu parametreler altında üretilmesi adımlarında bazı sorunların meydana gelmesi olasıdır. Reaksiyon yolu ve kinematiğinin ön gördüğü bu karşılaşılabilecek sorunlar değerlendirildiğinde, yüksek Ga konsantrasyonu varlığında $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ ince filmlerinin büyütülmesi için optimizasyon parametreleri incelenecektir.

3.2.1. CIGT Yapılarında Te Film Katmanı Optimizasyonu ve XRD Analizleri

Bu bölümde, $[Ga]/([Ga]+[In])$ atomik oranı 0,5 olan $CuInGaTe_2$ ince film örneklerinin üretimi ve ön optimizasyon çalışmaları gerçekleştirildi. Büyütülen ince filmlerin kalkopirit kristal yapılı olup olmadıkları XRD ölçümleri ile analiz edildi. $CuInGaTe_2$ soğurma katmanlarının ısı etki ile oluşum sürecinde hem faz ayrışmalarının gözlenmesi hem de metalik Te kayıplarının meydana gelmesi olasıdır. Faz ayrışmasını ve metalik Te kayıplarını önlenmesiyle stokiometrik olarak yakın olacak şekilde prekürsör katmanlarının oluşturulması önem arz etmektedir. Dolayısıyla, SS/Mo/Cu/In/Ga ince filmlerin üzerine Te katmanı, $[Te]/([Te]+[S])$ oranları 0, 0,3, 0,6 ve 1 olarak elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile 2 μm civarında kalınlıklı soğurma katmanları üretilebilmesi için Tablo 8. ile verilen optimum kalınlık değerlerinde büyütüldü. Bu işlem uygulanırken, soğurma katmanı stokiometrisindeki oluşabilecek Te kayıplarının önlenmesi amacıyla Te ince film kalınlıkları % 30, % 10 ve % 7 olacak şekilde artırıldı. Te katmanının, SS/Mo/Cu/In/Ga örnekleri üzerinde büyütüldükten sonra, SS/Mo/Cu/In/Ga/Te yığın katmanlarından CIGT ve CIGTS yapılarının oluşturulması için inert atmosfer altında (% 5 H_2 + % 95 Ar) 580 °C ve 600 °C yüksek sıcaklıklarda ve 1, 5 ve 10 dakikalık sürelerde RTA sisteminde ısı işlem uygulandı.

Tablo 8. CIGTS yapısında $[Te]/([Te]+[S])$ oranına göre Te film katmanının kalınlıklarının ortalama değerleri

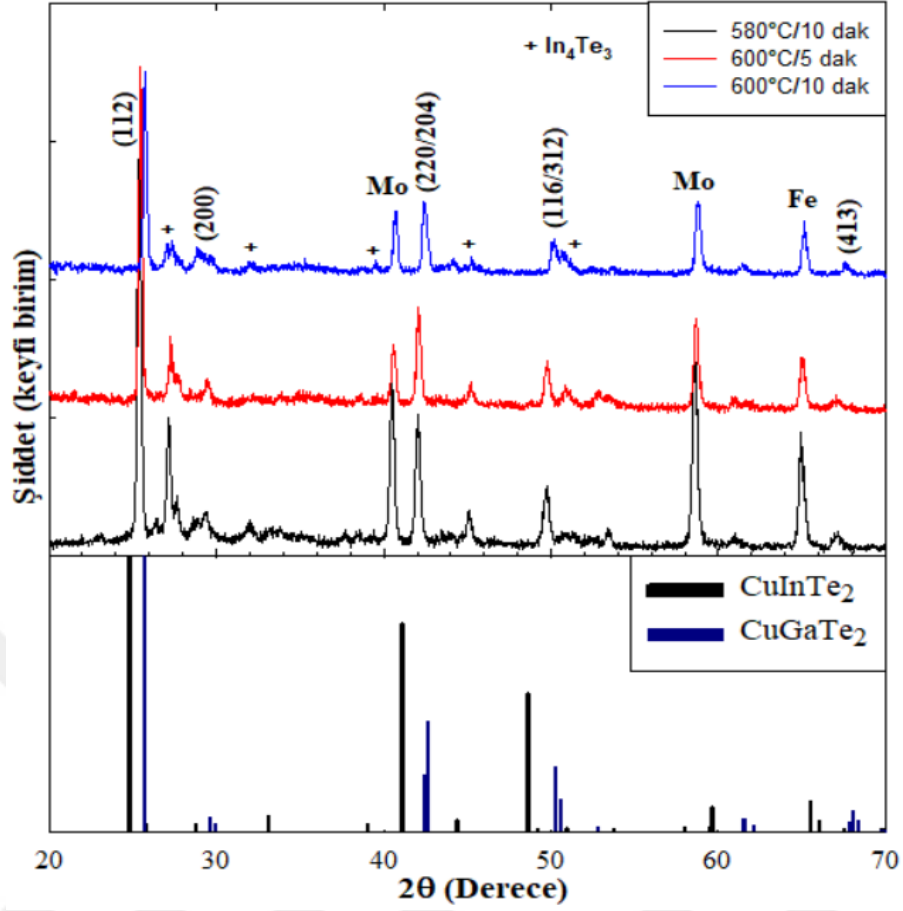
	x	Te (nm)	Monitör Ekranı (Sayım)	+% 7 Te (nm)	Monitör Ekranı (Sayım)	+% 10 Te (nm)	Monitör Ekranı (Sayım)	+% 30 Te (nm)	Monitör Ekranı (Sayım)
CIGTS	1	1025	9070	1100	9700	1130	9980	1335	11800
	0,6	615	5430	660	5810	675	5975	800	7070
	0,3	307	2690	330	2880	340	2965	400	3520
	0	-	-	-	-	-	-	-	-

Optimizasyon serisinin ilk örnekleri, Te katman kalınlığı % 30 artırılarak yaklaşık 1335 nm civarında kaplandı. Kaplama işlemi, Tablo 7.'de sunulan yüksek çıkış hızı 4 °C/sn olarak ayarlanan RTA sisteminde 580 °C ve 600 °C'de 5 dk. ve 10 dk. olacak şekilde ısı işlem sıcaklıklarında ve sürelerince uygulandı. Üretilen $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te_2$ örneklerin, X-ışınları kırınım desenleri elde edildi ve Şekil 54. ile sunuldu.

Isıl işlem sonucunda $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ filmlerinin XRD spektrumunda $2\theta = 25,5^\circ, 29,3^\circ, 42,3^\circ, 50,1^\circ$ ve $67,6^\circ$ civarlarındaki açılarda yansıma piklerinin oluştuğu görüldü. Ölçüm sonuçları incelendiğinde; pik konumlarının (112), (103), (200), (220/204), (116/312) ve (413) kırınım düzlemleri doğrultularında kalkopirit yapıda büyüdüğü belirlendi. Ayrıca, XRD eğrilerinde Mo ve Fe'ye ait kırınım pikleri belirlendi. Eğrilerde, uygulanan sıcaklıkların ve tavlama sürelerinin artmasıyla pik şiddetlerinde azalma olduğu tespit edildi. XRD veri tabanında paylaşılan CIGT, CIT ve CGT referans kart numaraları standart ve stokiyometrik olarak üretim sonucunda belirlenmektedir. Bu çalışmada, XRD piklerinin indisleme işlemlerinde bu stokiyometrik yapıda gözlenmek istenen olası sapmaların veya kayıpların belirlenmesi amacıyla CIT ve CGT'nin JPDS referans kartlarının verilerinden faydalanıldı ve Şekil 54. içerisine sütunlu grafik olarak eklendi.

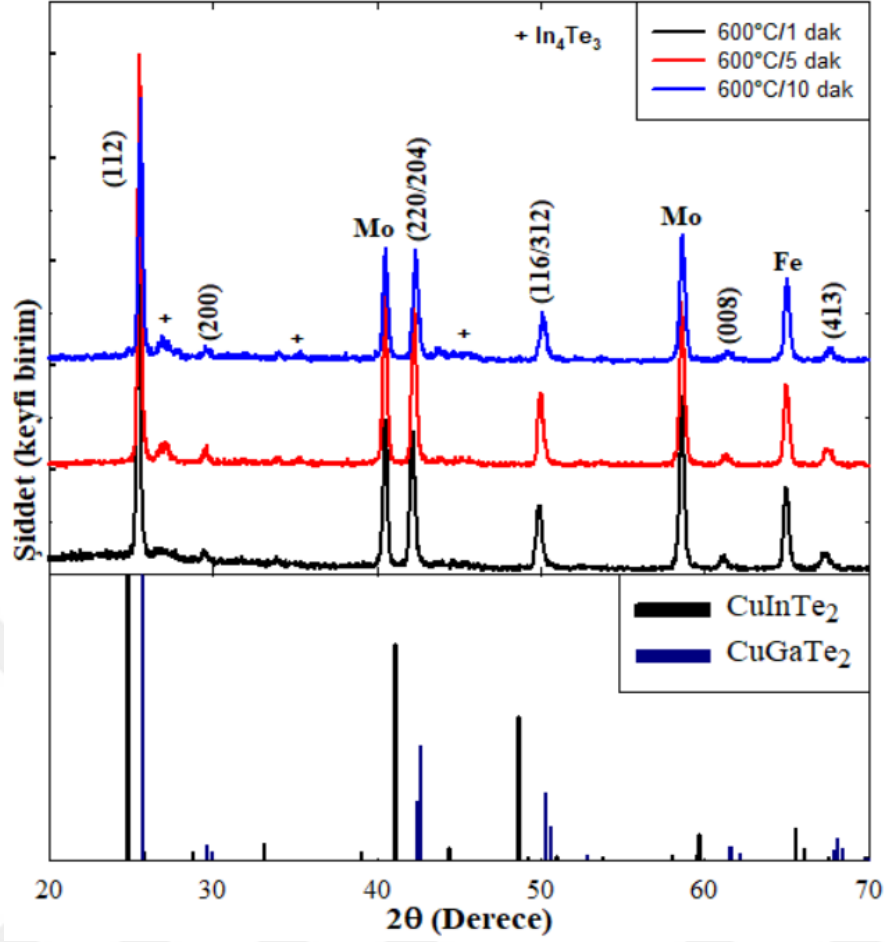
% 30 Te film kalınlığı artırılmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ filmlerinin XRD eğrilerinde $27,25^\circ, 32,10^\circ, 39,70^\circ$ ve $50,95^\circ$ kırınım açıları civarında In_4Te_3 (JPDS kart no: 00-029-0679) fazına ait piklerin oluştuğu tespit edildi. XRD eğrilerinde görülen bu fazın, Te katman kalınlığının fazla olmasından kaynaklandığı ve RTA'da uygulanan yüksek sıcaklıklara çıkış hızıyla ilişkili olarak kalkopirit yapı için uygun reaksiyon adımlarının yanında In – Te ikili istenmeyen fazın oluştuğu reaksiyon sürecini işaret etmektedir.

Genellikle Mo/CIGS yapılarında İndiyum (In) atomlarının yüzeye doğru, Ga atomlarının ise Mo geri kontak tarafına doğru difüz ederek toplandığı bilinmektedir. In_4Te_3 fazın oluşum sebebi ise, yüzeye doğru difüz eden In atomlarının yüzeyde fazlalık olarak biriken Te atomları ile reaksiyonundan kaynaklandığı söylenebilir. Bu analizler neticesinde, Te kalınlığını %30 mertebesinde %10 mertebesine düşürülerek fazlalık Te atom konsantrasyonunun azaltılması ve yüksek sıcaklıklara çıkış hızının 4°C/sn 'den daha yüksek bir değere optimizasyonunun gerçekleştirilmesiyle $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ filmlerinin üretilmesi hedeflendi.



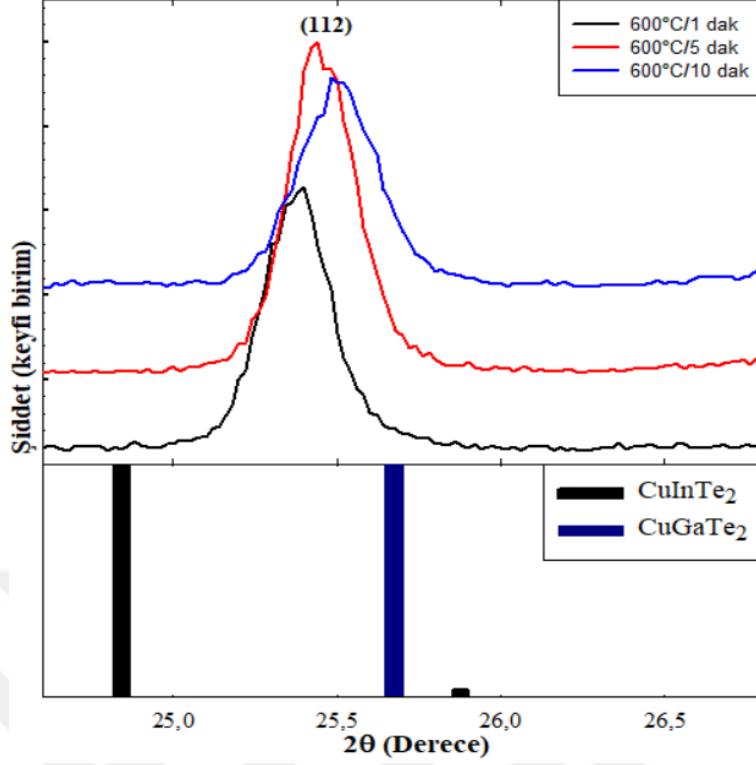
Şekil 54. Te film kalınlığı % 30 artırılan CIGT ince filmlerine ait XRD spektrumları

CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te₂ filmlerinin üretimi için % 10 oranında Te film kalınlığının artırılmasının yanı sıra RTA sistemine, 600 °C ve bu sıcaklığa çıkış hızı 8 °C/sn şeklinde optimizasyon parametreleri belirlendi. RTA sistemine yerleştirilen SS/Mo/Cu/In/Ga/Te örneklerine, belirlenen sürelerde (1, 5 ve 10 dk.) tavlama işlemleri uygulandı. Belirlenen koşullar altında üretilen % 10 Te film kalınlığı artırılmış CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te₂ ince filmlerinin XRD analizleri gerçekleştirildi ve Şekil 55. ile ince filmlerin XRD eğrileri sunuldu. Eğriler incelendiğinde (112), (103), (200), (220/204), (116/312), (008) ve (413) kalkopirit yapıya ait karakteristik yansıma düzlemlerine ilaveten In₄Te₃ fazının tekrar oluştuğu görüldü. % 30 fazla Te katkılanmış CIGT örnekleri ile % 10 fazla Te katkılanmış CIGT örneklerinin XRD eğrileri karşılaştırıldığında, kalkopirit yapıya ait karakteristik pik şiddetlerinin arttığı, benzer bir şekilde yapı içerisinde istenmeyen In₄Te₃ fazının oluştuğu ve ısıtıl işlem sürelerine göre bu fazın pik şiddetlerinde nispeten azalmalar olduğu belirlendi.



Şekil 55. Te film kalınlığı % 10 artırılan CIGT ince filmlerine ait XRD spektrumları

Şekil 56. ile % 10 fazla Te katman kalınlıklı CIGT örneklerinin (112) yansıma düzlemine ait pik konumlarının ($\sim 24^\circ - 27^\circ$ aralığı) 1, 5 ve 10 dk. ısıtım süresi ile değişim eğrileri incelendi. Şekil içerisinde, CIT ve CGT yapılarına ait JPDS kartlarından alınan (112) pik konumlarının ilave edilmesiyle, üretilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneklerine ait pik konumlarındaki yüksek açılara doğru kaymalar net olarak görülebilmektedir. Genel olarak eğriler değerlendirildiğinde; referans CIT ve CGT arasında CIGT fazının başarılı bir şekilde üretildiğini ve 600°C 'de 5 dk. ısıtım süresinde üretilen filmin diğer örneklere göre gözlenen pik şiddetleri ve genişlikleri açısından değerlendirildiğinde nispeten daha iyi kristal kalitesi sergilediği görülebilir.



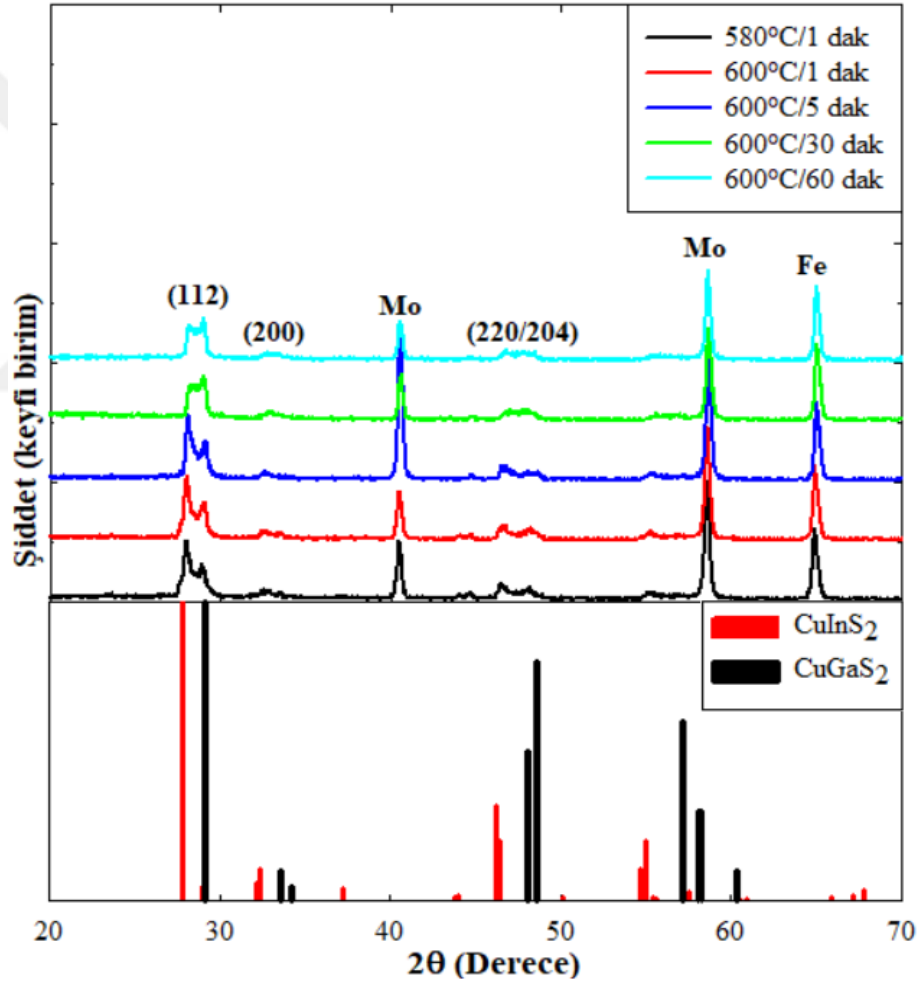
Şekil 56. Te film kalınlığı % 10 artırılan CIGT' ince filmlerinin (112) pik konumlarına ait XRD spektrumları

Optimizasyon çalışmalarında üretilen örneklerin XRD analizlerinde gözlenen In_4Te_3 fazı oluşumunun Te film kalınlığının fazlalığından kaynaklandığı ve kinematik reaksiyon adımları ile bu fazın oluşumunun önlenebileceği düşünüldü. CIGT ince filmlerin üretiminde hesaplanan Te katmanının kalınlığı % 7 civarında artırıldı. CuInGaTe_2 yarıiletken bileşiğini elde etmek için, yüksek sıcaklığa çıkış hızı $6 - 7^\circ\text{C/sn}$ olacak şekilde yeniden optimize edildi ve 600°C altlık sıcaklığında farklı sürelerde ısıtım işlemi uygulandı. Yapılan analiz sonuçlarına göre, gerçek kalınlığı % 7 artırılmış örneklerin hemen hemen stokiometrik ve XRD kırınım desenlerinde görülen yansıma düzlemlerine ait piklerin hepsinin kalkopirit yapıya ait olduğu görüldü. Optimizasyon çalışması sonucu elde edilen bu örneklerle ait analiz sonuçları ve değerlendirmeleri daha sonraki bölümde irdelenecektir.

3.2.2. CIGS Yapılarında S Miktarı Optimizasyonu ve XRD Analizleri

Bu bölümde ise, $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ atomik oranı 0,5 olan stokiometrik ve yabancı fazlardan arındırılmış CIGS örneklerinin optimizasyon parametrelerinin değerlendirilmesi hedeflendi. SS/Mo/Cu/In/Ga dizilimine sahip örneklerle, farklı sıcaklıklarda ve sürelerde S tozu (yüksek saflıkta, 5N) ile oluşturulan atmosfer ile birlikte inert atmosferi (% 5 H_2 + %

95 Ar) altında ısıtıl işlem uygulandı. CIGS yapısının büyütülmesi sırasında muhtemel oluşabilecek istenmeyen Cu_{2-x}S , Ga_2S_3 , In_2S_3 gibi fazların, yapı içerisinde oluşumunun engellemesi amacıyla yüksek sıcaklığa çıkış hızı $4^\circ\text{C}/\text{sn}$ olarak ayarlandı. Geleneksel tavlama işleminde CIGS fazını elde etmek için, sıcaklık çıkış hızı düşük ve tavlama süreleri 30 - 60 dk. civarında olacak şekilde uygulanırsa istenmeyen bazı yabancı fazların oluştuğu literatür çalışma raporları ile bilinmektedir. Bu durum göz önünde bulundurularak, 40 mg S tozu ile oluşturulan S atmosferinde örneklerinin farklı sıcaklık ve tavlama sürelerinde $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ ince filmleri üretildi. Üretilen CIGS ince filmlerinin XRD ölçümleri gerçekleştirildi ve eğrileri Şekil 57. ile sunuldu.



Şekil 57. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneklerinin tavlama süresi ile değişimine ait XRD spektrumları

Şekil 57. ile $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneklerinin XRD spektrumlarında, CIGS'e ait kalkopirit yapılı karakteristik piklerin $4^\circ\text{C}/\text{sn}$ çıkış hızında yeterli kinematik reaksiyon şartlarının oluşmadığı ve piklerin ikiye yarıldığı görüldü. JPDS referans kartları (CuInS_2 (PDF#00-015-

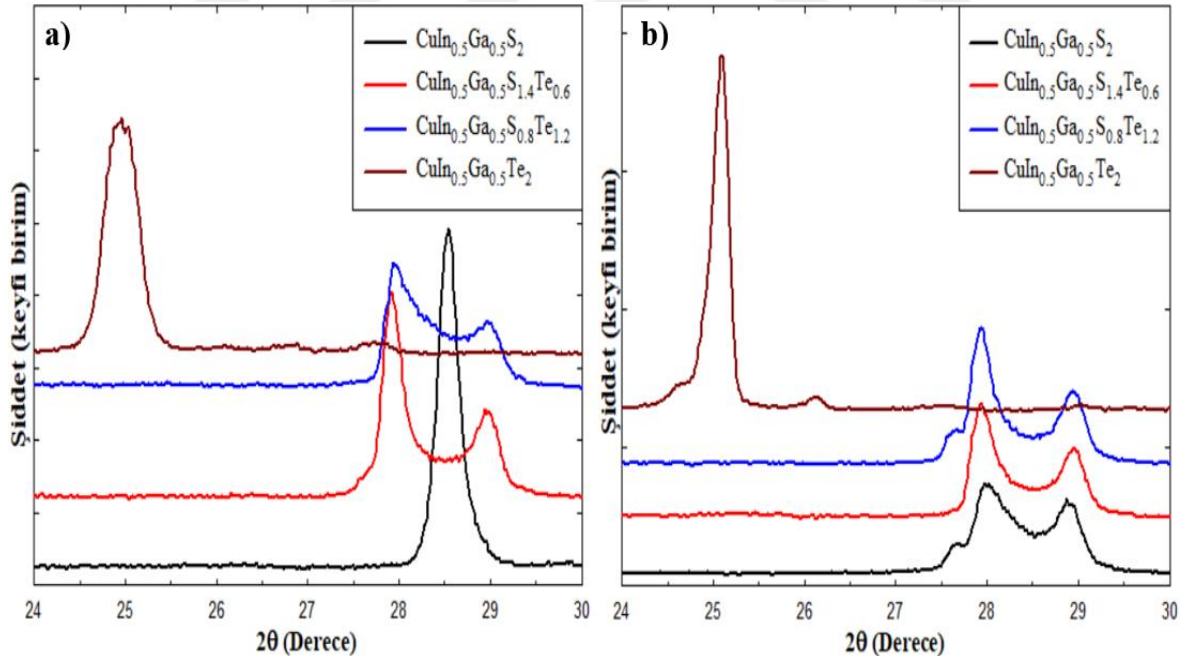
0681) ve CuGaS_2 (PDF#03-065-2730)) kullanılarak (112) düzlemlerine ait pik konumları incelendiğinde, $2\theta = 28.14^\circ$ de gözlenen pik CIS yapısı ile uyumlu iken $2\theta = 28,50^\circ$ piki ise CIGS yapısına ait olduğu tespit edildi. Isıl işlem süreleri ve sıcaklığının artması ile birlikte CIS yapısına ait (112) tercihli yönelime sahip pik şiddetinde azalmalar tespit edildi ve CIGS yapısına ait pik şiddetlerinde artışlar görüldü. XRD kırınım desenleri üzerinden detaylı değerlendirmeler yapıldığında, 580°C 'de 1 dk., 600°C 'de 1 dk. ve 600°C 'de 5 dk. tavlanan örneklerde baskın fazın CIS yapısına ait olduğu ve benzer XRD kırınım desenlerine sahip oldukları görüldü. Diğer yandan, 600°C 'de 30 ve 60 dk. ısıtılma yapılan örneklerde CIS fazının CIGS fazına dönüştüğü tespit edildi. Filmlerde görülen CIS ve In-zengini CIGS fazlarının In'un Ga'ya göre sahip olduğu daha büyük bir atomik yarıçap etkisiyle yüzeye doğru difüzyon gösterdiği ve Cu – In - S elementlerinin film yüzeyinde reaksiyon oluşturduğu daha önce ifade edilmiştir. Üretilen filmlerin ise bu duruma benzer bir yaklaşım sergilediği ve XRD analizlerinden, SS/Mo/Cu/In/Ga dizilimindeki metalik katmanların S atmosferinde tavlama sonucu oluşması beklenen tek faza ait CIGS yapısının oluşmadığı belirlendi. Çıkış hızının 4°C/sn 'nin yeterli kinematik reaksiyonu oluşturamamasının sonucunda, SS/Mo/Cu/In/Ga/S dizilimindeki reaksiyon adımlarının termal aktivasyonunun gerçekleşmediği ve CIGS yapısının oluşmasında yetersiz kaldığı düşünüldü. Bu yüzden, CIGS yapısını üretilmesinde sıcaklık çıkış hızının optimum değeri $6 - 7^\circ\text{C/sn}$ olarak yeniden belirlendi. Ayrıca, CIGS ince filmlerin XRD analizlerinden arka kontak ve altlık malzemesinden kaynaklanan Mo ve Fe'ye ait pikler de tespit edildi.

CİGS ince filmlerinin kaplanması için üretim parametreleri; 30 mg S tozu ile oluşturulan S atmosferi kullanılarak, RTA sisteminde sıcaklığın 600°C ve bu sıcaklığa çıkış hızının yaklaşık $6 - 7^\circ\text{C/sn}$ şeklinde olması belirlendi. Optimizasyon koşulları altında üretilen örnekler için karakterizasyon sonuçları ve değerlendirilmeleri GGI oranına bağlı tüm seri sonuçlarıyla birlikte sonraki bölümlerde açıklanacaktır.

3.2.3. CIGTS Yapılarında (Te,S) Miktarının Optimizasyonu ve XRD Analizleri

$[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı 0,5 olan $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ seri ince film örneklerinin üretilmesi için, $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{S}])$ oranı 0, 0,3, 0,6 ve 1 olarak belirlendi. Daha sonra SS/Mo/Cu/In/Ga çoklu katmanları üzerine % 7 oranında film kalınlığı artırılmış Te ince filmleri oda sıcaklığında elektron demeti buharlaştırma yöntemi ile kaplandı. Te ince filmlerinin kalınlığının hesaplanan değerden fazla olması ile $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ yapısının

üretilmesi sürecinde olası Te kayıplarının önlenmesi hedeflenmektedir. SS/Mo/Cu/In/Ga/Te katmanlarını CIGTS yapısına dönüştürmek için, SS/Mo/Cu/In/Ga/Te örnekleri ilk olarak 600 °C’de 5 dk. ısıtıl işlem ile $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ yapısı oluşturuldu. S atomlarının CIGT’e difüzyonunu gerçekleştirme sürecinde, üretilen CIGT örnekleri tekrar RTA sistemine 30 mg S tozu ile birlikte yerleştirildi ve S atmosferinde 600°C’de 5 dk. ısıtıl işlemine tabi tutuldu. Isıl işlemlerden sonra S katkılı CuInGaTe_2 örneklerinin XRD analizleri gerçekleştirildi ve EDS ölçümleri ile atomik konsantrasyon değerleri teyit edildi. XRD ölçüm sonuçlarında CuInGaTe_2 fazının CuInGaS_2 fazına dönüştüğü ve CIGTS fazının reaksiyon kinematiğine göre oluşmadığı belirlendi. CIGTS yapısı içerisindeki Te atomlarının yerine yaklaşık % 42 - 48 oranları aralığında S atomlarının yerleştiği EDS analiz sonuçlarında tespit edildi. $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ fazını büyütebilmek için CIGT numunelerinin S atmosferi altında ısıtıl işlem sıcaklıkları 50 °C’lik adımlar şeklinde 400 °C’ye kadar düşürüldü. Sıcaklığın 400 °C’ye kadar düşürülmesine rağmen, S atomlarının Te atomlarının yerine yerleştiği ve CuInGaS_2 fazının oluştuğu görüldü. EDS analiz ölçüm sonuçlarına göre, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ ince filmler içerisinde atomik yüzde olarak % 1 - 3 civarında metalik Te atomları tespit edildi.



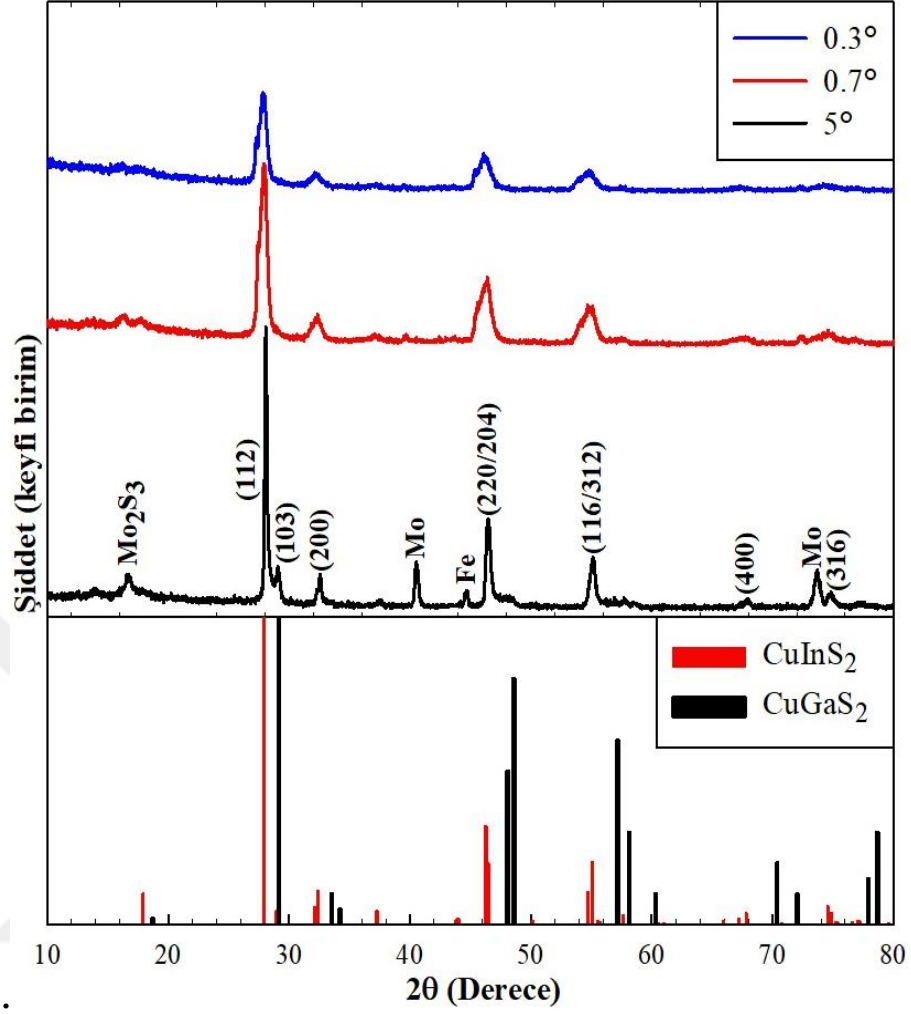
Şekil 58. a) 600°C’de 5 dk. ve b) 600°C’de 10 dk. ısıtıl işlem yapılan CIGTS serisi örneklerin XRD eğrileri

600 °C’de 5 dk. ve 600 °C’de 10 dk. ısıtıl işlemine maruz bırakılan, farklı $[\text{Te}]/([\text{Te}]+[\text{S}])$ oranlı CIGTS ince filmlerinin (112) pik konumları $2\theta = 24^\circ - 30^\circ$ aralıkları arası X-ışını kırınım desenleri Şekil 58. ile verildi. 58-a.’da CuInGaS_2 ve CuInGaTe_2 yarıiletken

bileşiklerinin (112) yansıma düzlemine ait tek pik gözlenirken, S katkılı CuInGaTe_2 örneklerinde ise (112) pikinin ikiye yarıldığı belirlendi. Ayrıca, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ yapısında beklenen Te molar oranı 0,6'dan 1,2'ye yükselmesine rağmen pik konumlarında önemli bir değişim gözlenmedi. Bununla birlikte, CIGTS yapısında Te katkısının artması ile birlikte, (112) pik konumlarının küçük açılara doğru kayması beklenirdi. Aynı seri örneklerin, S atmosferi ile 600 °C'de 10 dk. ısıtılma işlemi sonrası üretilen ince filmlerine ait XRD eğrileri Şekil 58-b. ile verildi. XRD kırınım desenlerinden görüldüğü gibi, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_{1.4}\text{Te}_{0.6}$ ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_{0.8}\text{Te}_{1.2}$ yarıiletken bileşiklere ait kırınım desenlerinin hemen hemen aynı olduğu belirlendi. Farklı tavlama sürelerinde ısıtılma işlemi yapılan örneklerde S'nin etkili bir şekilde CuInGaTe_2 bileşiğine difüzyonun gerçekleşmediği görülürken, S atomlarının CuInGaTe_2 bileşiğinde Te atomları ile yer değiştirmediklerinin nedenleri gelecek bölümde incelenecektir.

3.3. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ Serisi İnce Filmlerin XRD Analizleri

Optimizasyon serisi XRD analizleri ve yorumlarına göre hem $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ birinci seri örnekleri hem de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te}_{1-y}\text{S}_y)_2$ ikinci seri örneklerinin üretimi 600 °C sıcaklıkta, 6 - 7 °C/sn yüksek sıcaklığa çıkış hızı ve ısıtılma işlemi süresi 5 dk. olacak şekilde ince film üretim parametreleri RTA sistemine uygulandı. Bu optimizasyon parametreleri uygulanarak üretilen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ ince filmlerine ait X-ışınlarının farklı gelme açılarında (0,3°, 0,7° ve 5°) ölçülen XRD kırınım desenleri Şekil 59. ile verildi. Eğriden görüldüğü gibi 0,3°'de ölçülen CIGS yapısının (112), (200), (220/204) ve (116/312) yansıma düzlemlerine ait karakteristik pik konumlarının $2\theta = 28,08^\circ$, $32,58^\circ$, $46,72^\circ$ ve $55,16^\circ$ civarlarında olduğu görüldü. Ayrıca, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ fazına ait karakteristik kırınım piklerinde ikiye yarılmalar tespit edildi. JPDS kartları referans alınırca, kırınım desenindeki yarılmalarda görülen ilk piklerin CuInS_2 (PDF#00-015-0681) fazına, ikinci piklerin ise Ga atomlarının CIS yapısına difüzyonu sonrası oluşan CuInGaS_2 fazına ait olduğu belirlendi.



Şekil 59. 0.3° , 0.7° ve 5° 'lik gelme açılarında ölçülen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları

Örnekler üzerine, X-ışınlarının gelme açıları 0.3° , 0.7° ve 5° olacak şekilde uygulandı ve bu açı değerlerine karşılık gelen X-ışınlarının örnek içerisine girme derinlikleri “X'Pert HighScore Plus” bilgisayar programının hesaplamalarına göre sırasıyla yaklaşık olarak 50 nm, 130 nm and 1000 nm civarlarında olacağı belirlendi. 0.3° gibi küçük gelme açılarında CIGS yapısı içerisine X – ışınlarının girme derinliğinin küçük olması dolayısıyla film yüzeyleri hakkında kısmi bilgi edinilebilmekle beraber, XRD pik şiddetlerinin küçük olması ve yarı maksimumdaki pik genişliklerinin (FWHM) büyük olması CIGS kalkopirit yapısının tamamen oluşmadığına ve amorf fazlarının baskın olduğuna işaret etmektedir. X- ışınlarının gelme açısının 0.3° 'den 0.7° 'ye artmasıyla birlikte, 0.3° 'de görülen XRD kırınım eğrilerine benzer eğriler elde edildi. Aynı zamanda, X- ışınlarının girme derinliğinin artması ile yapının yüzeyinden arka kontak tarafına kadar olası faz/fazlar hakkında bilgi edinmek mümkün olabilmektedir. Şekil 59.'dan pik şiddetlerinde belirgin bir artma olmasının yanında ve pik

konumlarının ise büyük açılara doğru kaydığı görüldü. X-ışınlarının gelme açısı 5°'ye artırıldığında, küçük açılarda görülen karakteristik pik yarılmalarının kayıp olduğu ve pik konumlarının ise büyük açılara doğru kaydığı gözlemlendi. Literatürde rapor edilen çalışmalarda bildirildiği üzere, In atomları yüzeye doğru difüz ederek In-zengini p-tipi CIGS yapısı elde edilirken, Ga atomları Mo geri kontak tarafına toplanarak Ga-zengini p-tipi CIGS bölgeler oluşturmaktadır. Pik konumlarının büyük açılara doğru kayması ise Ga atomlarının CIS yapısı içerisine difüz ederek CIGS yapısını oluşturmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca, 5°'lik XRD eğrilerinde $2\theta = 16,71^\circ$ 'de Mo_2S_3 (JPDS#00-040-0972), $2\theta = 44,71^\circ$ 'de Fe (JPDS#01-085-1440) ve $2\theta = 40,46^\circ$ ve $73,67^\circ$ 'de ise Mo (JPDS#00-042-1120) fazlarının olduğu görüldü. Genellikle bu tip bileşiklerde yüksek sıcaklık altında S atomları Mo tarafına difüz ederek Mo-S ikili istenmeyen fazları oluşturduğu bilinmektedir. Fe ve Mo'ya ait piklerin oluşması, X-ışınlarının gelme açısının artması ile nüfuz derinliğinin geri kontak tarafına kadar ulaştığını ve diğer fazlar hakkında bilgiler edinilmesine olanak sağladığını göstermektedir. XRD analizlerinde kullanılan CuInS_2 ve CuGaS_2 referans kartlarının “ d ” düzlemler arası mesafe değeri ve “ a ” örgü parametreleri değerlerinin standart değişimleri dikkate alınarak $x = [\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranına bağlı yüzeyden itibaren GGI değişimi;

$$a_{ölç} = a_{ref} - 0.23x \quad (20)$$

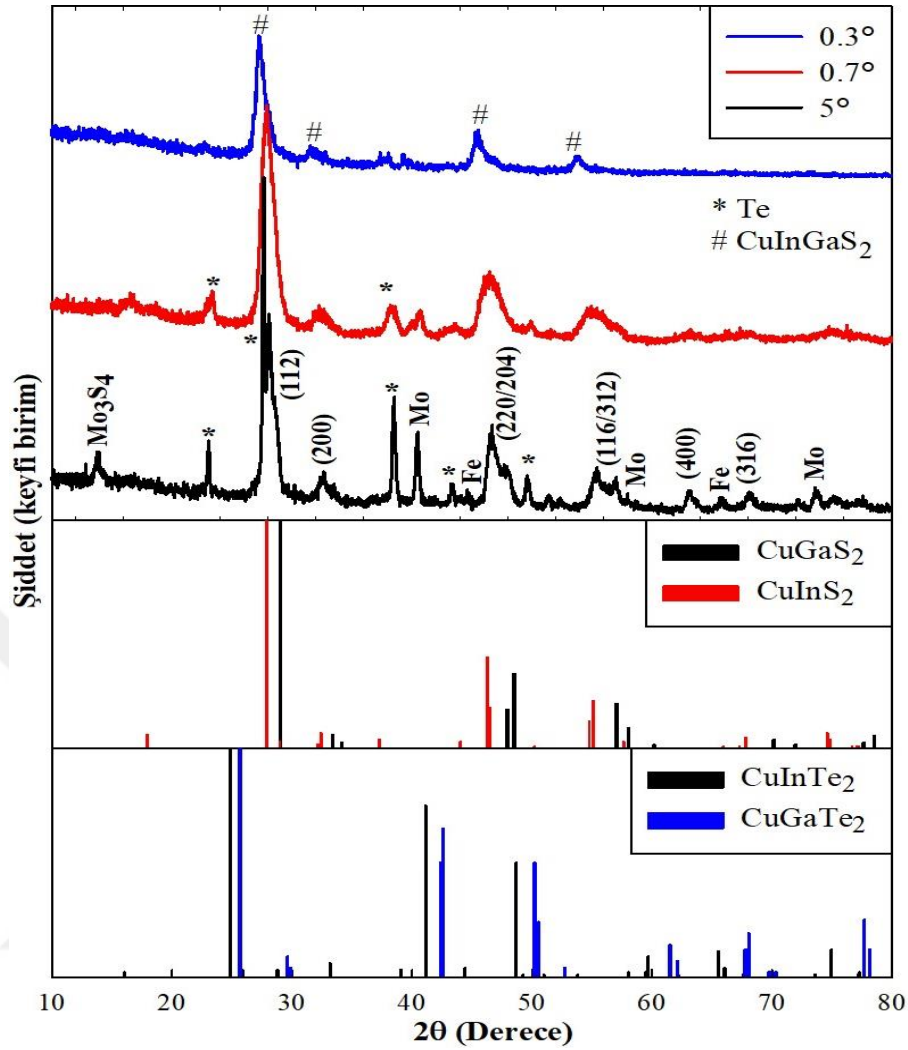
$$\% Ga = 100 \times \frac{(a_{ref} - a_{ölç})}{0.23} \quad (21)$$

Eşitlik 20. ve Eşitlik 21. ifadeleri kullanılarak belirlenebilir. Bu eşitliklerde; 0,23 örgü parametresindeki Ga oranına bağlı olarak değişim sabitini, a_{ref} ve $a_{ölç}$ değerleri ise sırasıyla referans kartındaki ve belirlenen örneğin örgü parametresi değerlerini ifade etmektedir. Bu eşitliklerden faydalanılarak, 0,3°, 0,7° ve 5° gelme açılarında $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ içerisindeki Ga atomlarının atomik yüzdeleri sırasıyla % 3,09, % 12,47 ve % 22,57 olarak hesaplandı. Bu sonuçlar, literatür ile uyumlu olarak Ga atomlarının yüzeyden itibaren Mo geri kontak tarafına doğru doğrusal bir artış gösterecek şekilde toplandığını belirtmektedir.

S katkılı CIGT filmi, optimizasyon adımlarında belirlenen 30 mg S tozu ile oluşturulan atmosfer ile inert atmosfer altında ısıtılma tabi tutuldu. Üretilen S katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneklerinin 0,3°, 0,7° ve 5°'lik X-ışınları gelme açıları elde edilen XRD eğrileri Şekil 60. ile verildi. CIGTS yapısının oluşup oluşmadığının belirlenmesi için CuInS_2 ve CuGaS_2 referans kartlarına ilaveten CuInTe_2 (CIT, JPDS#00-034-1498) ve CuGaTe_2 (CGT,

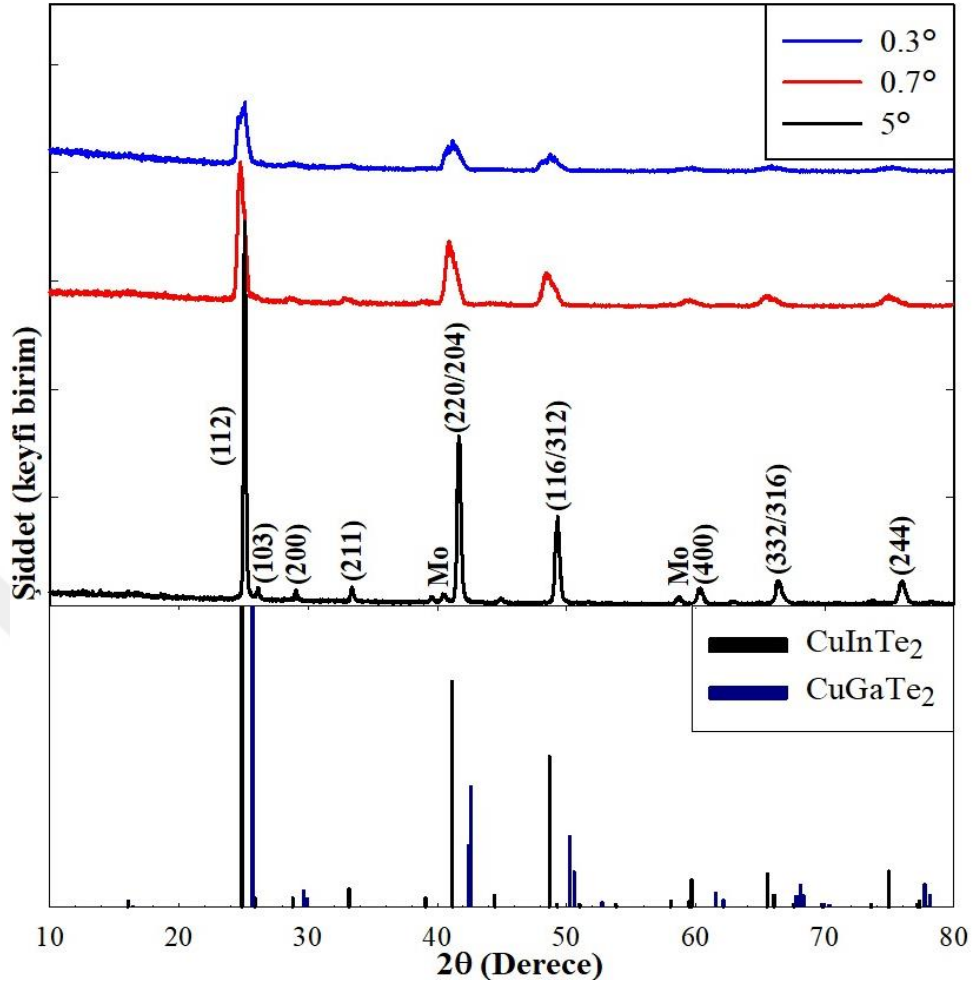
JPDS#01-079-2331) referans kartlarından faydalanıldı. S katkılı $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneği için elde edilen XRD desenlerinde, Te içeren fazlar yerine S içeren fazların daha baskın olduğu görüldü. $0,3^\circ$ 'lik X-ışınları gelme açısında elde edilen kırınım deseninde, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ fazına ait kırınım piklerinin oluştuğu tespit edildi. Gelme açısı $0,3^\circ$ 'den $0,7^\circ$ 'ye artması sonucu, $2\theta = 23,1^\circ, 27,58^\circ, 38,40^\circ, 43,26^\circ$ ve $49,56^\circ$ civarlarında $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te},\text{S})_2$ yapı ve alaşım içerisinde girmeyen metalik Te (JPDS#00-036-1452) fazına ait ekstra piklere rastlanıldı. Bu sonuçlar yapıdaki metalik elementlerin, katı faz Te ve gaz halindeki S ile arasındaki reaksiyon adımlarında katı faz Te'nin reaksiyon hızının veya kinematik oluşum enerjisi bakımından uygun olmadığı şeklinde açıklanabilir. Ayrıca, Te^{2-} ($2,21 \text{ \AA}$) atomlarının iyonik yarıçapı, S^{2-} ($1,84 \text{ \AA}$) atomlarının iyonik yarıçaplarından büyük olması, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te},\text{S})_2$ kristal yapısı içerisinde bozulmalara neden olabilir ve $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ fazının oluşması yerine CuInGaS_2 , CuInGaTe_2 gibi fazların oluşmasını destekleyebilir. Ayrıca, 5° 'lik X-ışınları gelme açısında elde edilen XRD verilerinde Mo, Fe ve Mo_3S_4 (JPDS#00-027-0319) fazlarının oluştuğu tespit edildi.

C. Landry ve arkadaşları, kapalı bir tüp içinde CIT ve CIS karışımını kullanarak stokiometrik oranda $\text{CuInTe}_{1-x}\text{S}_x$ bileşiği elde etmeye çalıştılar. Karışım, mikrodalga ile ısıtıldı ve elde edilen malzemenin XRD ile yapısal özellikleri incelendi. Bu araştırma sonucunda, ısıtma reaksiyon adımlarından sonra CIS ve CIT fazlarının hala mevcut olduğu ve bunun yanında ek bir $\text{CuInS}_{0.3}\text{Te}_{1.7}$ fazın oluştuğu tespit edildi. Bununla birlikte, S atomlarının CuInTe_2 bileşiği içerisinde maksimum çözünürlük limitinin $0,3$ olduğunu ve bu değerin üzerinde faz ayrışmalarının gerçekleştiğini rapor ettiler (Landry ve ark., 1995). Literatürde gerçekleştirilen bu çalışma ile tez konusu çalışmamız arasında birçok fark bulunduğu görülmektedir. Bu farklılıklar dikkatle incelendiğinde, $\text{CuInS}_{0.3}\text{Te}_{1.7}$ fazı için reaksiyon sıcaklığı rapor edilmemiş olup bu sıcaklığın bizim çalışmamızda ince filmlerin üretilmesi için kullanılan 600°C 'den de yüksek olduğu düşünülmektedir. Bir diğer fark ise, kaplama koşulunun sızdırmaz tüp içerisinde gerçekleştirilmesiyle yapıda meydana gelebilecek olası kayıpların önlenmesidir. Sıcaklık etkisi ve ortam şartlarındaki bu farklılıklar göz önüne alındığında, çalışmamızda üretilmesi hedeflenen CIGTS yapısının oluşum mekanizması aşamalarında yukarıda belirtilen farklılıklardan dolayı Te'nin reaksiyona giremediğini göstermektedir. RTA sürecinde yüksek sıcaklıklara çıkış hızı da dahil olmak üzere ve değiştirilen sıcaklık parametrelerinin CIGTS ince filmlerinin oluşturulmasında önemli bir etkiye sahip olduğu ve çalışmamız için uygulanan parametrelerin ise ince filmlerin üretim süreçleri için yetersiz olduğu tespit edildi.



Şekil 60. 0,3°, 0,7° ve 5°'lik gelme açılarında ölçülen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te},\text{S})_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ filmlerine ait, değişen X-ışınları gelme açısına bağlı XRD desenleri ise Şekil 61. ile verildi. 0,3°'de ölçülen XRD kırınım deseninden görüldüğü gibi, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ yarıiletken bileşiğinde elde edilen XRD verilerine benzer şekilde $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ kalkopirit yapısına ait karakteristik piklerde yarılmalar belirlendi. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneğinin 0,3°'lik gelme açısında ölçülen XRD kırınım deseninde, (112) yansıma düzlemine ait pikin $2\theta = 24,56^\circ$ ve $24,98^\circ$ konumlarında ikiye yarıldığı belirlendi. Beklendiği gibi, ilk tepe noktası ($2\theta = 24,56^\circ$) In-zengini CuInGaTe_2 fazına ait iken, ikinci tepe noktası ($2\theta = 24,98^\circ$) Ga-zengini CuInGaTe_2 fazıdır. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ yarıiletken bileşiklerinde olduğu gibi, gelme açılarının artması ile hem pik konumlarının yüksek açılara doğru kaydığı hem de pik şiddetlerinde ise belirgin artışlar olduğu tespit edildi. CuInTe_2 ve CuGaTe_2 'nin JPDS kartlarının referans alınarak çizilen eğrilerinde, CuInGaTe_2 fazının oluştuğu açık bir şekilde görülmektedir (Atasoy ve ark., 2018; Songül Fiat ve ark., 2014).

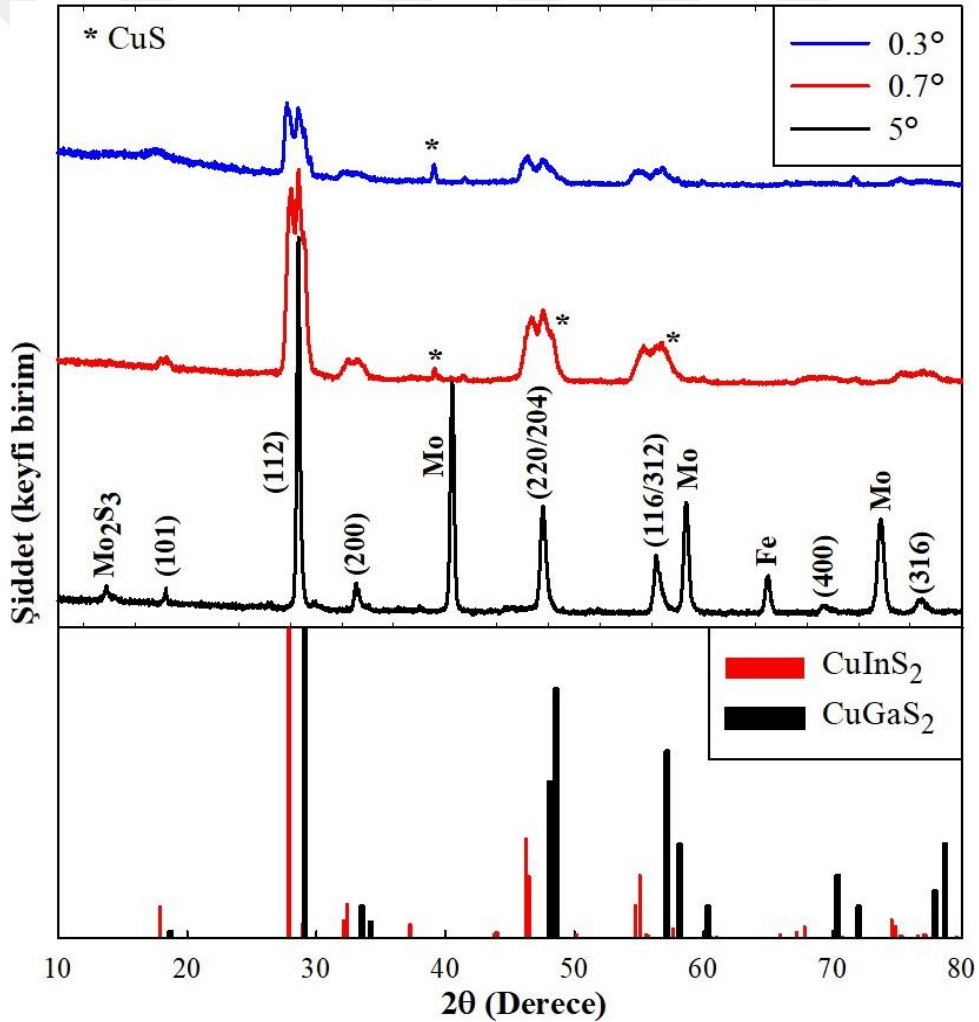


Şekil 61. 0,3°, 0,7° ve 5°'lik gelme açılarında ölçülen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları

3.4. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ Serisi İnce Filmlerin XRD Analizleri

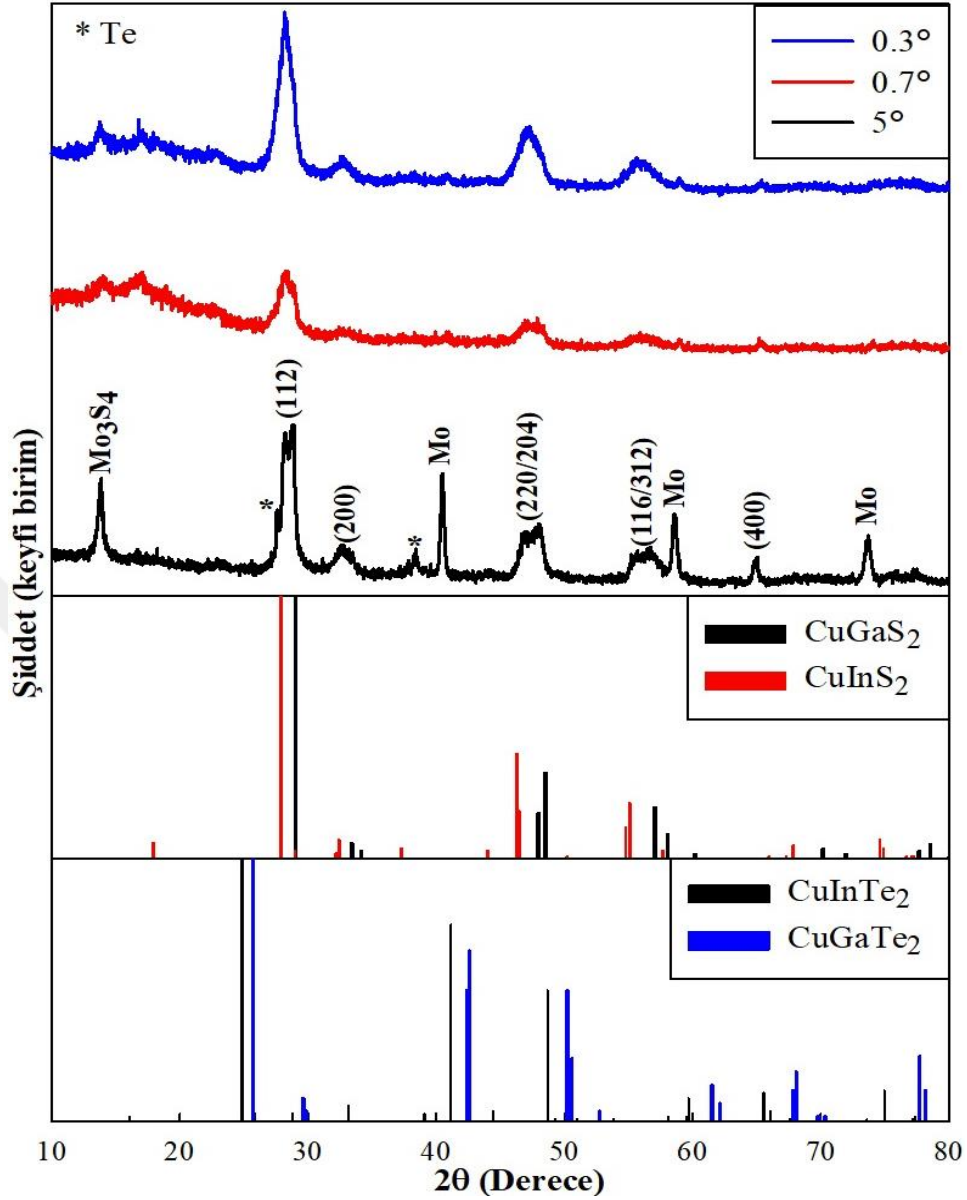
Daha yüksek Ga oranına sahip $\text{CuInGa}(\text{Te,S})_2$ ince film örneklerinin yapısal özelliklerinin araştırılması amacıyla $[\text{Ga}]/[(\text{Ga}+\text{In})]$ atomik oranı 0,5 olacak şekilde ikinci seri ince filmler, belirlenen üretim parametreleriyle ve aynı kaplama koşulları sağlanarak üretildi. Üretilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ ince film örnekleri için 0,3°, 0,7° ve 5°'lik X ışınları gelme açılarında kırınım desenleri elde edilerek yapısal özellikleri incelendi. Serinin ilk örneği olan $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ filmlerinin küçük açılı XRD kırınım desenleri Şekil 62. ile verildi. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneğinin X-ışınları kırınım desenleri ile Şekil 59.'daki $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ 'nin kırınım desenleri karşılaştırıldığında karakteristik piklerdeki yarılımların daha belirgin olduğu görüldü. X-ışınlarının gelme açısının artması ile birlikte CuInS_2 fazının pik konumlarından CuGaS_2 fazına ait pik konumlarına doğru büyük açılara doğru kayma olduğu gözlemlendi

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ 'nin $0,3^\circ$ ve $0,7^\circ$ 'lik XRD analizlerinde CuS (PDF#01-072-1071) fazına ait pikler tespit edildi. Bununla birlikte, CIGS büyüme sürecinde film yüzeyinde CuS fazının oluştuğu belirlenen birçok çalışma raporu da bulunmaktadır. CIGS yapısında istenmeyen ikincil fazların, güneş hücresi verimin düşmesine sebep olduğundan dolayı yapıdan kimyasal veya ısıt işlemler yoluyla uzaklaştırılması önemlidir. Ancak ince filmlere ikincil bir ısıt işlem uygulandığında yapı içerisindeki Ga'nın tekrar ısıt işlem sürecinde olası bir reaksiyon oluşturabileceğinden dolayı araştırmacılar tarafından çoğunlukla bazı kimyasal çözeltiler ile birlikte istenmeyen fazların yapıdan uzaklaştırılması tercih edilmektedir. Birinci seri örneklerde olduğu gibi, X-ışınları gelme açısı 5° 'ye artırıldığında Mo, Fe ve Mo_2S_3 'e ait piklerin oluştuğu görülmektedir.



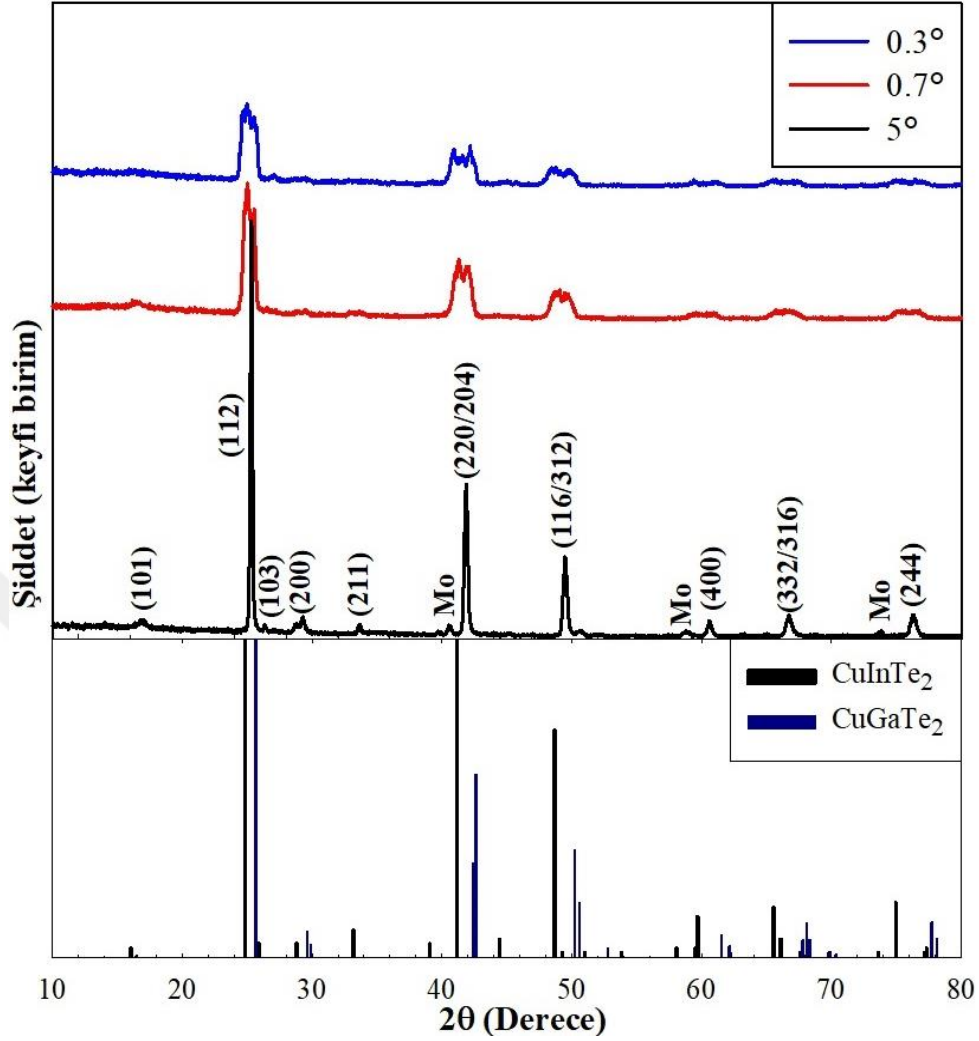
Şekil 62. $0,3^\circ$, $0,7^\circ$ ve 5° 'lik gelme açılarında ölçülen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları

İkinci serinin S katkılı $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneklerine ait XRD kırınımı desenleri Şekil 63. ile sunuldu. Düşük gelme açılarında elde edilen X-ışınları kırınımı pik konumlarında yüzeyde In-zengini CIGS fazının oluştuğu kayıt edildi. Bunun yanında, X – ışınlarının gelme açısı $0,3^\circ$ 'den $0,7^\circ$ 'ye artmasıyla birlikte karakteristik pik şiddetinde azalmalar görüldü. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ örneklerine ait XRD kırınımı desenleri ile Şekil 60.'daki $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.7}(\text{Te},\text{S})_2$ numunesine ait kırınım desenleri ile karşılaştırıldığında karakteristik pik şiddetleri ve faz dağılımları arasında belirgin farkların oluştuğu gözlemlendi. S katkılı CIGT yapılarının aynı üretim koşulları altında üretilmelerine rağmen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ yapısındaki Ga miktarının artması ile XRD pik şiddetlerinde önemli azalmaların olduğu kayıt edildi. GGI oranı 0,3 olan birinci seri örneklerde olduğu gibi, 5° 'lik gelme açılarında ölçülen XRD kırınım desenlerinde Te atomlarının CIGTS yapısı içerisine girmediği ve metalik faz olarak oluştuğu tespit edildi. Bu sonuçlara göre, Ga atomik oranına bakılmaksızın her iki seri örneklerde de $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ alaşımının oluşturulamadığı tespit edildi. 5° 'lik gelme açılarında elde edilen X- ışını kırınım desenleri, Mo geri kontak tarafına hem Ga zengini CuInGaS_2 fazının hem de metalik Te fazının biriktiğini desteklemekte ve metalik Te fazının pik konumlarıyla ilişkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 63. 0,3°, 0,7° ve 5°'lik gelme açılarında ölçülen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları

Son olarak, ikinci serinin $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince filmlerine ait küçük X- ışını gelme açılarında ölçülen XRD kırınım desenleri Şekil 64. ile verildi. Kalkopirit kristal yapıya ait bütün karakteristik piklerinin 0,3° ve 0,7°'lik küçük gelme açılarında belirgin bir şekilde oluştuğu ve ikiye yarıldığı belirlendi. 5°'lik X-ışınları gelme açısında elde edilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince filmlerinin XRD kırınım desenlerinde pik konumlarının yüksek açılara doğru kayma sebebinin, yüzeye yakın In-zengini CIGT fazının yapının içine doğru kademeli olarak Ga-zengini CIGT faz yapısına dönmesinden dolayı olduğu tespit edildi.



Şekil 64. 0,3°, 0,7° ve 5°'lik gelme açılarında ölçülen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince filmlerinin XRD spektrumları

XRD kırınım verileri ve X-ışını dalga boyu kullanılarak düzlemler arası mesafe (d) ve örgü parametreleri olan a ve c , hesaplama yöntemi ile bulunabilmektedir. Daha önceki bölümde ifade edilen; Eşitlik 14. ile örgü parametreleri hesaplamaları, Eşitlik 15. ile ortalama kristal boyutu hesaplamaları ve mikro-gerilme değerlerinin hesaplanmasında ise Eşitlik 16.'nın kullanılması ile ince filmlerin yapısal parametreleri belirlendi ve sırasıyla Tablo 9., Tablo 10. ve Tablo 11. ile listelendi. Beklenildiği gibi, Ga konsantrasyonunun artması ile $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ ince filmlerin kırınım açılarının yüksek açı değerlerine doğru kaydığı ve “ d ” düzlemler arası mesafe değerlerinin ise küçüldüğü görülmektedir. $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ ince filmlerinin (112) karakteristik pikinin kırınım açısı, $([\text{Ga}]/[\text{Ga}]+[\text{In}])=0,3$ olduğu durumda $28,0^\circ$ ve $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])= 0,5$ olduğu durumunda ise $28,16^\circ$ olarak belirlendi. Bu doğrultuda, üretilen ince filmlerin örgü parametreleri ile literatürde paylaşılan örgü parametreleri değerlerinin uyumlu olduğu tespit edildi. Ga konsantrasyonuna göre her iki seri

örnekleri karşılaştırıldığında, XRD kırınımı pik konumlarının benzer bir davranış sergilediği gözlemlendi. Tablo 10.'da görüldüğü gibi, GGI oranının 0,3'den 0,5'e arttığında gözlenen örgü parametrelerindeki azalmalar bu durumu desteklemektedir. Bunun nedeni, Galyum (Ga^{3+} , 62 pm) atomlarının iyonik yarıçapının, İndiyum (In^{3+} , 80 pm) atomlarının iyonik yarıçapından daha düşük olmasıyla açıklanmaktadır. Ayrıca, Tablo 10. ile ortalama kristal boyutu, dislokasyon yoğunluğu ve yapısal mikro-gerinim hesaplama değerleri de verildi. $CuInGa(Te,S)_2$ yapısı içerisindeki $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranı 0,3'ten 0,5'e arttığında ortalama kristal boyutları azalırken, dislokasyon yoğunluğu ve mikro-gerinim değerlerinde bir artmanın olduğu gözlenmektedir. CIGS yapıları içerisinde dislokasyonun kaynağını, tane sınırlarının oluşturduğu bilinmektedir. Küçük kristal boyutlu yapılarda tane sınırlarının yoğunluğu fazla olduğundan dolayı dislokasyon yoğunluğunun artması beklenmektedir. Ayrıca, dislokasyon yoğunluğu ile mikro-gerinim değerleri doğru orantılı olarak değişmektedir. Bunun yanında, mikro-gerinim (stres) üretilen film kalitesinin bir göstergesi olarak da ifade edilmektedir. Hesaplama yöntemi ile elde edilen mikro-gerinim (stres) değerlerinde, S'nin yüksek sıcaklıkta agresif davranışı ve yüksek Ga konsantrasyonunun dikkate alınması gerekmektedir. Bu yönüyle, CIGS ve CIGT filmlerin Ga oranından bağımsız makul seviyede mikro-gerinim gösterdiği ve CIGTS filmlerinin ise yapı içerisindeki Ga ve Te molar oranlarından dolayı mikro-gerinim değerlerinde dalgalanmalar olduğu tespit edildi.

Tablo 9. Farklı [Ga]/([Ga]+[In]) oranlarında büyütülen CuInGa(Te,S)₂ ince filmlerin XRD verilerinde gözlenen pik konumları ve düzlemler arası mesafe değerleri

Örnek		(112) Piki		(200) Piki		(220/204) Piki		(116/312) Piki		(400) Piki	
		2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)	2θ (°)	d (Å)
CuIn _{0.7} Ga _{0.3} S ₂		28,08	3,17	32,58	2,75	46,72	2,03	55,16	1,67	67,92	1,38
CuIn _{0.7} Ga _{0.3} (Te,S) ₂	1. Pik	28,05	3,18	32,61	2,74	47,63	1,95	55,36	1,65	63,15	1,47
	2. Pik	28,47	3,12	33,47	2,67	47,76	1,90	56,82	1,62		
CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Te ₂		25,06	3,55	28,96	3,07	41,64	2,17	49,26	1,84	60,16	1,47
CuIn _{0.5} Ga _{0.5} S ₂		28,63	3,12	33,06	2,71	47,37	1,92	56,33	1,63	69,20	1,35
CuIn _{0.5} Ga _{0.5} (Te,S) ₂	1. Pik	28,16	3,16	32,69	2,74	46,92	1,94	55,61	1,66	64,87	1,44
	2. Pik	28,74	3,10	33,49	2,67	47,93	1,90	56,79	1,62		
CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Te ₂		25,28	3,52	28,70	3,11	41,88	2,15	49,45	1,84	60,58	1,53

Tablo 10. Farklı [Ga]/([Ga]+[In]) oranlarında büyütülen CuInGa(Te,S)₂ ince filmlerin XRD verileri kullanılarak hesaplanan örgü parametreleri, ortalama kristal boyutu ve mikro-gerinim değerleri

Örnek		XRD Parametreleri						
		a (Å)	c (Å)	Ref a (Å)	Ref c (Å)	Ortalama kristal boyutu (nm)	Dislokasyon yoğunluğu (*10 ⁻³ nm ⁻²)	Mikro-gerinim (*10 ⁻³)
CuIn _{0.7} Ga _{0.3} S ₂		5,79	11,58	5,55	11,14	26,57	1,42	3,16
CuIn _{0.7} Ga _{0.3} (Te,S) ₂	1. Pik	5,79	11,58	-	-	12,53	6,37	7,42
	2. Pik	5,68	11,36	-	-	17,71	3,19	11,52
CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Te ₂		6,36	12,72	6,12	12,24	37,70	0,70	3,44
CuIn _{0.5} Ga _{0.5} S ₂		5,69	11,38	5,35	10,70	18,82	2,82	4,52
CuIn _{0.5} Ga _{0.5} (Te,S) ₂	1. Pik	5,76	11,52	-	-	18,68	2,87	3,37
	2. Pik	5,66	11,32	-	-	33,04	0,92	8,80
CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Te ₂		6,37	12,74	6,10	12,20	42,10	0,56	3,27

Tablo 11. Farklı [Ga]/([Ga]+[In]) oranlarında büyütülen CuInGa(Te,S)₂ ince filmlerin değişik gelme açılarında hesaplanan Ga (%) değerleri

Örnek	0,3°			0,7°			5°		
	(112) Piki		Ga (%)	(112) Piki		Ga (%)	(112) Piki		Ga (%)
	2θ (°)	d (Å)		2θ (°)	d (Å)		2θ (°)	d (Å)	
CuIn_{0.7}Ga_{0.3}S₂	27,83	3,20	3,09	27,86	3,20	12,47	28,08	3,18	22,57
CuIn_{0.5}Ga_{0.5}S₂	28,48	3,15	41,33	28,53	3,13	56,49	28,62	3,13	63,70
CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Te,S)₂	28,04	3,19	13,19	28,04	3,18	16,80	28,05	3,17	26,18
CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(Te,S)₂	28,28	3,15	35,56	28,34	3,14	54,84	28,44	3,13	60,10
CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Te₂	24,98	3,57	9,68	24,98	3,56	13,20	25,08	3,55	28,16
CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te₂	25,06	3,55	27,28	25,21	3,53	44,87	25,27	3,52	54

$[Ga]/([Ga]+[In])$ oranlarına bağlı $CuInGa(Te,S)_2$ ince filmlerinin, Eşitlik 20. ve Eşitlik 21. dikkate alınarak (112) yansıma düzlemlerine karşılık gelen XRD kırınım pik konumları ve JPDS referans kart pik konumlarına göre belirlenen örgü parametreleri üzerinden Ga (%) dağılımlarının hesaplamaları gerçekleştirildi. Her iki seri örneklerle ait hesaplanan Ga (%) dağılım değerleri Tablo 11. ile listelendi. CIGTS yapıları üzerinde yarıлма gösteren pikler için “Origin 9.” bilgisayar programı aracılığı ile deconvolute eğrileri üzerinden olası noktasal dağılım pikleri ve pik konumları oluşturuldu. Belirlenen bu olası pik verileri, S katkılı CIGT filmlerinin Ga (%) dağılımlarının hesaplamaları için kullanıldı. Tablo 11.’de görüldüğü gibi, X-ışınlarının gelme açısının artması ile Ga katkı konsantrasyonuna bakılmaksızın $CuInGa(Te,S)_2$ yapıları içerisindeki Ga atomlarının yüzeyden başlayarak kademeli olarak arttığı ve Mo geri kontak tarafına biriktiği tespit edildi. $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Te,S)_2$ serisine ait örneklerin yüzey bölgelerinde Ga konsantrasyonu daha küçük oranlarda belirlenirken, $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(Te,S)_2$ serisi örneklerin yüzey bölgesinde daha fazla Ga konsantrasyonu olduğu görülmektedir. Üretilen $CuInGa(Te,S)_2$ ince filmlerin yapı içerisinde Ga’nın homojen dağılım sergilemediği ve Mo tarafına doğru birikmenin olduğu rapor edilen çalışmalar ile benzer davranış sergilediği ve aynı zamanda Ga geri derecelenmesinin olduğu belirlendi. İki aşamalı yöntem ile metalik prekürsör katmanlarının büyütülmesi sürecinde, Ga yerine CuGa alaşımlarının kullanılmasının Ga’nın yapı içerisindeki dağılımını nispeten homojenleştirdiğini belirtmişlerdir (Dhere ve ark., 2005).

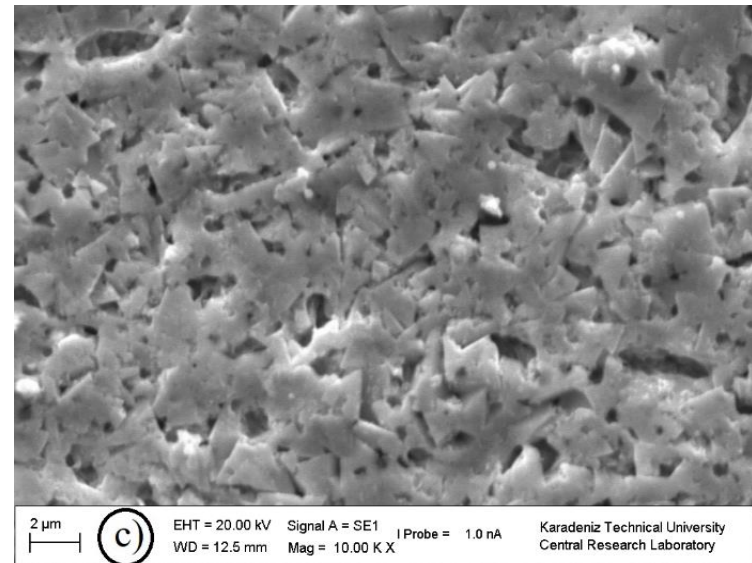
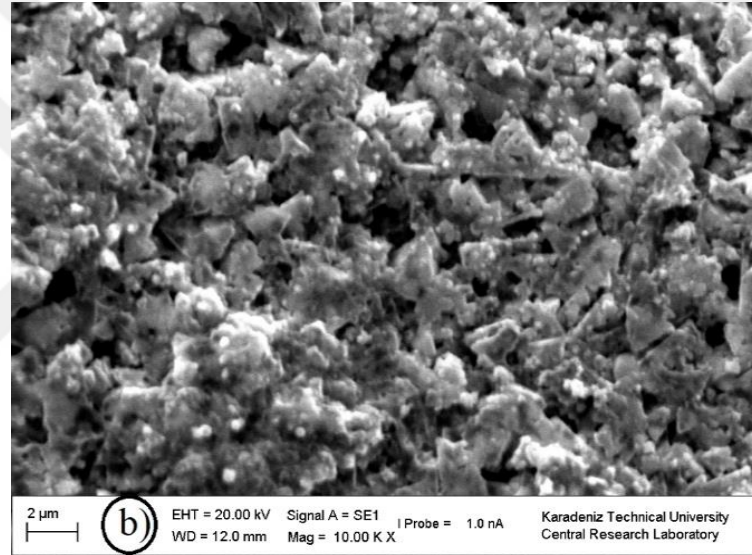
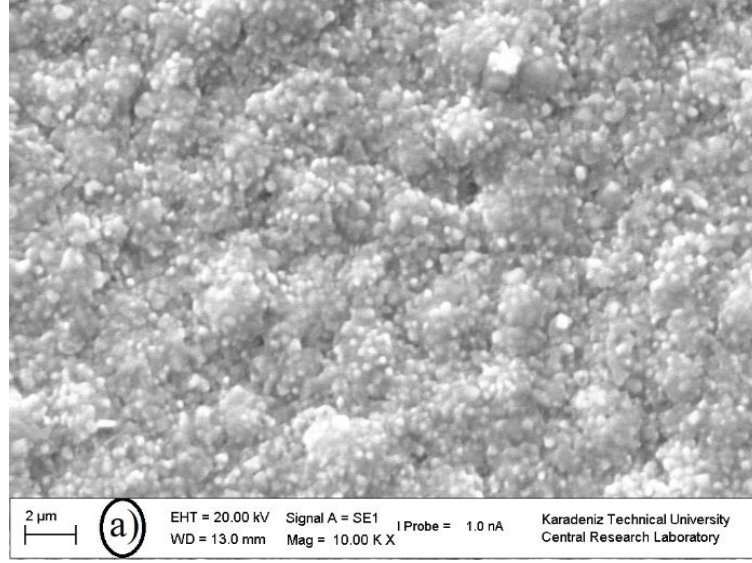
3.5. $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Te,S)_2$ ve $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(Te,S)_2$ İnce Filmlerinin SEM ve EDS Analizleri

Soğurma katmanlarının yüzey pürüzlülüğü, güneş hücreleri için soğurma katmanı ile pencere tabakası (p-n eklem bölgesi) arasındaki eklem bölgesinin oluşumu sürecinde önemli rol oynamaktadır. Soğurma katmanının kalınlığının ince ve pürüzlü (delikli) olması cihazlarda şönt direnç yolu oluşmasına neden olmaktadır. Soğurma katmanının yüzeyinin çok düzgün olması durumu ise olası optik yansıma kayıplarına neden olmaktadır. Cu tabanlı yüksek verimli güneş hücre üretimi için, kalkopirit yapılı soğurma katmanlarının oluşum sürecinde tane büyüklüğü, tane dağılımı ve yönelimi önem arz etmektedir. İfade edilen nedenlerden dolayı, üretilen $CuInGa(Te,S)_2$ ince filmlerinin yüzey mikro-fotoğraflarının detaylı analizinin yapılması gerekmektedir. CIGTS örneklerinin yüzey morfolojileri ise metal prekürsör katmanlarının hazırlanmasına bağlıdır. CIGTS örneklerinin içerisinde kullanılan metallerin yüksek biriktirme sıcaklıklarına dayanabilmesinin yanında yüksek

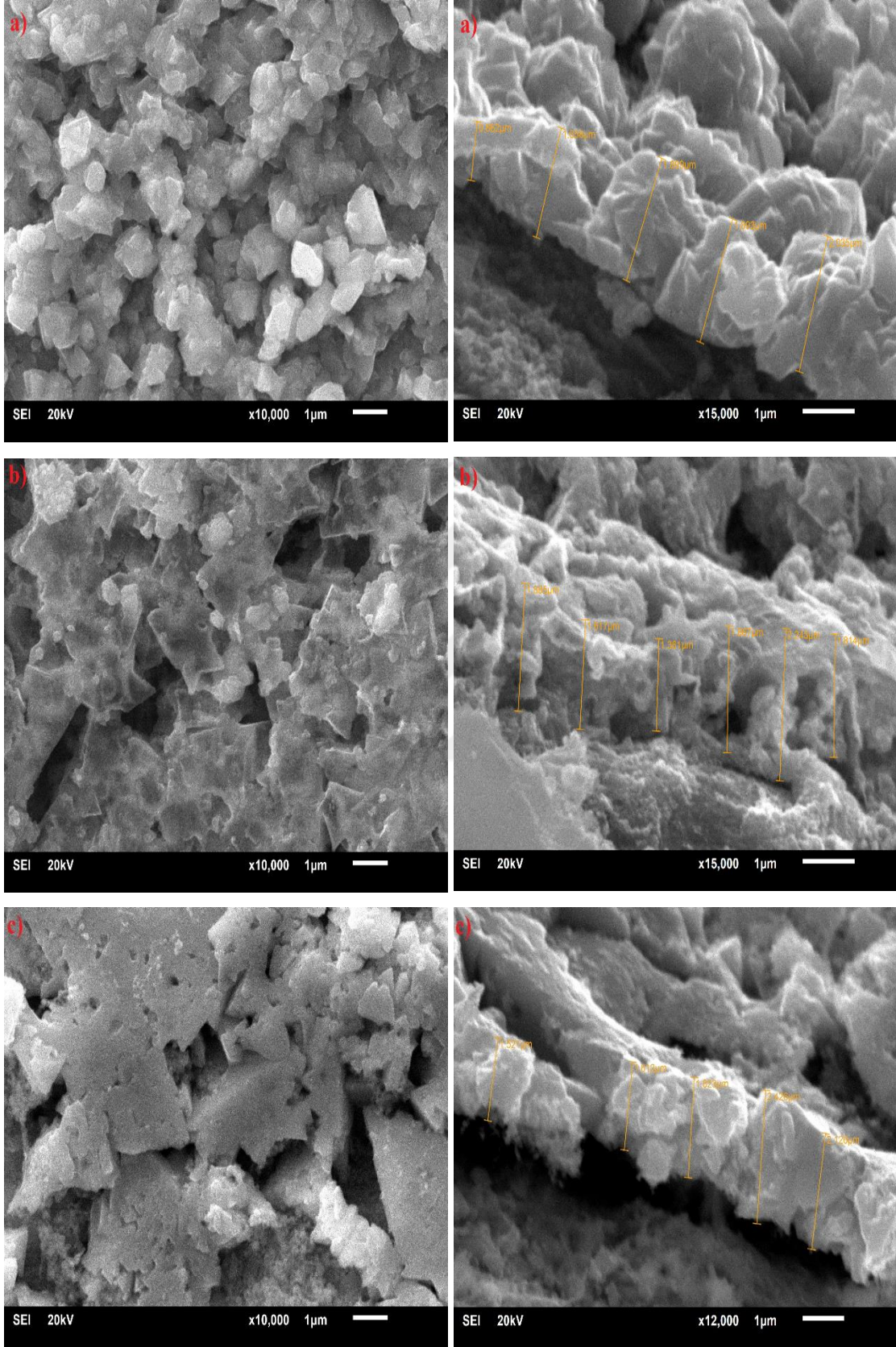
yoğunluklu ve pürüzlü yüzey özelliklerine sahip soğurma katmanlarının büyütülmesine olanak sunmaktadır. Ayrıca yüksek altlık sıcaklığı uygulandığında, filmlerin tanecik büyüklüklerinde artma görünürken yüzey morfolojilerinde farklılıklar (cauli-flower like structures, droplets like structure, porous structure, V-shaped vb.) görülmektedir.

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ ve $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ ince filmlerine ait SEM fotoğrafları sırasıyla Şekil 65-a., Şekil 65-b. ve Şekil 65-c. ile verildi. SEM fotoğraflarından görüldüğü gibi, her bir örneğin yüzey morfolojileri; film homojenliği, tane yapısı ve tane boyutları açısından tamamen farklılıklar sergilemektedir. Filmler için görülen bu farklılıklar, Mo arka kontak bölgesine yakınlık nedeniyle çekirdeklenmeden veya kimyasal konsantrasyonun değişmesinden kaynaklanıyor olabilir. Ga konsantrasyonunun filmlerin arkasında birikme eğiliminde olduğu ve daha küçük tanecikleri indüklediği bilinmektedir. 500 °C'nin üzerindeki altlık sıcaklığında biriktirilen CIGS katmanları, Ga içeriğinin artmasıyla CIGS katmanlarının tane boyutlarının ve tane sınırlarının azaldığını göstermektedir. Genel olarak CIGS katmanının üst yarısı daha büyük tane boyutlarına sahipken, alt yarısı daha küçük tane boyutlarına sahip olmaktadır. Ayrıca iyi kristalize olmuş $\text{Cu}(\text{S,Se,Te})_2$ soğurma katmanlarına yüksek sıcaklık uygulandığında, yapı içerisindeki Cu'nun difüzyon sürecinde yüzeye doğru olması Mo kontak tarafında olası boşlukların görülmesi ile sonuçlanmaktadır.

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ örneğinin tane büyüklüğü 200 - 240 nm aralığında olduğu, tane dağılımının homojen ve kompakt olduğu belirlendi. Ancak, Ga varlığından dolayı filmlerin yüzey pürüzlülüğünün iyi olmadığı tespit edildi. S katkısı ile birlikte $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ yarıiletken bileşiklerin yüzey morfolojisinin tamamen değiştiği görüldü (bkz. Şekil 65-b.). S katkısı yapılmayan örnekler göre CIGTS örneğinin tane büyüklüğünün küçüldüğü, tane sınırlarının kayıp olduğu ve boşluklu (porosity) bir yapıya sahip olduğu belirlendi (bkz. Şekil 65.). SEM fotoğrafları Şekil 65-c.'de görüldüğü gibi $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneğinde, pul (flake) benzeri tanelerin olduğu, flake dağılımının homojen olduğu ve tane büyüklüklerinin 0.5 ile 1 µm aralığında değiştiği görülmektedir. Bu durumda, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ filmine kıyasla $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ 'nin yüzey pürüzlülüğünün arttığı ve iğne deliği şeklinde gözenekli yapıların olduğu belirlendi. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneğinde ise 0,5 - 1 µm aralığındaki boyutlarda flake benzeri yüzey özellikleri gözlenmektedir. Cu-fakiri ve stokiometrik CIGS filmlerinin daha küçük tane boyutlarına sahip olduğu, Cu-zengini CIGS tabakalarının ise 5 µm'ye kadar iyi gelişmiş taneler sergilediği bilinmektedir. Ayrıca, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ yüzeyinde bir miktar iğne deliği gözenekli yapının da olduğu gözlemlendi.



Şekil 65. a) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$, b) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te},\text{S})_2$ ve
c) $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneklerine ait SEM görüntüleri



Şekil 66. a) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$, b) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ ve c) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneklerine ait SEM görüntüleri

Şekil 66-a., Şekil 66-b. ve Şekil 66-c. ile sırasıyla $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneklerine ait SEM yüzey ve kesit görüntülerini göstermektedir. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneğinin SEM görüntülerinde tane büyüklüklerinin homojen, küçük ve kompakt polikristal yapıda olduğu tespit edildi (bkz. Şekil 66.a). Film yüzeyi boyunca bazı noktalarda CuS yapısına ait hekzagonal görünümlü şekillenimlerin olduğu belirlendi. Ayrıca, filmlerin 60° açı altında alınan yüzey fotoğraflarında tanelerin iç-içe eriyerek (fusing) toplandığı görüldü. S katkılı $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneğinin ise yüzey fotoğraflarının farklı bir morfolojiye sahip olduğu tespit edildi (bkz. Şekil 66-b.). Filmlerin büyüme sürecinde oluşan küçük tanelerin kaynaşarak büyük tanelerin oluşumuna katkıda bulunduğu tespit edildi. Kesit görüntülerinden filmlerin kalınlıklarının yaklaşık olarak 1,8 ile 2,0 μm arasında olduğu belirlendi. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneğinin yüzey fotoğrafları, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örnek ile karşılaştırıldığında daha homojen facet tanelerin oluşmasıyla birlikte tane sınırlarının kayıp olduğu görüldü (Şekil 66-c).

$\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ ince filmlerinin elementel bileşim yüzdeleri (%), farklı bileşimler gösteren çeşitli hızlanma voltajlarında EDS sistemi ile belirlenebilir. EDS sisteminde yüksek hızlanma gerilimlerinde, elektron ışın girme derinliğinin yüksek olması ve dolayısıyla elde edilen bileşimin toplam kalınlığına ölçeklenmesi ile elementel bileşim yüzdeleri (%) sağlanabilmektedir. CIGS ince film güneş pili uygulamaları için genelde dereceli bir bileşime sahip olacak şekilde yapılar hazırlanmaktadır. $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ ince filmlerin üretilmesi sürecinde, metalik katmanların $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı 0,3 ve 0,5 olacak şekilde ve uygun kalınlıklarda elektro - depolama yöntemi ile biriktirilmesi gerçekleştirildi. Ancak 600°C 'de ısıtılma işlem uygulanmasından sonra, birinci ve ikinci seri CIGTS ince filmlerin yapılarına ait kimyasal bileşimleri ve stokiyometrisi üzerindeki etkisinin incelenmesi amacıyla 20 kV yüksek voltaj altında EDS ölçümleriyle elementel bileşim yüzdeleri belirlendi. EDS ölçümlerinden elde edilen atomik yüzde dağılımları Tablo 12. ve Tablo 13. ile listelendi. Diğer yandan, metal prekürsör katmanlarının EDS ölçümlerine ait atomik yüzdeleri cinsinden değerlendirildiğinde stokiyometrik olduğu belirlendi.

Tablo 12. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ serisine ait EDS ölçüm sonuçları

Örnek	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	S (%)	Te (%)	Cu/(Ga+In)	Ga/(Ga+In)	(S+Te)/(Metal)
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$	22,1	17,5	5,0	55,4	-	0,98	0,22	1,24
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$	20,9	17,1	6,7	47,6	7,8	0,88	0,28	1,24
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$	21,9	20,5	7,9	-	49,7	0,77	0,28	0,99

Tablo 13. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ serisine ait EDS ölçüm sonuçları

Örnek	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	S (%)	Te (%)	Cu/(Ga+In)	Ga/(Ga+In)	(S+Te)/(Metal)
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$	26,9	7,8	15,9	49,4	-	1,14	0,67	0,98
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$	23	10,6	16,2	48	2,1	0,86	0,60	1,00
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$	21,6	16	16	-	46,3	0,68	0,5	0,86

$\text{CuInGa}(\text{Te,S})_2$ yarıiletken soğurma katmanını kullanılarak yüksek verimli güneş hücreleri üretmek için, $[\text{Cu}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranının 0,85 - 1 aralıklarında Cu fakiri olarak hazırlanması gerektiği ilk bölümde nedenleri ile birlikte ifade edildi. CGI oranının belirtilen değerinin üzerinde olması, örneklerde istenmeyen $\text{Cu}_{2-x}(\text{S,Se,Te})$ benzeri ikincil fazların oluşumu görülerek olası hücre verimliliğinin düşmesiyle sonuçlanabilir. EDS sonuçlarına göre, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneği hariç diğer örneklerin bileşim olarak Cu - fakiri olduğu belirlendi. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneğinin ise Cu - zengini olduğu ve diğer filmlere göre daha yüksek Cu (%) konsantrasyona sahip olduğu gözlemlendi.

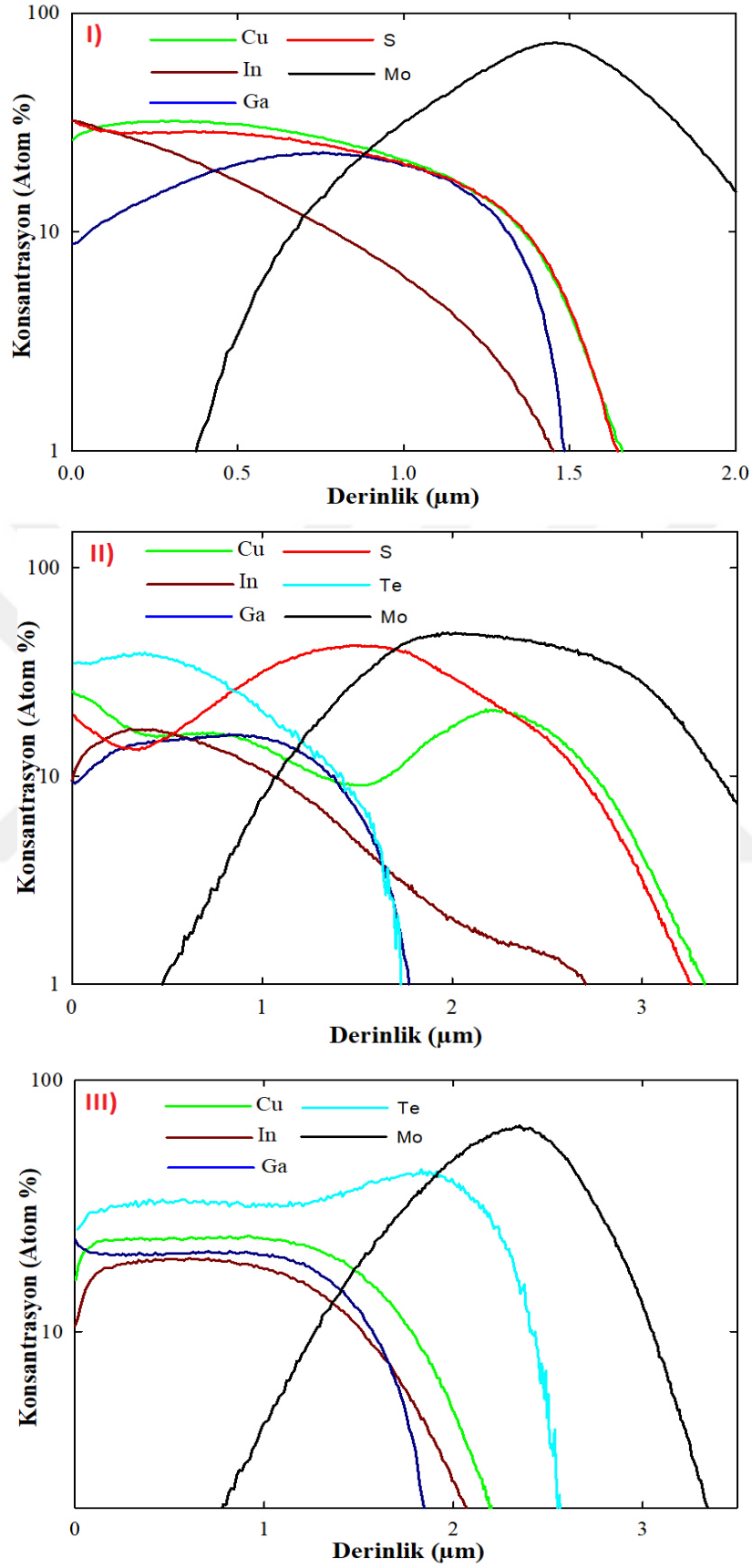
Birinci seri örneklerin $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ bileşim oranı 0,22 - 0,28 aralığında değişim gösterdiği, ikinci seri $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te,S})_2$ örneklerde ise $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı 0,50 - 0,67 aralığında olduğu belirlendi. Her iki seri ince filmler için hedeflenen GGI oranı ile deneysel olarak örnekler üzerinden belirlenen GGI oranlarının oldukça yakın değerlerde ve stokiometrik olduğu görüldü. Ga katkı konsantrasyonuna bakılmaksızın, CuInGaTe_2 örnekler ile CuInGaS_2 örneklere ait Te ve S atomlarının atomik konsantrasyonunun % 50 civarında olduğu görüldü. S katkılı örneklerde belirlenen $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı 0,3 olduğunda Te atomik yüzde oranı 7,8 olarak, $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı 0,5 olduğu durumda ise % 2,1 olduğu tespit edildi. EDS analizlerinden elde edilen sonuçların, XRD ve Raman ölçümleri sonuçlarını doğruladığı görüldü.

3.6. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ İnce Filmlerin SIMs Analizi

İkincil iyon kütle spektroskopisi, yüksek vakum ortamında katıların bir kaç mikrometre derinliğe kadar elementel analizlerinde kullanılmaktadır. Bu teknik ile iyon kaynaklarından elde edilen oksijen (O) veya sezyum (Cs) iyonları, uygun voltaj altında hızlandırılarak analiz edilecek numune yüzeyine çarptırılırlar. Bu (birincil) iyon demetinin örnek ile etkileşimi sonucu incelenen numune yüzeyinden sıçratılan (ikincil) iyonlar, manyetik alan altında kütlelerine göre ayrılırlar ve uygun detektörlerle sayılırlar. SIMs analizi, polimer malzemeler, metaller, yalıtkanlar, yarıiletken malzemeler, ilaçlar, biyo-malzemeler, kaplamalar ve çeşitli altlık malzemeler üzerindeki boyaların analizlerine de uygulanabilmektedir.

İkinci seri $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ örnekleri için kalınlık değişimine bağlı SIMs ölçümleri gerçekleştirildi ve SIMs ölçümlerinden elde edilen eğriler Şekil 67. ile her örnek için derinliğe bağlı elementel yüzde dağılımları ayrı ayrı sunuldu. Şekil 67-I.'de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneğindeki elementlerin atomik yüzde konsantrasyon - derinlik dağılım eğrisinden filmin kalınlığı boyunca element dağılımının homojen olmadığı görüldü. Cu ve S elementlerinin atomik yüzde konsantrasyon - derinlik dağılımı oldukça düzgün iken, In ve Ga konsantrasyonlarının gradyent bir yapı gösterdiği belirlendi. Örnek yüzeyinde In'un atomik yüzde olarak büyük olduğu ve film derinliğine (kalınlık) doğru azaldığı ve Ga atomlarında ise tamamen farklı bir davranış sergilendiği belirlendi.

S katkılı $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneğine ait elementlerin atomik yüzde konsantrasyon - derinlik dağılım eğrisi Şekil 67-II. ile verildi. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneğinin SIMs eğrisinde paralellik gösteren Cu ve S değişiminde nispeten dalgalanma görüldü. Bu dalgalanma, yapı içerisindeki metalik Te'nin varlığının etkisiyle oluşabilir. Beklenildiği gibi, örneğin 0,5 μm 'lik derinliğine kadar Te konsantrasyonu görülürken, bu kalınlıktan sonra S konsantrasyonunda artış görülmektedir. Filmin kalınlığı boyunca S+Te konsantrasyonun yaklaşık % 50 civarında olduğu ve bu sonucun EDS sonuçları ile uyum içerisinde olduğu söylenebilir.



Şekil 67. I) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$, II) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ ve III) $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince film örneklerinin SIMS analizi

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince filminden alınan SIMs grafiği ise Şekil 67-III. ile verildi. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ serisi örnekleri için, In atomlarının derinlik değişim eğrilerinde bir miktar değişim gözlenirken, Ga atomlarının davranışının $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneğine göre daha düzgün dağılım sergilediği belirlendi. Bu eğrilerden de görüldüğü gibi, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ ince filmin eğrisine göre, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ filmin kalınlığı boyunca atomik yüzde konsantrasyon dağılımı oldukça homojen bir davranış sergilemektedir.

CIGTS serisi ince filmlerinde Cu konsantrasyonunun dağılımı, katmanlarının yüzeyine yakın yerlerde daha düşük olarak görülmektedir. Bu durum, metalik haldeki Cu için reaksiyon sıcaklığı altında Cu veya Cu bazlı ikincil fazların Cu-fakiri CIGTS katmaları içerisinde tüketilmesi için yeterli olmaması olarak söylenebilir (Kondo ve ark., 1998). Ayrıca Mo için elde edilen sinyal değerlerinin, 0,5 μm civarında oluşmaya başlaması ısıtılma işlem sürecinde Mo atomlarının CIGTS filmlerinin içerisine doğru difüzyonu ile açıklanabilir (Dzhafarov ve ark., 2000). Örnekler için SIMs sonuçları değerlendirildiğinde, XRD ve EDS ile elde edilen yorumların ve hesaplamaların birbirlerini destekler nitelikte olduğu tespit edildi.

3.7. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ İnce Filmleri İçin Teorik Gibbs Enerji Değeri Hesaplamaları

Gibbs serbestlik enerjisi; sabit basınç ve sıcaklık koşullarında bir sürecin kendiliğinden gerçekleşip gerçekleşmeyeceği hakkında bilgi vermektedir. Bu durum için sistemin entropisindeki ($\Delta S(\text{çevre})$, $\Delta S(\text{sistem})$) değişimin bilinmesi gerekmektedir. Entropi değişimi göz önüne alındığında;

$$-TdS_{\text{çev}} = dH - TdS_{\text{sis}} \quad (22)$$

$$-TdS_{\text{çev}} = dH - d(TS_{\text{sis}}), (P \text{ ve } S \text{ sabit}) \quad (23)$$

$$-TdS_{\text{çev}} = d(H - TS_{\text{sis}}) \quad (24)$$

$$G = (H - TS) \quad (25)$$

$$G = G_0 + RT \ln Q \quad (26)$$

Kullanılan bu eşitliklerde; H entalpi, T sıcaklık ve S ise entropiyi ifade etmektedir. Bu durumda çevredeki entropi değişimine doğrudan bağımlı $(H - TS)$ niceliği Gibbs serbest enerjisi olarak tanımlanmaktadır. Entalpi (H) ise $E+PV$ ile verilmektedir. E sistemin iç

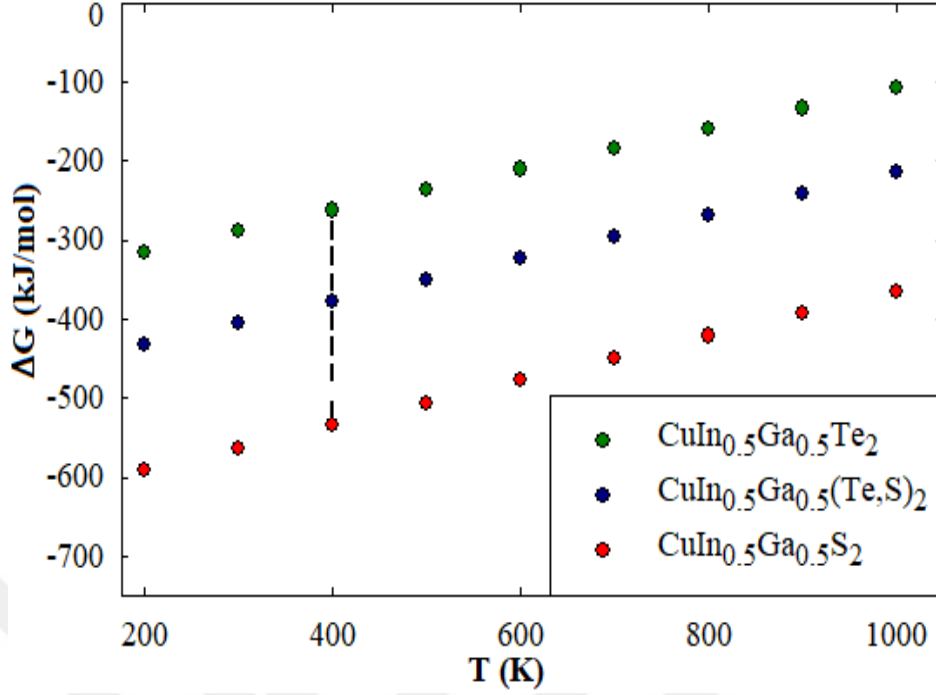
enerjisini, P basıncını ve V ise hacmini belirtmektedir. İç enerji, sistemin kinetik ve potansiyel enerjilerinin toplamından oluşmaktadır. Gibbs enerji denklemindeki bir diğer nicelik entropi olup sistemin düzensizliğinin bir ölçüsünü oluşturmaktadır (L.-Q. Chen, 2019).

Her maddenin bir Gibbs serbest enerji değeri bulunmaktadır. Ancak, olası en düşük enerji değerine sahip ise kararlı bir yapıya sahip olur ve dengede kalabilir. Kararlı durum $dG = 0$ ile ifade edilmektedir. Ara durumlar için ($dG \neq 0$) sistem kararsızdır. Sisteme uygulanan basınç ve sıcaklığın değiştirilmesi durumunda, tüm sistem kararlardan kararsız durumlara geçme eğilimi sergileyebilir ve bu süreç sonunda yeni kararlı denge durumları oluşabilir. Böyle bir durumda Gibbs serbest enerjinin değerinde azalma görülür. Bu nedenle herhangi bir faz dönüşümü;

$$\Delta G = G_2 - G_1 < 0 \quad (27)$$

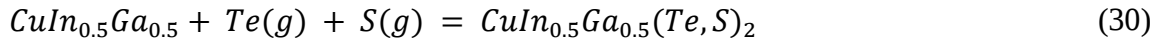
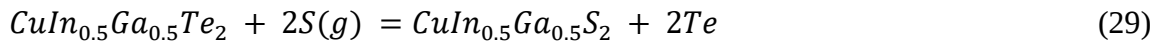
şeklinde enerji değişimi ile açıklanabilir. Eşitlik 27. ile verilen G_1 ve G_2 sırasıyla başlangıç ve son durum Gibbs serbest enerjilerini ifade etmektedir. Bu sonuç doğrudan kararlı durumlara ulaşamayacağını, bir ara kararsız süreç sonrasında kararlı denge durumuna ulaşılacağını ifade etmektedir.

“HSC Chemistry 7.14” bilgisayar yazılım programı ile $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ serisi ince filmler için Gibbs serbest enerji hesaplamaları yapıldı. Teorik olarak hesaplamalar yoluyla elde edilen Gibbs serbest enerji değerlerinin sıcaklık ile değişim eğrileri Şekil 68. ile verildi. Gibbs enerjisinin daha düşük değerde olması, enerji olarak reaksiyonun daha uygun olduğunu göstermektedir. Gibbs enerjisinin sıcaklık değişim eğrilerinden görüldüğü gibi, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneği için hesaplanan Gibbs serbest enerji değerinin daha az olduğu görülmektedir. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örnekler için hesaplanan Gibbs enerji değerlerinin $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneğine kıyasla daha büyük değerde olduğu görülmektedir.



Şekil 68. CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(Te,S)₂ serisi ince filmlerin teorik Gibbs enerji değerlerinin sıcaklık ile değişim eğrileri

Cu, In, Ga, Te ve S elementlerinden oluşan bir sistemin Gibbs enerjileri değerlendirildiğinde, olası diğer bileşiklerine göre kıyaslanması durumunda CuIn_{0.5}Ga_{0.5}S₂ yarıiletken bileşiğinin oluşma mekanizmasının daha kolay olduğu söylenebilir. CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(Te,S)₂ örneğinin Gibbs enerjisi değerinin CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te₂ örneğinden daha düşük olması, CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(Te,S)₂ yapısı içerisinde Te atomlarının S örgüsünün yerine yerleşmemesi ile açıklanabilir. Aşağıdaki eşitliklerde Cu-In-Ga katmanlarının S ve Te ile reaksiyon sonucu oluşabilecek muhtemel bileşiklerin oluşum mekanizmaları sunuldu.



Eşitlik 28., 29. ve 30. ile Cu-In-Ga metalik katmanların S ve Te ile reaksiyonu sonucu bütün yarıiletken bileşiklerin teorik olarak oluşabileceğini öngörmektedir. Tez çalışması kapsamında yapılan deneylerdeki amaç ile S'nin CIGT yapısı içerisinde Te'nin yerini alması ve pürüzsüz bir S – Te gradyanı oluşturması hedeflendi. Deneysel olarak elde edilen sonuçlar ise yapıda S-Te arasında difüzyon/yerine koyma mekanizması oluşması yerine Denklem 29. ile verilen reaksiyonun gerçekleştiği görüldü. CIGT kafesindeki katyonların, anyonlara karşı

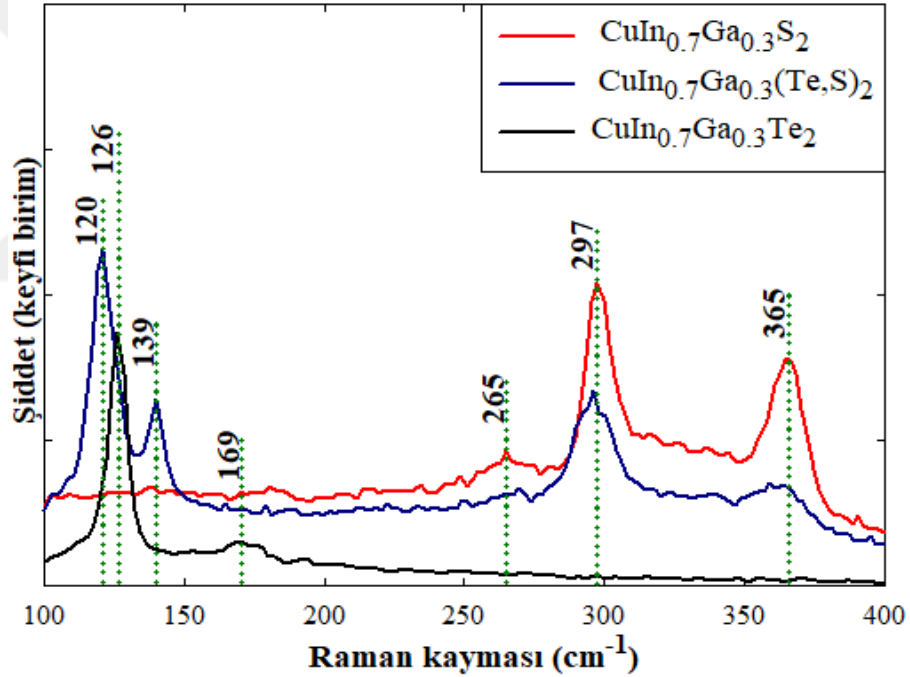
farklı difüzyon hızları nedeniyle, gözlenen CuInGaS_2 katmanının oluşumu; Cu, In ve Ga'nın numune yüzeyinde S'yi karşılamak için Cu boşlukları aracılığıyla dışarı difüzyonuna bağlı olabilir. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneklerine S atmosferinde ısıtma işlem uygulandığında, S atomlarının Te atomlarının yerine yerleşerek yapının $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ 'e dönüşmesinin yanı sıra metalik fazda Te'un birlikte olduğu belirlendi. Benzer olarak, Zhang ve ark. tarafından farklı sıcaklık ve basınç altında CdTe'ye, S atmosferi altında ısıtma işlem yapıldığında CdTe fazının CdS'e dönüştüğünü ve metalik Te kazanımı elde edildiği rapor edildi (Zhang ve ark., 2020). S katkılı CdTe'de görülen bu fiziksel olayın, S katkılı CIGT ince filmleri içinde geçerli olduğu belirlendi. Yukarıda bahsedilen katyonların yüzeye (dışarı) difüzyonu, stokiometrik Cu içeriğine yakın kararlı bir CIGS oluşumunu mümkün kılmaktadır. İnce filmlerin Gibbs serbestlik enerjisi değerlerinin hesaplanmasıyla elde edilen bilgiler, XRD ve Raman ölçümleri ile elde edilen bulgular ile doğrulanmaktadır.

3.8. Raman Spektroskopisi Ölçüm Analizleri

Raman spektroskopisi, monokromatik bir ışın demeti ile moleküllerin etkileşimi sonucu meydana gelen elastik olmayan saçılmaları inceleyen bir spektroskopi yöntemidir. Bilindiği üzere, kalkopirit yapının birim hücresinde 8 tane atom bulunduğundan 24 tane normal titreşim modu bulunmaktadır. $\Gamma = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E$. A_2 Raman modu hariç tüm optik modlar aktif ve B_2 ve E modları ise infrared bölgede aktiftir. Literatürde, CuInS_2 kalkopirit yapı için 293 cm^{-1} , CuGaS_2 yapısı için ise 312 cm^{-1} , CuInTe_2 yapısı için 125 cm^{-1} ve CuGaTe_2 yapısı için ise 135 cm^{-1} civarlarında A_1 moduna ait pikler oluşmaktadır. CuInS_2 yapısına In yerine Ga katkısı yapılması sonucu, Ga atomlarının In atomlarına kıyasla düşük atomik kütesinden kaynaklı, örgü içerisinde In atomlarının işgal etmesi gereken yerleri Ga atomlarının yerleşmesi ile daha uzun bağlar oluşur ve bu sebeple yapının kuvvet sabitleri düşmektedir. Bundan dolayı, CuInS_2 'e Ga katkısıyla oluşan CuInGaS_2 bileşiğinin mod frekanslarında artış görülmektedir.

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Te,S})_2$ örneklerinin Raman ölçümleri gerçekleştirildi ve Şekil 69. ile eğrileri verildi. Eğrilerde görüldüğü gibi, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ bileşiğinin literatürde A_1 moduna atfedilen yaklaşık 297 cm^{-1} civarında baskın bir pikin olduğu tespit edildi. Literatür değerlerine göre CuInS_2 ve CuGaS_2 fazları için A_1 modunun sırasıyla 290 cm^{-1} ve 310 cm^{-1} civarında olduğu bilinmektedir. Üretilen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ örneğinde gözlenen A_1 moduna ait pik 297 cm^{-1} civarında olduğu gözlenmiş olup, bu pikin CuInS_2 'de gözlenen (290 cm^{-1}) ile

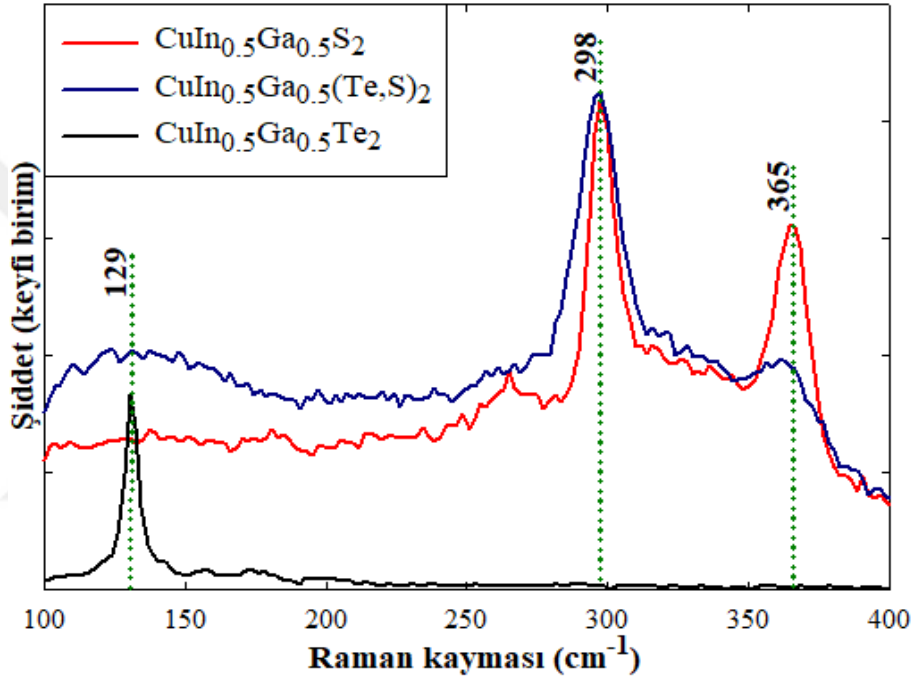
CuGaS₂ için gözlenen mod frekasları (310 cm⁻¹) arasında olduğu belirlendi. Bu analiz sonucu, Ga atomlarının CuInS₂ yapısına girerek CuIn_{0.7}Ga_{0.3}S₂ yapısını oluşturduğunu göstermektedir. Ayrıca, CuInGaS₂ bileşiği içerisindeki elementlerin stokiyometrik değişimi, mod frekansındaki değişimlere karşılık gelmektedir. CIGS örneği için gözlenen A₁ modunun piki, S katkılı CIGT örneğinde de görüldü. Bu durum daha önce küçük açılı XRD kırınım desenlerinde açıklanan, yüzeyde In-zengini CIGS fazının doğrulandığını göstermektedir. CuIn_{0.7}Ga_{0.3}S₂ ve S katkılı CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Te₂ örneklerinde 365 cm⁻¹ civarında gözlenen pikin orijini CuGaS₂ fazının B₂(LO) moduna atfedilmektedir. Zayıf pik şiddetine sahip, 265 cm⁻¹ civarındaki gözlenen pik ise CuS fazına veya CuGaS₂ yarıiletken bileşiğe ait E(TO) modundan kaynaklanabilmektedir (Guijarro ve ark., 2016; A Neisser ve ark., 2001; Shukla, Adeleye, ve ark., 2021).



Şekil 69. CuIn_{0.7}Ga_{0.3}(Te,S)₂ serisi ince filmlerin Raman spektroskopisi

S katkılı CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Te₂ örneğinin Raman Spektroskopisi eğrisinde ayrıca metalik Te fazına ait 120 cm⁻¹ ve 139 cm⁻¹ civarında piklerin oluştuğu görüldü (Sun ve ark., 2012). Tellürün, yüksek atom numarasına ve büyük elektronik polarize edilebilirliğe sahip olmasından dolayı güçlü Raman aktif fonon modları gösterebilir. 120 cm⁻¹ civarında gözlenen pik, ab düzleminde (bazal düzlem) simetrik zincir içi genişleme ve sıkıştırma ile tanımlanan A₁ moduna atfedilmektedir. 139 cm⁻¹ civarında merkezlenen nispeten düşük

şiddetli pik ise esas olarak c eksenı boyunca asimetrik gerilme ile tanımlanan E_2 moduna atfedilebilir. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ bileşiğinin Raman spektrumunda yaklaşık 126 cm^{-1} ve 169 cm^{-1} civarında piklerin oluştuğu gözlemlendi. Raman spektrumunda belirlenen, 126 cm^{-1} 'deki pik CuInTe_2 'nin A_1 moduna ait iken 169 cm^{-1} 'deki ikinci pik CuInTe_2 'nin $[E_1^5]$ moduna veya CuGaTe_2 'nin $[B_2-E]$ moduna atfedilebilir (Kesari ve ark., 2016; Rincón ve ark., 2000). Literatürde, 125 cm^{-1} civarında gözlenen pik CuInTe_2 'nin A_1 moduna atfedilebilirken, 136 cm^{-1} civarında gözlenen pik CuGaTe_2 'nin A_1 moduna atfedilmektedir.



Şekil 70. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ serisi ince filmlerin Raman spektroskopisi

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}(\text{Te},\text{S})_2$ serisi örneklere ait Raman spektrumları Şekil 70. ile verildi. Şekilde verilen eğrilerden görüldüğü gibi, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ 'nin spektrumu, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ spektrumuna benzer davranış göstermektedir. Raman spektrumunda, 297 cm^{-1} civarında bulunan A_1 moduna ait pikin, 298 cm^{-1} civarına ve yüksek frekans bölgesine kaydığı tespit edildi. Bu kaymanın nedeni $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneklerindeki Ga katkı konsantrasyonunun $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ örneklere kıyasla artması ile açıklanabilir. S katkılı CIGT örneğe ait Raman spektrumlarının, CuInGaS_2 'nin spektrumları ile benzer bir davranış sergilediği belirlendi. Yapıda herhangi bir ekstra pikin oluşmadığı görüldü. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ örneği ile $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ örneğine ait Raman eğrileri karşılaştırıldığında, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$ fazına ait 126 cm^{-1} 'de gözlenen pikin, 129 cm^{-1} civarına ve yüksek frekans bölgesine kaydığı gözlemlendi.

Bu benzer davranışın görüldüğü iki durumda, Ga içeriğindeki artış nedeni ile açıklanabilir. EDS ölçüm sonuçlarından elde edilen Te atomik yüzdesinin az olması nedeniyle Raman spektroskopisinde metalik Te fazına ait herhangi bir Raman modunun oluşmadığı gözlemlendi. Söz konusu bu durum, yapıdaki Te miktarının az olması nedeniyle olası bir durum olarak değerlendirildi.

GGI atomik oranına bağlı CIGTS ince filmlerinin deneysel olarak ölçülen Raman modlarının desteklenmesi için teorik hesaplamalar gerçekleştirildi. Yaygın olarak literatürde, teorik Raman hesaplamaları için tetra-atomik lineer zincir modeli ve Keating modelleri kullanılmaktadır. Araştırmacıların çoğu tarafından, Raman modlarının hesaplanmasında basit ve anlaşılır olduğundan dolayı Keating modelini ve Raman kaymasını elde etmek için Neuman tarafından verilen basitleştirilmiş ifadesi kullanılmaktadır. Bu modele göre A_1 modunun frekansı Eşitlik 31. ile verildi (Neumann, 1985).

$$\omega_{A1} = [2(\alpha_A + \alpha_B)/M_{Te}]^{\frac{1}{2}} \quad (31)$$

Burada M_S , M_{Se} , M_{Te} , M_{Cu} , M_{In} , ve M_{Ga} sırası ile S, Se, Te, Cu, In ve Ga elementlerine ait atomik kütleyi, α_A ve α_B ise kalkopirit yapı içerisindeki sırasıyla I - VI ve III - VI için en yakın komşu atomlar arasındaki atomik kuvvet sabitlerini ifade etmektedir ve hesaplamalarda kullanılan bu kuvvet sabitleri için literatürdeki mevcut verilerinden yararlanıldı. CIGTS yarıiletken bileşiklere ait bağ kuvvetleri ve sabitleri Tablo 14. ile listelendi (Kodigala, 2011; Rincón ve ark., 2000; Rincón ve ark., 2001; Terasako ve ark., 1997).

Tablo 14. Neumann eşitliğinde kullanılan sabitler

Sabitler	CIS	CGS	CIT	CGT
R_{I-VI}	2,29E-10	2,38E-10	2,59E-10	2,59E-10
R_{III-VI}	2,52E-10	2,20E-10	2,76E-10	2,59E-10
A_{I-VI}	2,70E-28	3,50E-28	3,49E-28	3,71E-28
A_{III-VI}	6,81E-28	4,99E-28	6,38E-28	5,64E-28
$\alpha(Cu-S)$	28,1	32,4	25,08	26,62
$\alpha(In-S)$	53,1	58,5	37,81	40,47

$M(S)$	5,32E-26	$M(Cu)$	1,05E-25
$M(Se)$	1,31E-25	$M(In)$	1,91E-25
$M(Te)$	2,12E-25	$M(Ga)$	1,15E-25

Raman modlarının belirlenmesinde, Eşitlik 32. ile verilen tetra-atomik lineer zincir modelinde, Tablo 14. ile verilen sabitlerin kullanılmasıyla hesaplama işlemleri gerçekleştirildi.

$$\alpha_{III-VI} = (A_{III-VI}) \times (R_{III-VI}^{-3.01}) \quad (32)$$

$$= [\{(1-x)A_{In-VI}(I - In - VI2) + xA_{Ga-VI}(I - Ga - VI2)\} \times \{(1-x)R_{In-VI} + xR_{Ga-VI}\}^{-3.01} - bx(1-x)]$$

Bu denklemde, b düzeltme parametresi olup S ve Te katkılı örnekler için ayrı ayrı $b=30*[(1-x)*f_{In-VI}+(x)*f_{Ga-VI}]$ hesaplanmaktadır. f ise, bağların iyonitesini ifade etmektedir. CIGS ve CIGT örneklerine ait Raman modlarının teorik değerleri, deneysel ve literatür değerleri Tablo 15. ve 16. ile listelendi. Yapılan hesaplamalar sonucu, CIGTS bileşikler için teorik olarak hesaplanan Raman modları ile deneysel olarak gözlenen Raman modlarının uyumlu olduğu belirlendi.

Tablo 15. CIGS örnekleri için teorik ve deneysel Raman frekansları

Modlar	CIS (Ref)	CGS (Ref)	CIGS (Hesaplanan)		Modlar	CIS (Ref)	CGS (Ref)	CIGS (Hesaplanan)
$E^1(L,T)$	67	368/389	-		$E^3(L,T)$	239/230	263/278	268
B_1^1	297	359	351		B_1^2	172	202	193
$B_2^1(L,T)$	352/323	371	-		$B_2^2(L,T)$	234/266	263/280	-
$E^2(L,T)$	304/286	335/355	-		$E^4(L,T)$	160	164	-
A_1	294	312	300					

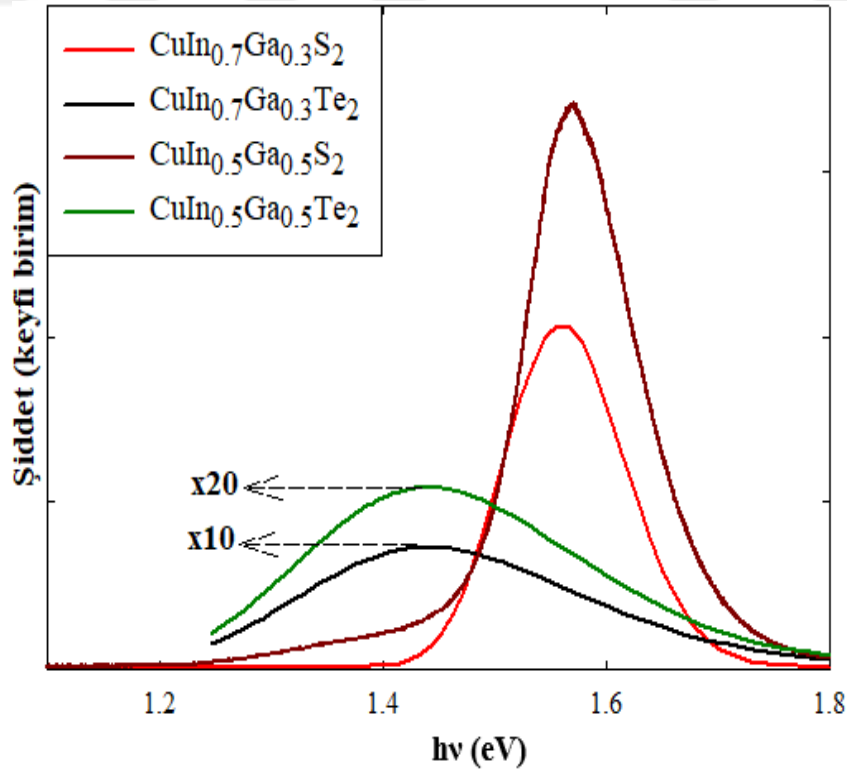
Tablo 16. CIGT örnekleri için teorik ve deneysel Raman frekansları

Modlar	CIT (Ref)	CGT (Ref)	CIGT (Hesaplanan)		Modlar	CGT (Ref)	CGT (Ref)	CIGT (Hesaplanan)
$E^1(L,T)$	-	220	-		$E^3(L,T)$	-	155	-
$E^4(L,T)$	-	211	177		$E^5(L,T)$	171	170	-
$E^6(L,T)$	192	205	200		B_1^2	116	148	122
$B_2^2(L,T)$	106	224	-		$B_2^3(L,T)$	170	204	-
A_1	123	135	129					

3.9. Fotolüminesans (PL) Spektroskopisi Ölçüm Analizleri

Fotolüminesans (PL), bir malzemenin kalitesini değerlendirmenin yanı sıra olası kusur durumlarını belirlemek için kullanılan optik ölçüm araçlarından biridir. Yarıiletkenin bant aralığından (E_g) daha büyük olan yüksek enerjili fotonlar ($h\nu$) malzeme ile etkileşiminde, akseptör kusurundan elde edilen alıcılarla yeniden birleşen donör kusur durumlarından veya iletim bandından elektronların uyarılmasıyla optik geçiş gerçekleşir. Yasak aralıktaki donör ve akseptör durumlar arasındaki geçiş derinliğine eşit enerjiye sahip fotonlar yayarak, değerlik bandını etkiler. PL özellikle CuInSe_2 , CuGaSe_2 , $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se},\text{Te})_2$ gibi güneş pili soğurucularındaki kusur durumlarını incelemek için yaygın olarak kullanılmaktadır.

Farklı $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ atomik oranlarında Mo kaplı paslanmaz çelik altlıklar üzerinde büyütülen $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ örneklerin optik özellikleri oda sıcaklığında fotolüminesans (PL) ölçümleriyle incelendi. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$, $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Te}_2$, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ filmleri için oda sıcaklığında PL ölçüm eğrileri Şekil 71. ile verildi. S katkılı CIGT örneklerinin PL spektrumları, CIGS filmleriyle hemen hemen aynı PL spektrumları sergilediğinden dolayı, ölçüm eğrileri şekil içerisinde paylaşılmamaktadır.



Şekil 71. GGI oranları 0,3 ve 0,5 olan CIGS ve CIGT numuneleri için PL spektroskopisi ölçümleri

CIGS ve CIGT numunelerinin PL spektroskopisi eğrilerinden görüldüğü gibi, CIGT ince filmlerinin PL pik şiddetleri, Ga oranına bakılmaksızın CIGS örneklerine göre çok düşük olduğu belirlendi ve CIGT verilerinden elde edilen değerler belirli bir katsayı ile çarpıldı. Ga konsantrasyonundan bağımsız olarak hem $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{S}_2$ hem de $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örnekleri için benzer PL eğrileri elde edildi. $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ atomik oranından bağımsız olarak CuInGaS_2 örneklerin 1,55 eV civarında baskın bir pik gözlemlendi. Literatürde, Cu bakımından zengin CuInGaS_2 örneklerde 1,35 eV'de gözlenen pik Cu_{In} ve V_{In} gibi noktasal kusurlara, 1,62 eV'de gözlenen pik ise banttan banda geçişe atfedilmektedir. Ayrıca, CuInGaS_2 yapısı içerisindeki Cu atomik konsantrasyonunun azalması ile pik konumlarının 1,62 eV tepe noktasından daha düşük enerji bant değerlerine kaydığı görülmektedir (S. Kim ve ark., 2020). CuInGaTe_2 yarıiletken bileşiğin yasak enerji aralığının orijini ile ilgili literatürde farklı şekilde değerlendirmelere rastlamak mümkündür. Yandjah ve arkadaşları, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Te}_2$ ince filmlerin PL ölçümlerinde band aralığını 0.87 ve 1.2 eV kayıt ettiler (Yandjah ve ark., 2018). Bu değerler, üretilen örnekler için gözlemlenen değerlerden oldukça farklılık sergilemektedir. Eğride görüldüğü gibi, yaklaşık 1,42 eV'de geniş (broad) bir pik gözlemlendi. Başka hiçbir PL pikinin gözlemlenmemesinin muhtemel nedeni, uyarıcı kaynağının dalga boyu ile ilgili olabilmektedir. PL ölçümlerinde numuneler 633 nm / 17,8 mW (He-Ne) lazer kaynağı kullanılarak uyarılırken, Krustak ve arkadaşlarının çalışmasında 441 nm / 40 mW (He-Cd) lazer kaynağı kullanılmıştır (Krustok ve ark., 2007). Ayrıca bu tür kalkopirit yapıları yarıiletken bileşiklerin bant aralığı, üretim süreçlerinde oluşan içsel ve yüzeysel akseptör kusurlarının varlığından dolayı PL ölçümlerinde belirlenen değerlerden biraz daha yüksek değerler ile sonuçlanabilir.

4. SONUÇLAR

CIGSSeTe tabanlı ince film güneş hücre teknolojisinin sahip olduğu özelliklerden dolayı, Si tabanlı güneş hücre teknolojisine iyi bir alternatif oluşturmaktadır. Literatür de rapor edildiği üzere CIGSSeTe tabanlı ince film güneş hücre teknolojisinin güç dönüştürme verimliliğinin (PCE) teorik sınırı % 33,5 civarında olmasına rağmen, günümüzde labaratuvar ortamında üretilen en yüksek deneysel PCE değeri % 23,35 olarak bildirilmiştir. Bu nedenle, verimliliğinin deneysel değerinin teorik olarak hesaplanan değere bu derece yaklaşması fotovoltaik endüstrisinde umut vaat eden araştırmalara yönelik yoğun ilginin oluşmasına sebebiyet vermiştir. Bununla birlikte, CIGSSeTe içerisindeki Ga dağılımının kalınlık boyunca homojen olmaması, yüksek verime sahip CIGSSeTe tabanlı ince film güneş hücrelerinin üretilmesinde önemli bir engeli oluşturduğu düşünülmektedir. Teorik olarak, yüksek hücre verimliliğine sahip $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ yarıiletken bileşiğin içerisindeki GGI atomik oranının $x=0,6 - 0,7$ aralığında olması durumunda güneş spektrumunun optimum bant aralığı 1,5 eV civarında elde edilmiştir. Ancak, $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x(\text{S,Se})_2$ yapısı içerisindeki GGI atomik oranının 0,3 olduğu durumda 1,2 eV civarında bant aralığı elde edilirken, GGI oranının artırılması sonucu oluşan yabancı fazlar, bant aralığındaki dalgalanmalar, artan kusur yoğunluğu ve elementlerin kalınlık boyunca homojen dağılmaması güneş hücrelerinin olası verim kayıplarına neden olmaktadır.

Bu tez çalışmasında, iki aşamalı teknik kullanarak GGI atomik oranları 0,3 ve 0,5 olan $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Te,S})_2$ (CIGTS) ince filmleri üretildi. Tekniğin ilk aşamasında; sırasıyla Cu, In ve Ga öncül katmanları, Mo kaplı paslanmaz çelik (SS) altlık üzerine elektro - depolama yöntemiyle kaplandı. Daha sonra SS/Mo/Cu/In/Ga çoklu katman yapısı üzerine Te film katmanı, e-beam buharlaştırma yöntemi kullanarak stokiometrik oran korunacak şekilde kaplandı. İkinci aşamada ise RTA sistemine yerleştirilen SS/Mo/Cu/In/Ga/Te ve SS/Mo/Cu/In/Ga çoklu katmanları S tozuyla birlikte ve S tozu kullanmadan optimizasyon adımlarıyla belirlenen kaplama parametreleri uygulanarak inert atmosfer altında ısıtılma işlemi tabi tutuldu. CIGTS ince filmlerinin üretimi ise CIGT filmlerinin üretilmesinden sonra, S atmosferiyle birlikte ısıtılma işlemi tabi tutuldu. Bu doğrultuda; GGI atomik oranı 0,3 ve 0,5 olarak hedeflenen $\text{CuInGa}(\text{Te,S})_2$ ince filmlere farklı sıcaklık, tavlama süresi ve sıcaklık çıkış hızı gibi film üretim koşullarının optimizasyon parametreleri elde edildi.

Belirlenen optimum parametrelerin uygulanmasıyla GGI oranı 0,3 ve 0,5 olan CIGTS ince filmleri elde edildi. Bu tez çalışmasından elde edilen anliz sonuçları aşağıdaki şekilde özetlenebilir:

- I. Mo kaplı paslanmaz çelik (SS) altlık üzerine elektro - depolama yöntemiyle kaplanan Cu-In-Ga metal prekürsör katmanlarının XRD analiz sonuçlarında oksit fazların oluştuğu tespit edildi. SS/Mo/Cu-In-Ga katmanlarının $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ yarıiletken bileşiklere dönüştürülmesi sürecinde ısıt işlemlerinin inert atmosfer (% 5 H_2 + % 95 Ar) altında yapıldığında oksit fazlara ait piklerin kayıp olduğu görüldü. XRD ve EDS sonuçlarından hem düşük hem de yüksek çıkış hızlarında yüksek sıcaklıklarda ısıt işlem ile üretilen $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ örneklerinde Te kayıplarının meydana geldiği görüldü. Te kayıplarının önlenmesi ve stokiometrik $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ örnekleri üretilmesi için Te film kalınlığı %7 civarında artırıldı.
- II. XRD ve EDS ölçüm sonuçlarına göre; Ga, S ve Te miktarına bağlı olmaksızın $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ örneklerinin, ideal üretim parametrelerinin; yüksek sıcaklık çıkış hızının 6 - 7 °C/sn, ısıt işlem sıcaklığının 600 °C ve ısıt işlem süresinin 5 dk. olduğu tespit edildi.
- III. Birinci ve ikinci seri $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ ince film örneklerinden, 0,3° ve 0,7°'lik açılarında ölçülen XRD kırınım desenlerinde karakteristik piklerinin ikiye yarıldığı tespit edildi.
- IV. Ga konsantrasyonuna bağlı olmaksızın CIGT ve CIGS örneklerin X-ışınları kırınım eğrilerinde kalkopirit yapıya ait (112), (220/204), (312/116) ve (400) yansıma düzlemlerinin oluştuğu görüldü. XRD kırınım verileri kullanılarak CIGT ve CIGS yapı içerisinde Ga'nın atomik yüzde dağılımı hesaplandı ve Ga atomlarının Mo geri kontak tarafına toplandığı tespit edildi.
- V. $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranından bağımsız CIGTS beşli yarıiletken bileşikler üretilmeye çalışıldı. Ancak, XRD verilerine göre yapı içerisinde S atomlarının Te atomlarının yerine yerleşerek baskın CIGS bileşiğinin oluşumunu tetiklediği görüldü. Ayrıca, CIGTS yapısı içerisinde S yerine yerleşmesi beklenen Te atomlarının örgüye girmedikleri ve metalik Te fazında oluştuğu görüldü.
- VI. EDS analiz sonuçlarında, her iki seri $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ ince filmlerin $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{S}_2$ örneği hariç, Cu-fakiri olduğu belirlendi. Hedeflenen $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı 0,3 olan CIGTS yarıiletken bileşiklerinde 0,22 – 0,28 aralığında ölçülürken, GGI oranı 0,5 olan örneklerde ise 0,5 – 0,67 aralığında tespit edildi. Ölçülen değerler ile hedeflenen

değerlerin uyum içerisinde olduğu görüldü. Ancak, CIGTS beşli bileşiklerin element analizlerinde Te atomlarının atomik konsantrasyonu ilk seri örneklerde % 7,8 iken ikinci seri örneklerde ise % 2,1 olduğu tespit edildi.

- VII. $[Ga]/([Ga]+[In])$ oranı 0,3 olan CIGTS örnekler ile GGI oranı 0,5 olan CIGTS örneklerinin SEM fotoğraflarının tamamen farklı morfolojiye sahip olduğu görüldü. CIGS örnekler ile S katkılı CIGT örneklerin SEM fotoğrafları karşılaştırıldığında, CIGS örneklerindeki tanelerinin daha büyük, homojen ve kompakt olduğu görüldü. S katkısı ile birlikte ise tane büyüklüğünün küçüldüğü, tane sınırlarının kayıp olduğu ve tane şekillenimlerinin değiştiği tespit edildi.
- VIII. $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}S_2$ örneğindeki elementlerin atomik yüzde konsantrasyon - derinlik dağılım eğrisinden film kalınlığı boyunca element dağılımının homojen olmadığı görüldü. Cu ve S elementlerinin atomik yüzde konsantrasyon - derinlik dağılımı oldukça düzgün dağılım sergilerken, In ve Ga konsantrasyonlarının gradyan bir yapı gösterdiği belirlendi. $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te_2$ serisi örneklerde ise elementlerin atomik yüzde konsantrasyon - derinlik dağılımının $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}S_2$ örnekler ile karşılaştırıldığında daha homojen bir davranış sergilediği görüldü.
- IX. Gibbs serbestlik enerji hesaplamalarına göre, Cu-In-Ga metalik katmanların S ve Te ile reaksiyonu sonucu $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(S,Te)_2$ yarıiletken bileşiklerin teorik olarak oluşabileceğini öngörmektedir. Gibbs serbestlik enerji hesaplamalarındaki bu öngörü, $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}S_2$ bileşiğinin oluşum enerjisinin $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}(S,Te)_2$ ve $CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te_2$ bileşiklerinin enerjilerinden düşük olması sebebiyle bu bileşiğin oluşma mekanizmasının diğerlerine göre daha kolay olduğunu işaret etmektedir.
- X. Yapısal özelliklerin belirlenmesi amacıyla yapılan Raman spektroskopisi ölçüm analizlerinde, Ga konsantrasyonuna bağlı olmaksızın CIGS ve CIGT alaşımlarına ait karakteristik piklerin oluştuğu tespit edildi. Ayrıca Raman ölçüm analizlerinde, XRD ölçüm sonuçlarını destekleyen metalik faza ait Te'nin piklerine rastlanıldı ve pik konumları doğrulandı.
- XI. Fotoluminesans (PL) ölçümleri alınarak, her iki seri örneklerin yasak enerji aralığı oda sıcaklığında GGI oranından bağımsız olarak $CuInGaS_2$ için 1,55 eV ve $CuInGaTe_2$ için ise 1,42 eV olarak belirlendi.

5. ÖNERİLER

Yüksek verimli, hafif, uygun maliyetli ve uzun kullanım ömürleri sayesinde ince film tabanlı güneş hücre modüllerinin üretimi ve teknolojik uygulamaları ile ilgili son yıllarda önemli ilerlemeler kayıt edilmiştir. Özellikle sert ve esnek altlık malzemeler üzerine CIGS üretim teknolojisinin geliştirilmesinde kaydedilen ilerleme, bu teknolojinin yüksek verimli esnek bir PV modülünün geliştirilmesindeki tüm gereksinimleri karşılama potansiyeline (süreklilik ve yüksek verimlilik, düşük ağırlık, uygun maliyetli üretim) sahip olduğunu göstermektedir. Diğer yandan yüksek verim değerlerine sahip CIGSSeTe güneş hücresi üretiminde, yapı içerisindeki Ga atomlarının homojen dağılmaması olası verim kayıplarının nedenlerinden biri olarak düşünülmektedir. CIGSSeTe soğurma katmanı içerisindeki Ga atomlarının homojen dağılımı sağlanır ve olası diğer kayıp mekanizmalarının azaltılmasıyla, bu malzemelerin soğurma katmanı olarak kullanıldığı güneş hücrelerinin verimliliklerinde önemli iyileşmeler kayıt edilecektir.

Bu tez çalışmasında, ince film güneş hücrelerinde soğurma katmanı olarak kullanılan $\text{CuInGa}(\text{S},\text{Se})_2$ bileşiğine alternatif olarak $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ soğurma katmanının iki aşamalı teknik kullanılarak üretilmesi önerildi. CIGTS yapısının reaksiyon kinematiğine bağlı Ga dağılımının nasıl davranış sergilediği detaylı olarak araştırıldı. XRD sonuçlarına göre, $[\text{Ga}]/([\text{Ga}]+[\text{In}])$ oranı 0,3 ve 0,5 değerlerinde CIGS ve CIGT soğurma katmanlarının olduğu, ancak $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ beşli alaşımlarının oluşmadığı görüldü. CIGTS yapısının oluşmamasının nedeni, S'nin CIGT yapısı içerisindeki çözünürlüğü ile ilgili olduğu sonucuna ulaşıldı. CIGT örneklerin oluşturulmasından sonra, 400, 450 ve 600 °C sıcaklıklarda S tozu ile birlikte inert atmosferde ısıtılarak işlem uygulanarak CIGTS yapısı üretilmesi hedeflendi. Ancak hedeflenen sonuca ulaşamadığından, düşük Te atomik konsantrasyonuna sahip CIGTS ince filmlerinin düşük altlık sıcaklığında örneğin 250-350°C aralığında S atmosferinde ısıtılarak işlem yapılarak üretilebileceği düşünülmektedir. Bunun yanında, S kaynağı olarak S tozunun yerine H_2S gazı kullanılması $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ yapısının oluşmasını tetikleyebilir. H_2S gazının, S tozu ile karşılaştırıldığında daha reaktif olmasından dolayı $\text{CuInGa}(\text{Te},\text{S})_2$ yapısının oluşma mekanizmalarını desteklemesi beklenmektedir. Ayrıca, CIGS, CIGT ve CIGST yarıiletken bileşikler başarılı bir şekilde üretilabilir ise güneş hücresi uygulamaları yapılabilir ve bununla birlikte hücre verimlilikleri de karşılaştırılabilir.

6. KAYNAKLAR

- Abou-Ras, D., Kostorz, G., Bremaud, D., Kälin, M., Kurdesau, F., Tiwari, A., & Döbeli, M. (2005). Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In,Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films*, 480, 433-438.
- Abou-Ras, D., Kostorz, G., Romeo, A., Rudmann, D., & Tiwari, A. (2005). Structural and chemical investigations of CBD-and PVD-CdS buffer layers and interfaces in Cu(In, Ga)Se₂-based thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480, 118-123.
- Abrahams, S., & Bernstein, J. (1973). Piezoelectric nonlinear optic CuGaS₂ and CuInS₂ crystal structure: Sublattice distortion in AIBIIC₂VI and AIBIVC₂V type chalcopyrites. *The Journal of chemical physics*, 59(10), 5415-5422.
- Adams, W. G., & Day, R. E. (1877). V. The action of light on selenium. *Proceedings of the Royal Society of London*, 25(171-178), 113-117.
- Adeyinka, A. M., Mbelu, O. V., Adediji, Y. B., & Yahya, D. I. (2023). A Review of Current Trends in Thin Film Solar Cell Technologies. *International Journal of Energy and Power Engineering*, 17(1), 1-10.
- Agekyan, V., Orekhova, N., Rajab, D., & SEROV, A. (1992). Luminescence and Raman scattering of light in some I-III-VI₂ crystals and their solid solutions. *Soviet physics. Solid state*, 34(7), 1215-1217.
- Aissaoui, O., Bechiri, L., Mehdaoui, S., Benslim, N., Benabdeslem, M., Portier, Otmani, A. (2009). Study of flash evaporated CuIn_{1-x}Ga_xTe₂ (x= 0, 0.5 and 1) thin films. *Thin Solid Films*, 517(7), 2171-2174.
- Aksu, S., Lastella, S., Kleiman-Shwarsstein, A., & Pinarbasi, M. (2011). Electrodeposition of novel precursor structures for efficient copper indium gallium selenide (CIGS) films. *Ecs Transactions*, 35(21), 33.
- Aksu, S., & Pinarbasi, M. (2011). *Electrodeposition methods and chemistries for deposition of CIGS precursor thin films*. Paper presented at the 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- Albin, D., Carapella, J., Gabor, A., Tennant, A., Tuttle, J., Duda, A., . . . Noufi, R. (1992). *Fundamental thermodynamics and experiments in fabricating high efficiency CuInSe₂ solar cells by selenization without the use of H₂Se*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- Anderson, T., & Ansara, I. (1991). The Ga-In (gallium-indium) system. *Journal of phase equilibria*, 12, 64-72.
- Ansell, H., & Boorman, R. (1971). Phase Relationships in the In-S System. *Journal of the Electrochemical Society*, 118(1), 133.

- Aryal, K., Khatri, H., Collins, R., & Marsillac, S. (2012). In situ and ex situ studies of molybdenum thin films deposited by rf and dc magnetron sputtering as a back contact for CIGS solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2012.
- Assmann, L., Bernede, J., Drici, A., Amory, C., Halgand, E., & Morsli, M. (2005). Study of the Mo thin films and Mo/CIGS interface properties. *Applied Surface Science*, 246(1-3), 159-166.
- Atasoy, Y. (2018). Tellür katkılı Cu(In,Ga)Se₂ ince filmlerinin üretimi ve bazı yapısal, optik ve elektrik özelliklerinin incelenmesi, Doktora Tezi. *Karadeniz Teknik Üniversitesi, Trabzon*.
- Atasoy, Y., Başol, B., Olğar, M., Tomakin, M., & Bacaksız, E. (2018). Cu(In,Ga)(Se, Te)₂ films formed on metal foil substrates by a two-stage process employing electrodeposition and evaporation. *Thin Solid Films*, 649, 30-37.
- Azimi, H., Hou, Y., & Brabec, C. J. (2014). Towards low-cost, environmentally friendly printed chalcopyrite and kesterite solar cells. *Energy & Environmental Science*, 7(6), 1829-1849.
- Bachari, E., Baud, G., Amor, S. B., & Jacquet, M. (1999). Structural and optical properties of sputtered ZnO films. *Thin Solid Films*, 348(1-2), 165-172.
- Badawy, W. A. (2015). A review on solar cells from Si-single crystals to porous materials and quantum dots. *Journal of Advanced Research*, 6(2), 123-132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jare.2013.10.001>
- Bailey, S., & Raffaele, R. (2012). Operation of Solar Cells in a Space Environment *Practical Handbook of Photovoltaics* (pp. 863-880): Elsevier.
- Başol, B., Pinarbasi, M., Aksu, S., Wang, J., Matus, Y., Johnson, T., Metin, B. (2008). Electroplating based CIGS technology for Roll-to-Roll Manufacturing.
- Başol, B., Pinarbaşı, M., Aksu, S., Freitag, J., Gonzalez, P., Johnson, T., Nayak, D. (2009). *Status of electroplating based CIGS technology development*. Paper presented at the 2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC).
- Başol, B. M. (2000). Low cost techniques for the preparation of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ absorber layers. *Thin Solid Films*, 361, 514-519.
- Başol, B. M., Kapur, V. K., Halani, A., Leidholm, C. R., Sharp, J., Sites, J. R., Ullal, H. (1996). Cu(In,Ga)Se₂ thin films and solar cells prepared by selenization of metallic precursors. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 14(4), 2251-2256.
- Becquerel, E. (1839). On electric effects under the influence of solar radiation. *Compt. Rend.*, 9, 561.

- Benabdeslem, M., Bechiri, L., Benslim, N., Mahdjoubi, L., Hannech, E., Zouiti, M., & Nouet, G. (2006). Growth and characterization of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Te}_2$ used for photovoltaic conversion. *Solar Energy*, 80(2), 196-200.
- Beppu, K., Yamazoe, S., Yamada, A., Nitta, K., Uruga, T., & Wada, T. (2019). Structural analysis of Cu (In, Ga) Se_2 thin-films by depth-resolved XAFS. *Japanese journal of applied physics*, 58(10), 105502.
- Bhattacharya, R. (1983). Solution growth and electrodeposited CuInSe_2 thin films. *Journal of the Electrochemical Society*, 130(10), 2040.
- Binsma, J. J. M. (1981). *Crystal growth and defect chemistry of CuInS_2* . [Sl]:[sn].
- Birkmire, R. W., & Eser, E. (1997). Polycrystalline thin film solar cells: present status and future potential. *Annual Review of Materials Science*, 27(1), 625-653.
- Blösch, P., Güttler, D., Chirila, A., & Tiwari, A. (2011). Optimization of Ti/TiN/Mo back contact properties for Cu (In, Ga) Se_2 solar cells on polyimide foils. *Thin Solid Films*, 519(21), 7453-7457.
- Blösch, P., Nishiwaki, S., Chirilă, A., Kranz, L., Fella, C., Pianezzi, F., Tiwari, A. N. (2013). Sodium-doped molybdenum back contacts for flexible Cu (In, Ga) Se_2 solar cells. *Thin Solid Films*, 535, 214-219.
- Blösch, P., Nishiwaki, S., Jaeger, T., Kranz, L., Pianezzi, F., Chirilă, A., Tiwari, A. N. (2013). Alternative back contact designs for Cu (In, Ga) Se_2 solar cells on polyimide foils. *Thin Solid Films*, 535, 220-223.
- Boustani, M., El Assali, K., Bekkay, T., & Khiara, A. (1997). Structural and optical properties of CuInTe_2 films prepared by thermal vacuum evaporation from a single source. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 45(4), 369-376.
- Boxer, S. G., Kraft, M. L., & Weber, P. K. (2009). Advances in imaging secondary ion mass spectrometry for biological samples. *Annual review of biophysics*, 38, 53-74.
- Boxwell, M. (2010). *Solar electricity handbook: A simple, practical guide to solar energy-designing and installing photovoltaic solar electric systems*: Greenstream publishing.
- BP, https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2020-full-report.pdf?utm_source=BP_Global_GroupCommunications_UK_external&utm_medium=email&utm_campaign=11599394_Statistical%20Review%202020%20-%20on%20the%20day%20reminder&dm_i=1PGC%2C6WM5E%2COV0LQ4%2CRQW75%2C1.
- Brémaud, D. J. L. (2009). *Investigation and development of CIGS solar cells on flexible substrates and with alternative electrical back contacts*. ETH Zurich.

- Brummer, A., Honkimäki, V., Berwian, P., Probst, V., Palm, J., & Hock, R. (2003). Formation of CuInSe₂ by the annealing of stacked elemental layers—analysis by in situ high-energy powder diffraction. *Thin Solid Films*, 437(1-2), 297-307.
- Brundle, C. R., Evans, C. A., Wilson, L., & Wilson, G. (1992). *Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films*: Gulf Professional Publishing.
- Caballero, R., Kaufmann, C. A., Eisenbarth, T., Unold, T., Schorr, S., Hesse, R., Schock, H. W. (2009). The effect of NaF precursors on low temperature growth of CIGS thin film solar cells on polyimide substrates. *physica status solidi (a)*, 206(5), 1049-1053.
- Chakrabarti, D., & Laughlin, D. (1983). The Cu-S (copper-sulfur) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 4(3), 254-271.
- Chan, C., & Shih, I. (1990). Al/p-CuInSe₂ metal-semiconductor contacts. *Journal of Applied Physics*, 68(1), 156-160.
- Chapin, D. M., Fuller, C. S., & Pearson, G. L. (1954). A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power. *Journal of Applied Physics*, 25(5), 676-677.
- Chassaing, E., Duchatelet, A., & Lincot, D. (2017). Mechanistic study of one-step cathodic electrodeposition of mixed Cu-In-Ga oxide/hydroxide films with hydrogen peroxide oxygen precursor. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(13), D852.
- Chauhan, A., & Chauhan, P. (2014). Powder XRD technique and its applications in science and technology. *J Anal Bioanal Tech*, 5(5), 1-5.
- Chen, L.-Q. (2019). Chemical potential and Gibbs free energy. *MRS Bulletin*, 44(7), 520-523. doi: 10.1557/mrs.2019.162
- Chen, M.-M., Xue, H.-G., & Guo, S.-P. (2018). Multinary metal chalcogenides with tetrahedral structures for second-order nonlinear optical, photocatalytic, and photovoltaic applications. *Coordination Chemistry Reviews*, 368, 115-133.
- Colombi, P., Zanola, P., Bontempi, E., Roberti, R., Gelfi, M., & Depero, L. E. (2006). Glancing-incidence X-ray diffraction for depth profiling of polycrystalline layers. *Journal of applied crystallography*, 39(2), 176-179.
- Contreras, M., Tuttle, J., Du, D., Qi, Y., Swartzlander, A., Tennant, A., & Noufi, R. (1993). Graded band-gap Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cell absorber with enhanced open-circuit voltage. *Applied Physics Letters*, 63(13), 1824-1826.
- Contreras, M. A., Tuttle, J., Gabor, A., Tennant, A., Ramanathan, K., Asher, S., Noufi, R. (1996). High efficiency graded bandgap thin-film polycrystalline Cu (In, Ga) Se₂-based solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 41, 231-246.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-ray Diffraction*: Addison-Wesley Publishing.

- Depredurand, V., Aida, Y., Larsen, J., Eisenbarth, T., Majerus, A., & Siebentritt, S. (2011). *Surface treatment of CIS solar cells grown under Cu-excess*. Paper presented at the 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- Dhere, N. G. (2006). Present status and future prospects of CIGSS thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15), 2181-2190.
- Dhere, N. G., & Ghongadi, S. R. (2001). CIGS2 Thin Film Solar Cells on Stainless Steel Foil. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 668, H3. 4.
- Dhere, N. G., Kulkarni, S. R., Chavan, S. S., & Ghongadi, S. R. (2005). *Cu (In, Ga) S₂ Thin-Film Solar Cells Prepared by H₂S Sulfurization of CuGa-In Precursor*. Paper presented at the 16th Space Photovoltaic Research and Technology Conference.
- Duenow, J. N., Gessert, T. A., Wood, D. M., Barnes, T. M., Young, M., To, B., & Coutts, T. J. (2007). Transparent conducting zinc oxide thin films doped with aluminum and molybdenum. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 25(4), 955-960.
- Dullweber, T., Lundberg, O., Malmström, J., Bodegård, M., Stolt, L., Rau, U., Werner, J. H. (2001). Back surface band gap gradings in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 11-13.
- Dzhafarov, T., Sadigov, M., Cingi, E., Bacaksiz, E., & Caliskan, M. (2000). Molybdenum diffusion in CuInSe₂ thin films. *Journal of materials science letters*, 19, 1521-1524.
- Dzionk, C., Metzner, H., Hessler, S., & Mahnke, H.-E. (1997). Phase formation during the reactive annealing of Cu-In films in H₂S atmosphere. *Thin Solid Films*, 299(1-2), 38-44.
- Ejima, T., Inagaki, N., & Kameda, M. (1966). Inter-Diffusion in Dilute Cu-S, Cu-Se and Cu-Te Liquid Copper Base Alloys. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 7(2), 133-141.
- Empedocles, S. A., Neuhauser, R., Shimizu, K., & Bawendi, M. G. (1999). Photoluminescence from single semiconductor nanostructures. *Advanced Materials*, 11(15), 1243-1256.
- Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 81-124): Elsevier.
- Erkan, S., Başol, B. M., Atasoy, Y., Çiriş, A., Yüksel, Ö. F., & Bacaksız, E. (2019). Cu(In, Ga)Te₂ film growth by a two-stage technique utilizing rapid thermal processing. *Semiconductor Science and Technology*, 34(3), 035011.

- Feurer, T., Reinhard, P., Avancini, E., Bissig, B., Löckinger, J., Fuchs, P., . . . Stutterheim, S. (2017). Progress in thin film CIGS photovoltaics—Research and development, manufacturing, and applications. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 25(7), 645-667.
- Fiat, S., Bacaksiz, E., Kompitsas, M., & Çankaya, G. (2014). Temperature and tellurium (Te) dependence of electrical characterization and surface properties for a chalcopyrite structured schottky barrier diode. *Journal of alloys and compounds*, 585, 178-184.
- Fiat, S., Koralli, P., Bacaksiz, E., Giannakopoulos, K., Kompitsas, M., Manolakos, D., & Çankaya, G. (2013). The influence of stoichiometry and annealing temperature on the properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ and CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Te₂ thin films. *Thin Solid Films*, 545, 64-70.
- Fiat, S., Polat, I., Bacaksiz, E., Kompitsas, M., & Çankaya, G. (2013). The influence of annealing temperature and tellurium (Te) on electrical and dielectrical properties of Al/p-CIGSeTe/Mo Schottky diodes. *Current Applied Physics*, 13(6), 1112-1118.
- Fischer, J. (2012). *CuInSe₂ thin film solar cells synthesised from electrodeposited binary selenide precursors*. University of Luxembourg, Luxembourg, Luxembourg.
- Friedlmeier, T. M., Jackson, P., Bauer, A., Hariskos, D., Kiowski, O., Menner, R., . . . Powalla, M. (2017). High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 633, 13-17. doi: <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2016.08.021>
- Geraldes, C. F. (2020). Introduction to infrared and raman-based biomedical molecular imaging and comparison with other modalities. *Molecules*, 25(23), 5547.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Michael, J. R., Ritchie, N. W., Scott, J. H. J., & Joy, D. C. (2017). *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*: Springer.
- Gossia, M., Metzner, H., & Mahnke, H.-E. (2001). CuInS₂ thin-films from co-evaporated precursors. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 77-79.
- Green, M. A. (2007). Thin-film solar cells: review of materials, technologies and commercial status. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 18, 15-19.
- Gremenok, V., Martin, R., Bodnar, I., Yakushev, M., Schmitz, W., Bente, K., . . . Victorov, I. (2001). Characterization of polycrystalline Cu (In, Ga) Te₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 394(1-2), 23-28.
- Gremenok, V., Victorov, I., Bodnar, I., Hill, A., Pilkington, R., Tomlinson, R., & Yakushev, M. (1998). Characterization of CuInTe₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Materials Letters*, 35(1-2), 130-134.
- Grima, P., Quintero, M., Rincón, C., Peres, G., & Woolley, J. C. (1988). Phase diagram of CuIn (S_xTe_{1-x})₂. *Solid State Communications*, 67(2), 81-83.

- Groeninck, J., & Janse, P. (1978). A generalized approach to the defect chemistry of ternary compounds. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 110(1), 17-28.
- Grondahl, L. O. (1933). The copper-cuprous-oxide rectifier and photoelectric cell. *Reviews of Modern Physics*, 5(2), 141.
- Guijarro, N., Prévot, M. S., Johnson, M., Yu, X., Bourée, W. S., Jeanbourquin, X. A., . . . Sivula, K. (2016). CuInGaS₂ photocathodes treated with SbX₃ (X= Cl, I): the effect of the halide on solar water splitting performance. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50(4), 044003.
- Guillemoles, J. F., Cowache, P., Lussan, A., Fezzaa, K., Boisivon, F., Vedel, J., & Lincot, D. (1996). One step electrodeposition of CuInSe₂: Improved structural, electronic, and photovoltaic properties by annealing under high selenium pressure. *Journal of Applied Physics*, 79(9), 7293-7302.
- Gütay, L., & Bauer, G. (2007). Spectrally resolved photoluminescence studies on Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with lateral submicron resolution. *Thin Solid Films*, 515(15), 6212-6216.
- Hahn, H., Frank, G., Klingler, W., Meyer, A. D., & Störger, G. (1953). Untersuchungen über ternäre Chalkogenide. V. Über einige ternäre Chalkogenide mit Chalkopyritstruktur. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 271(3-4), 153-170.
- Hanket, G., Shafarman, W., McCandless, B., & Birkmire, R. (2007). Incongruent reaction of Cu–(InGa) intermetallic precursors in H₂ Se and H₂ S. *Journal of Applied Physics*, 102(7), 074922.
- Hashimoto, Y., Kohara, N., Negami, T., Nishitani, N., & Wada, T. (1998). Chemical bath deposition of Cds buffer layer for GIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 50(1-4), 71-77.
- Hauschild, D., Meyer, F., Benkert, A., Kreikemeyer-Lorenzo, D., Dalibor, T., Palm, J., . . . Bär, M. (2018). Improving performance by Na doping of a buffer layer—chemical and electronic structure of the In_xSy: Na/CuIn (S, Se)₂ thin-film solar cell interface. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 26(5), 359-366.
- Haynes, W. M. (2016). *CRC handbook of chemistry and physics*: CRC press.
- Heinemann, M. D. (2016). *CIGSe superstrate solar cells: growth and characterization of CIGSE thin films on transparent conductive oxides*: Technische Universität Berlin (Germany).
- Herberholz, R., & Carter, M. J. (1996). Investigation of the chalcogen interdiffusion in CuIn(TeSe)₂ thin films. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 44(4), 357-366. doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-0248\(95\)00158-1](https://doi.org/10.1016/S0927-0248(95)00158-1).

- Hergert, F., Jost, S., Hock, R., & Purwins, M. (2006). A crystallographic description of experimentally identified formation reactions of Cu (In, Ga) Se₂. *Journal of Solid State Chemistry*, 179(8), 2394-2415.
- Herrmann, D., Kessler, F., Herz, K., Powalla, M., Schulz, A., Schneider, J., & Schumacher, U. (2003). High-performance barrier layers for flexible CIGS thin-film solar cells on metal foils. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 763, B6. 10.
- Hibberd, C. J., Chassaing, E., Liu, W., Mitzi, D. B., Lincot, D., & Tiwari, A. N. (2010). Non-vacuum methods for formation of Cu (In, Ga)(Se, S) 2 thin film photovoltaic absorbers. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(6), 434-452.
- Ho, S. M., SA, V., Ahmed, G., & Vidya, N. S. (2018). A review of nanostructured thin films for gas sensing and corrosion protection. *Mediterranean Journal of Chemistry*, 7(6).
- Hodes, G., Engelhard, T., Cahen, D., Kazmerski, L. L., & Herrington, C. R. (1985). Electroplated CuInS₂ and CuInSe₂ layers: Preparation and physical and photovoltaic characterization. *Thin Solid Films*, 128(1-2), 93-106.
- Hodoroaba, V.-D. (2020). Energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) *Characterization of Nanoparticles* (pp. 397-417): Elsevier.
- Hsieh, T.-P., Chuang, C.-C., Wu, C.-S., Chang, J.-C., Guo, J.-W., & Chen, W.-C. (2011). Effects of residual copper selenide on CuInGaSe₂ solar cells. *Solid-State Electronics*, 56(1), 175-178.
- Hu, Y., Song, L., Chen, Y., & Huang, W. (2019). Two-terminal perovskites tandem solar cells: recent advances and perspectives. *Solar RRL*, 3(7), 1900080.
- Hua, X., Szymanski, C., Wang, Z., Zhou, Y., Ma, X., Yu, J., . . . Zhu, Z. (2016). Chemical imaging of molecular changes in a hydrated single cell by dynamic secondary ion mass spectrometry and super-resolution microscopy. *Integrative Biology*, 8(5), 635-644.
- Inkson, B. J. (2016). Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods* (pp. 17-43): Elsevier.
- Islam, M., Rahman, K., Haque, F., Akhtaruzzaman, M., Alam, M., Alothman, Z., . . . Amin, N. (2014). Properties of low temperature vacuum annealed CZTS thin films deposited on polymer substrate. *Chalcogenide Letters*, 11(5), 233-239.
- Jackson, P., Grabitz, P., Strohm, A., Bilger, G., & Schock, H. (2004). *Contamination of Cu (In, Ga) Se₂ solar cells by metallic substrate elements*. Paper presented at the 19th European Photovoltaic Solar Energy Conference.
- Jackson, P., Wuerz, R., Hariskos, D., Lotter, E., Witte, W., & Powalla, M. (2016). Effects of heavy alkali elements in Cu (In, Ga) Se₂ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *physica status solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, 10(8), 583-586.

- Jaffe, J., & Zunger, A. (1983). Electronic structure of the ternary chalcopyrite semiconductors CuAlS_2 , CuGaS_2 , CuInS_2 , CuAlSe_2 , CuGaSe_2 , and CuInSe_2 . *Physical Review B*, 28(10), 5822.
- Jehl-Li-Kao, Z., Kobayashi, T., & Nakada, T. (2013). $\text{CuIn}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ solar cells with tunable narrow-bandgap for bottom cell application in multijunction photovoltaic devices. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 119, 144-148.
- Jenny, D., Loferski, J., & Rappaport, P. (1956). Photovoltaic effect in GaAs p-n junctions and solar energy conversion. *Physical Review*, 101(3), 1208.
- Jones, E. A., Lockyer, N. P., Kordys, J., & Vickerman, J. C. (2007). Suppression and enhancement of secondary ion formation due to the chemical environment in static-secondary ion mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 18, 1559-1567.
- Jošt, M., Kegelman, L., Korte, L., & Albrecht, S. (2020). Monolithic perovskite tandem solar cells: a review of the present status and advanced characterization methods toward 30% efficiency. *Advanced Energy Materials*, 10(26), 1904102.
- Jubault, M., Ribeaucourt, L., Chassaing, E., Renou, G., Lincot, D., & Donsanti, F. (2011). Optimization of molybdenum thin films for electrodeposited CIGS solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95, S26-S31.
- Kamikawa, Y., Komaki, H., Furue, S., Yamada, A., Ishizuka, S., Matsubara, K., . . . Niki, S. (2013). Observation of Sodium Diffusion in CIGS Solar Cells with Mo/TCO/Mo Hybrid Back Contacts. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 1538, 61-66.
- Kaminow, I., Buehler, E., & Wernick, J. (1970). Vibrational Modes in ZnSiP_2 . *Physical Review B*, 2(4), 960.
- Kampmann, A., Rechid, J., Raitzig, A., Wulff, S., Mihhailova, M., Thyen, R., & Kalberlah, K. (2003). Electrodeposition of CIGS on metal substrates. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 763, B8. 5.
- Kapur, V. K., Basol, B. M., & Tseng, E. S. (1987a). Low cost methods for the production of semiconductor films for $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ solar cells. *Solar Cells*, 21(1-4), 65-72.
- Kapur, V. K., Basol, B. M., & Tseng, E. S. (1987b). Preparation of thin films of chalcopyrites for photovoltaics. *Ternary and Multinary Compounds; Material Research Society: Pittsburgh, PA, USA*, 219-224.
- Karg, F., Probst, V., Harms, H., Rimmasch, J., Riedl, W., Kotschy, J., . . . Mitwalsky, A. (1993). *Novel rapid-thermal-processing for CIS thin-film solar cells*. Paper presented at the Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1993 (Cat. No. 93CH3283-9).
- Kazmerski, L., Jamjoum, O., Ireland, P., Deb, S., Mickelsen, R., & Chen, W. (1981). Initial oxidation of CuInSe_2 . *Journal of Vacuum Science and Technology*, 19(3), 467-471.

- Kazmerski, L., White, F., Ayyagari, M., Juang, Y., & Patterson, R. (1977). Growth and characterization of thin-film compound semiconductor photovoltaic heterojunctions. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 14(1), 65-68.
- Kemell, M., Ritala, M., & Leskelä, M. (2005). Thin film deposition methods for CuInSe 2 solar cells. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 30(1), 1-31.
- Keppner, W., Klas, T., Körner, W., Wesche, R., & Schatz, G. (1985). Compound formation at Cu-In thin-film interfaces detected by perturbed γ - γ angular correlations. *Physical Review Letters*, 54(21), 2371.
- Kerr, L., Kim, S., Kincal, S., Ider, M., Yoon, S., & Anderson, T. (2002). *Rapid thermal processing of CIS precursors*. Paper presented at the Conference Record of the Twenty-Ninth IEEE Photovoltaic Specialists Conference, 2002.
- Kesari, S., Salke, N. P., & Rao, R. (2016). *Raman spectroscopic investigation of CuGaTe2 at high pressures*. Paper presented at the AIP Conference Proceedings.
- Kessler, F., Herrmann, D., & Powalla, M. (2005). Approaches to flexible CIGS thin-film solar cells. *Thin Solid Films*, 480, 491-498.
- Kessler, J., Chityuttakan, C., Lu, J., Schöldström, J., & Stolt, L. (2003). Cu (In, Ga) Se₂ thin films grown with a Cu-poor/rich/poor sequence: growth model and structural considerations. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 11(5), 319-331.
- Kessler, J., Ruckh, M., Hariskos, D., Ruhle, U., Menner, R., & Schock, H. (1993). *Interface engineering between CuInSe/sub 2/and ZnO*. Paper presented at the Conference Record of the Twenty Third IEEE Photovoltaic Specialists Conference-1993 (Cat. No. 93CH3283-9).
- Khan, H., Yerramilli, A. S., D'Oliveira, A., Alford, T. L., Boffito, D. C., & Patience, G. S. (2020). Experimental methods in chemical engineering: X-ray diffraction spectroscopy—XRD. *The Canadian journal of chemical engineering*, 98(6), 1255-1266.
- Kim, C., Kim, D. H., Son, Y. S., Kim, H., Bae, J. Y., & Han, Y. S. (2012). Solvothermal synthesis and characterization of a CuInTe₂ absorber for thin-film photovoltaics. *Materials Research Bulletin*, 47(12), 4054-4058.
- Kim, S., Nagai, T., Tampo, H., Ishizuka, S., & Shibata, H. (2020). Large open-circuit voltage boosting of pure sulfide chalcopyrite Cu(In,Ga)S₂ prepared using Cu-deficient metal precursors. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 28(8), 816-822. doi: <https://doi.org/10.1002/pip.3277>.
- Kodigala, S. R. (2010). Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂ and CuIn (Se_{1-x}S_x)₂ Thin Film Solar Cells *Thin films and nanostructures* (Vol. 35, pp. 505-679): Elsevier.
- Kodigala, S. R. (2011). *Cu (In_{1-x}Ga_x) Se₂ Based thin film solar cells*: Academic Press.

- Koschel, W., & Bettini, M. (1975). Zone-centered phonons in $A_{\text{I}}B_{\text{III}}S_2$ chalcopyrites. *physica status solidi (b)*, 72(2), 729-737.
- Kondo, K., Sano, H., Sato, K. (1998). Nozzle diameter effects on CuInSe_2 films grown by ionized cluster beam deposition. *Thin Solid Films*, 326(1-2), 83-87.
- Kreith, F., Norton, P., & Brown, D. (1990). A comparison of CO_2 emissions from fossil and solar power plants in the United States. *Energy*, 15(12), 1181-1198.
- Kriegner, D., Matěj, Z., Kužel, R., & Holý, V. (2015). Powder diffraction in Bragg–Brentano geometry with straight linear detectors. *Journal of applied crystallography*, 48(2), 613-618.
- Krustok, J., Grossberg, M., Jagomägi, A., Danilson, M., & Raudoja, J. (2007). Analysis of the edge emission of highly conductive CuGaTe_2 . *Thin Solid Films*, 515(15), 6192-6195.
- Lakhe, M., & Chaure, N. B. (2014). Characterization of electrochemically deposited CuInTe_2 thin films for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 123, 122-129.
- Landry, C. C., Lockwood, J., & Barron, A. R. (1995). Synthesis of chalcopyrite semiconductors and their solid solutions by microwave irradiation. *Chemistry of materials*, 7(4), 699-706.
- Lange, B. (1930). New photoelectric cell, *Zeit: Phys.*
- Le Pevelen, D. D. (2010). Small molecule X-ray crystallography, theory and workflow.
- Li-Kao, Z. J., Naghavi, N., Erfurth, F., Guillemoles, J. F., Gérard, I., Etcheberry, A., . . . Lincot, D. (2012). Towards ultrathin copper indium gallium diselenide solar cells: proof of concept study by chemical etching and gold back contact engineering. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 20(5), 582-587.
- Liang, X., Zhu, H., Chen, J., Zhou, D., Zhang, C., Guo, Y., . . . Mai, Y. (2016). Substrate temperature optimization for Cu (In, Ga) Se_2 solar cells on flexible stainless steels. *Applied Surface Science*, 368, 464-469.
- Lide, D. R. (2004). *CRC handbook of chemistry and physics* (Vol. 85): CRC press.
- Lincot, D., Guillemoles, J. F., Taunier, S., Guimard, D., Sicx-Kurdi, J., Chaumont, A., . . . Kerrec, O. (2004). Chalcopyrite thin film solar cells by electrodeposition. *Solar Energy*, 77(6), 725-737. doi: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.05.024>
- Liu, J., Zhuang, D.-M., Luan, H.-X., Xie, M., Li, X.-l., & Cao, M.-J. (2012). Study of Cu-In-Ga precursor for Cu (In, Ga) Se_2 thin film prepared by the two-stage process. *Journal of Materials Research*, 27(20), 2639-2643.

- Liu, R., Xi, L., Liu, H., Shi, X., Zhang, W., & Chen, L. (2012). Ternary compound CuInTe₂: a promising thermoelectric material with diamond-like structure. *Chemical Communications*, 48(32), 3818-3820.
- Lomuscio, A., Sood, M., Melchiorre, M., & Siebentritt, S. (2020). Phonon coupling and shallow defects in CuIn S₂. *Physical Review B*, 101(8), 085119.
- Lundberg, O., Edoff, M., & Stolt, L. (2005). The effect of Ga-grading in CIGS thin film solar cells. *Thin Solid Films*, 480, 520-525.
- Luque, A., & Hegedus, S. (2011). *Handbook of photovoltaic science and engineering*: John Wiley & Sons.
- Macedo, P., & Madaleno, M. (2023). Global Temperature and Carbon Dioxide Nexus: Evidence from a Maximum Entropy Approach. *Energies*, 16(1), 277.
- Malmström, J., Schleussner, S., & Stolt, L. (2004). Enhanced back reflectance and quantum efficiency in Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells with a ZrN back reflector. *Applied Physics Letters*, 85(13), 2634-2636.
- Mansfield, L. M., Repins, I. L., Glynn, S., Carducci, M. D., Honecker, D. M., Pankow, J. W., . . . Beall, C. L. (2011). *Sodium-doped molybdenum targets for controllable sodium incorporation in CIGS solar cells*. Paper presented at the 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- Marquardt, J. (2019). *Structure property relations in chalcopyrite based intermediate band solar absorber materials*.
- Marra, W., Eisenberger, P., & Cho, A. (1979). X-ray total-external-reflection-Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface. *Journal of Applied Physics*, 50(11), 6927-6933.
- Marudachalam, M., Birkmire, R., Hichri, H., Schultz, J., Swartzlander, A., & Al-Jassim, M. (1997). Phases, morphology, and diffusion in CuIn_xGa_{1-x}Se₂ thin films. *Journal of Applied Physics*, 82(6), 2896-2905.
- Matson, R., Jamjoum, O., Buonaquisti, A., Russell, P., Kazmerski, L., Sheldon, P., & Ahrenkiel, R. (1984). Metal contacts to CuInSe₂. *Solar Cells*, 11(3), 301-305.
- Matsushita, H., Endo, S. E. S., & Irie, T. I. T. (1992). Raman-scattering properties of I-III-VI₂ group chalcopyrite semiconductors. *Japanese journal of applied physics*, 31(1R), 18.
- McCandless, B. E. (2005). Glancing incidence X-ray diffraction of polycrystalline thin films. *MRS Online Proceedings Library (OPL)*, 865, F4. 1.
- McLeod, S. M., Hages, C. J., Carter, N. J., & Agrawal, R. (2015). Synthesis and characterization of 15% efficient CIGS_{Se} solar cells from nanoparticle inks. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(11), 1550-1556.

- McPhail, D. (2006). Applications of secondary ion mass spectrometry (SIMs) in materials science. *Journal of Materials Science*, 41, 873-903.
- McVeigh, J. C. (2013). *Sun power: an introduction to the applications of solar energy*: Elsevier.
- Merrill, J., & Senft, D. C. (2007). Directions and materials challenges in high-performance photovoltaics. *Jom*, 59(12), 26-30.
- Mesa, F., Calderón, C., & Gordillo, G. (2010). Study of electrical properties of CIGS thin films prepared by multistage processes. *Thin Solid Films*, 518(7), 1764-1766.
- Mickelsen, R., Chen, W. S., Hsiao, Y. R., & Lowe, V. (1984). Polycrystalline thin-film CuInSe₂/CdZnS solar cells. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 31(5), 542-546.
- Migliorato, P., Shay, J. L., & Kasper, H. M. (1975). Electrical properties and luminescence of CuInSe₂. *Journal of Electronic Materials*, 4(2), 209-222. doi: 10.1007/BF02655402.
- Mitchell, K., Eberspacher, C., Ermer, J., & Pier, D. (1988). *Single and tandem junction CuInSe₂/sub 2/cell and module technology*. Paper presented at the Conference Record of the Twentieth IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- Mitchell, K., Pollock, G., & Mason, A. (1988). *7.3% efficient CuInSe₂/sub 2/solar cell*. Paper presented at the Conference Record of the Twentieth IEEE Photovoltaic Specialists Conference.
- Mohammed, A., & Abdullah, A. (2018). *Scanning electron microscopy (SEM): A review*. Paper presented at the Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania.
- Moons, E., Engelhard, T., & Cahen, D. (1993). Ohmic contacts to p-CuInSe₂ crystals. *Journal of Electronic Materials*, 22, 275-280.
- Morales-Acevedo, A. (2010). A simple model of graded band-gap CuInGaSe₂ solar cells. *Energy Procedia*, 2(1), 169-176.
- Moriwaki, K., Nomoto, M., Ishizuka, S., Mukai, A., Sato, K., Kobayashi, H., & Niki, S. (2015). Effects of alkali-metal block layer to enhance Na diffusion into Cu (in, Ga) Se₂ absorber on flexible solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 133, 21-25.
- Mungan, E. S., Wang, X., & Alam, M. A. (2012). Modeling the effects of Na incorporation on CIGS solar cells. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(1), 451-456.
- Muzzillo, C. P., Campbell, C. E., & Anderson, T. J. (2016). Cu–Ga–In thermodynamics: experimental study, modeling, and implications for photovoltaics. *Journal of Materials Science*, 51, 3362-3379.

- Nakada, T. (2005). Microstructural and diffusion properties of CIGS thin film solar cells fabricated using transparent conducting oxide back contacts. *Thin Solid Films*, 480, 419-425.
- Nakada, T., Hirabayashi, Y., Tokado, T., Ohmori, D., & Mise, T. (2004). Novel device structure for Cu (In, Ga) Se₂ thin film solar cells using transparent conducting oxide back and front contacts. *Solar Energy*, 77(6), 739-747.
- Nakada, T., Iga, D., Ohbo, H. O. H., & Kunioka, A. K. A. (1997). Effects of sodium on Cu (In, Ga) Se₂-based thin films and solar cells. *Japanese journal of applied physics*, 36(2R), 732.
- Nakada, T., & Kunioka, A. (1999). Direct evidence of Cd diffusion into Cu (In, Ga) Se 2 thin films during chemical-bath deposition process of CdS films. *Applied Physics Letters*, 74(17), 2444-2446.
- Nakamura, M., Yamaguchi, K., Kimoto, Y., Yasaki, Y., Kato, T., & Sugimoto, H. (2019). Cd-free Cu (In, Ga)(Se, S) 2 thin-film solar cell with record efficiency of 23.35%. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 9(6), 1863-1867.
- Neisser, A. (2002). *Gallium as an isovalent substitution in CuInS₂ absorber layers for photovoltaic applications*.
- Neisser, A., Hengel, I., Klenk, R., Matthes, T. W., Alvarez-Garcia, J., Pérez-Rodríguez, A., . . . Lux-Steiner, M.-C. (2001). Effect of Ga incorporation in sequentially prepared CuInS₂ thin film absorbers. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 67(1-4), 97-104.
- Neumann, H. (1985). Lattice vibrations in AIBIIIC₂VI chalcopyrite compounds. *Helvetica Physica Acta*, 58(2-3), 337-346.
- Neumann, H., Hörig, W., Reccius, E., Sobotta, H., Schumann, B., & Kühn, G. (1979). Growth and optical properties of CuGaTe₂ thin films. *Thin Solid Films*, 61(1), 13-22.
- Newbury, D. E., & Ritchie, N. W. (2013). Elemental mapping of microstructures by scanning electron microscopy-energy dispersive X-ray spectrometry (SEM-EDS): extraordinary advances with the silicon drift detector (SDD). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 28(7), 973-988.
- Niki, S., Contreras, M., Repins, I., Powalla, M., Kushiya, K., Ishizuka, S., & Matsubara, K. (2010). CIGS absorbers and processes. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 18(6), 453-466.
- Ntholeng, N. (2017). *Synthesis and Characterization of Cu-based Telluride Semiconductor Materials for Application in Photovoltaic Cells*. University of the Witwatersrand, Faculty of Science, School of Chemistry.

- Ohrendorf, F., & Haeuseler, H. (1999a). Lattice dynamics of chalcopyrite type compounds. Part I. Vibrational frequencies. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 34(3), 339-349.
- Ohrendorf, F., & Haeuseler, H. (1999b). Lattice dynamics of chalcopyrite type compounds. Part II. Calculations in a short range force field model. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 34(3), 351-362.
- Ohrendorf, F., & Haeuseler, H. (1999c). Lattice dynamics of chalcopyrite type compounds. Part III. Rigid ion model calculations. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 34(3), 363-378.
- Ohrendorf, F., & Haeuseler, H. (2000). Lattice dynamics of chalcopyrite type compounds part IV. Calculations of TO phonon modes in a reduced rigid ion model. *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, 35(5), 569-578.
- Okamoto, H. (2013). In-S (Indium-Sulfur). *Journal of phase equilibria and diffusion*, 34, 149-150.
- Orgassa, K., Schock, H. W., & Werner, J. (2003). Alternative back contact materials for thin film Cu (In, Ga) Se₂ solar cells. *Thin Solid Films*, 431, 387-391.
- Paire, M., Delbos, S., Vidal, J., Naghavi, N., & Guillemoles, J. (2014). Chalcogenide Thin-Film Solar Cells. *Solar Cell Materials: Developing Technologies*, 145-215.
- Pamplin, B., & Feigelson, R. S. (1979). Spray pyrolysis of CuInSe₂ and related ternary semiconducting compounds. *Thin Solid Films*, 60(2), 141-146. doi: [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(79\)90184-6](https://doi.org/10.1016/0040-6090(79)90184-6)
- Pamplin, B. R., Kiyosawa, T., & Masumoto, K. (1979). Ternary chalcopyrite compounds. *Progress in Crystal Growth and Characterization*, 1(4), 331-387.
- Panda, T., & Maity, S. (2023). Fabrication of Crystalline-Silicon Based Solar Cell. *Solar Energy: Advancements and Challenges*, 1.
- Panwar, N. L., Kaushik, S. C., & Kothari, S. (2011). Role of renewable energy sources in environmental protection: A review. *Renewable and sustainable energy reviews*, 15(3), 1513-1524. doi: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.11.037>
- Parisi, A., Pernice, R., Rocca, V., Curcio, L., Stivala, S., Cino, A. C., . . . Miceli, R. (2015). Graded carrier concentration absorber profile for high efficiency CIGS solar cells. *International Journal of Photoenergy*, 2015.
- 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.

- Qazi, A., Hussain, F., Rahim, N. A., Hardaker, G., Alghazzawi, D., Shaban, K., & Haruna, K. (2019). Towards Sustainable Energy: A Systematic Review of Renewable Energy Sources, Technologies, and Public Opinions. *IEEE Access*, 7, 63837-63851. doi: 10.1109/ACCESS.2019.2906402
- Qiu, S., Li, L., Qiu, C., Shih, I., & Champness, C. (1995). Study of CuInSe₂ thin films prepared by electrodeposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 37(3-4), 389-393.
- Ram, M., Bogdanov, D., Aghahosseini, A., Oyewo, S., Gulagi, A., Child, M., . . . Breyer, C. (2017). Global energy system based on 100% renewable energy—power sector. *Lappeenranta University of Technology and Energy Watch Group: Lappeenranta, Finland*.
- Ramanujam, J., Bishop, D. M., Todorov, T. K., Gunawan, O., Rath, J., Nekovei, R., . . . Romeo, A. (2020). Flexible CIGS, CdTe and a-Si:H based thin film solar cells: A review. *Progress in Materials Science*, 110, 100619. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100619>
- Rao, M. V., & Tiller, W. (1972). The system In-Ga: Thermodynamics and computed phase equilibria. *Journal of Materials Science*, 7, 14-18.
- Rau, U., Blank, B., Müller, T. C., & Kirchartz, T. (2017). Efficiency potential of photovoltaic materials and devices unveiled by detailed-balance analysis. *Physical review applied*, 7(4), 044016.
- Rau, U., & Schmidt, M. (2001). Electronic properties of ZnO/CdS/Cu (In, Ga) Se₂ solar cells—aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 141-146.
- Rau, U., Schock, H. W., Archer, M., & Green, M. (2014). Cu (In, Ga) Se₂ and related solar cells. *Clean Electricity from Photovoltaics*, 4, 245-305.
- Reinhard, P., Chirilă, A., Blösch, P., Pianezzi, F., Nishiwaki, S., Buechelers, S., & Tiwari, A. N. (2012). *Review of progress toward 20% efficiency flexible CIGS solar cells and manufacturing issues of solar modules*. Paper presented at the 2012 IEEE 38th Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) PART 2.
- Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., . . . Noufi, R. (2008). 19· 9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81· 2% fill factor. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 16(3), 235-239.
- Reynolds, D., Leies, G., Antes, L., & Marburger, R. (1954). Photovoltaic effect in cadmium sulfide. *Physical Review*, 96(2), 533.
- Rincón, C., Wasim, S., Marín, G., Hernández, E., Delgado, J., & Galibert, J. (2000). Raman spectra of CuInTe₂, CuIn₃Te₅, and CuIn₅Te₈ ternary compounds. *Journal of Applied Physics*, 88(6), 3439-3444.

- Rincón, C., Wasim, S., Marín, G., Hernández, E., & Galibert, J. (2001). Raman spectra of the chalcopyrite compound CuGaTe₂. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62(5), 847-855.
- Rostan, P., Mattheis, J., Bilger, G., Rau, U., & Werner, J. (2005). Formation of transparent and ohmic ZnO: Al/MoSe₂ contacts for bifacial Cu (In, Ga) Se₂ solar cells and tandem structures. *Thin Solid Films*, 480, 67-70.
- Roy, R., Sen, S., & Sen, S. (1992). The formation of intermetallics in Cu/In thin films. *Journal of Materials Research*, 7(6), 1377-1386.
- Rudmann, D., Brémaud, D., Da Cunha, A., Bilger, G., Strohm, A., Kaelin, M., . . . Tiwari, A. (2005). Sodium incorporation strategies for CIGS growth at different temperatures. *Thin Solid Films*, 480, 55-60.
- Rugg, B. C., & Chart, T. G. (1990). A critical assessment of thermodynamic and phase diagram data for the Gallium-Indium system. *Calphad*, 14(2), 115-123.
- S Meshram, A., P Chimankar, O., & D Tembhurkar, Y. (2018). Electrical properties of CuInTe₂ (1-x) S_{2x} thin film by spray pyrolysis. *Advanced Materials Proceedings*, 3(2), 125-128.
- Sakdanuphab, R., Chityuttakan, C., Pankiew, A., Somwang, N., Yoodee, K., & Chatraphorn, S. (2011). Growth characteristics of Cu (In, Ga) Se₂ thin films using 3-stage deposition process with a NaF precursor. *Journal of Crystal Growth*, 319(1), 44-48.
- Salhi, B. (2022). The Photovoltaic Cell Based on CIGS: Principles and Technologies. *Materials*, 15(5), 1908.
- Salomé, P., Fjällström, V., Hultqvist, A., & Edoff, M. (2012). Na doping of CIGS solar cells using low sodium-doped Mo layer. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 3(1), 509-513.
- Salome, P. M., Hultqvist, A., Fjällström, V., Edoff, M., Aitken, B., Zhang, K., . . . Williams, C. K. (2014). Incorporation of Na in Cu (In, Ga) Se $\times 2$ Thin-Film Solar Cells: A Statistical Comparison Between Na From Soda-Lime Glass and From a Precursor Layer of NaF. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6), 1659-1664.
- Scherrer, P. (1918). Bestimmung der Grösse und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. *Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen, mathematisch-physikalische Klasse*, 1918, 98-100.
- Schorr, S., Stephan, C., & Kaufmann, C. A. (2015). Chalcopyrite Thin-Film Solar-Cell Devices. *Neutron Applications in Materials for Energy*, 83-107.
- Schottky, W. (1930). On the origins of photoelectrons in Cu₂O-Cu photocells. *Phys. Z*, 31, 913-925.

- Shafarman, W. N., Klenk, R., & McCandless, B. E. (1996). Device and material characterization of Cu (InGa) Se₂ solar cells with increasing band gap. *Journal of Applied Physics*, 79(9), 7324-7328.
- Shafiee, S., & Topal, E. (2009). When will fossil fuel reserves be diminished? *Energy policy*, 37(1), 181-189.
- Sharma, R., & Chang, Y. (1980). A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. *Metallurgical Transactions B*, 11, 575-583.
- Shay, J. (1975). Experimental studies of energy band structure of chalcopyrite crystals. *Le Journal de Physique Colloques*, 36(C3), C3-109-C103-113.
- Shay, J., Tell, B., Kasper, H., & Schiavone, L. (1972). p– d Hybridization of the Valence Bands of I-III-VI₂ Compounds. *Physical Review B*, 5(12), 5003.
- Shay, J. L., & Wernick, J. H. (2017). *Ternary chalcopyrite semiconductors: growth, electronic properties, and applications: international series of monographs in the science of the solid state* (Vol. 7): Elsevier.
- Shin, Y. M., Shin, D. H., Kim, J. H., & Ahn, B. T. (2011). Effect of Na doping using Na₂S on the structure and photovoltaic properties of CIGS solar cells. *Current Applied Physics*, 11(1), S59-S64.
- Shindo, D., Oikawa, T., Shindo, D., & Oikawa, T. (2002). Energy dispersive x-ray spectroscopy. *Analytical electron microscopy for materials science*, 81-102.
- Shirakata, S., Ogawa, A., Isomura, S., & Kariya, T. (1993). Photoluminescence and Photoreflectance of CuGa (S_{1-x}Se_x)₂ and Cu (Ga_{1-x}In_x)S₂ Alloys. *Japanese journal of applied physics*, 32(S3), 94.
- Shukla, S., Adeleye, D., Sood, M., Ehre, F., Lomuscio, A., Weiss, T. P., . . . Siebentritt, S. (2021). Carrier recombination mechanism and photovoltage deficit in 1.7-eV band gap near-stoichiometric Cu (In, Ga) S₂. *Physical Review Materials*, 5(5), 055403.
- Shukla, S., Sood, M., Adeleye, D., Peedle, S., Kusch, G., Dahliah, D., . . . Oliver, R. (2021). Over 15% efficient wide-band-gap Cu (In, Ga) S₂ solar cell: Suppressing bulk and interface recombination through composition engineering. *Joule*, 5(7), 1816-1831.
- Siebentritt, S., Lomuscio, A., Adeleye, D., Sood, M., & Dwivedi, A. (2022). Sulfide Chalcopyrite Solar Cells—Are They the Same as Selenides with a Wider Bandgap? *physica status solidi (RRL)—Rapid Research Letters*, 16(8), 2200126.
- Simionescu, M. (2023). The renewable and nuclear energy-economic growth nexus in the context of quality of governance. *Progress in Nuclear Energy*, 157, 104590. doi: <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2023.104590>
- Singh, U. P., & Patra, S. P. (2010). Progress in Polycrystalline Thin-Film Cu (In, Ga) Se₂ Solar Cells. *International Journal of Photoenergy*, 2010, 1-19.

- Song, X., Caballero, R., Félix, R., Gerlach, D., Kaufmann, C., Schock, H.-W., Bär, M. (2012). Na incorporation into Cu (In, Ga) Se₂ thin-film solar cell absorbers deposited on polyimide: Impact on the chemical and electronic surface structure. *Journal of Applied Physics*, 111(3), 034903.
- Söderström, W. (2011). Alternative back contact for CIGS solar cells built on sodium-free substrates.
- Speakman, S. A. (2011). Basics of X-ray powder diffraction. *Massachusetts-USA, 2011a*. Disponível em: < [http://prism.mit.edu/xray/Basics% 20of% 20X-Ray% 20Powder% 20Diffraction. pdf](http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20X-Ray%20Powder%20Diffraction.pdf).
- Spies, P., Pollak, M., & Mateu, L. (2015). *Handbook of energy harvesting power supplies and applications*: CRC Press.
- Stutzmann, M., & Csoklich, C. (2023). *The Physics of Renewable Energy*: Springer Nature.
- Sun, J., Nie, Q., Wang, X., Dai, S., Zhang, X., Bureau, B., . . . Ma, H. (2012). Structural investigation of Te-based chalcogenide glasses using Raman spectroscopy. *Infrared Physics & Technology*, 55(4), 316-319. doi: <https://doi.org/10.1016/j.infrared.2012.03.003>
- Svirbely, W. J., & Selis, S. M. (1954). The Gallium–Indium System. *The Journal of Physical Chemistry*, 58(1), 33-35. doi: 10.1021/j150511a008
- Tanino, H., Maeda, T., Fujikake, H., Nakanishi, H., Endo, S., & Irie, T. (1992). Raman spectra of CuInSe₂. *Physical Review B*, 45(23), 13323.
- Tell, B., Shay, J., & Kasper, H. (1972). Room-temperature electrical properties of ten I-III-VI₂ semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 43(5), 2469-2470.
- Terasako, T., Tsuboi, N. T. N., Uchiki, H. U. H., & Iida, S. I. S. (1997). Raman Scattering and Two-Phonon Infrared Transmission Spectra of Cu (Al_xGa_{1-x}) S₂ Crystals. *Japanese journal of applied physics*, 36(3R), 997.
- Theelen, M., Hans, V., Barreau, N., Steijvers, H., Vroon, Z., & Zeman, M. (2015). The impact of alkali elements on the degradation of CIGS solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 23(5), 537-545.
- Thirugnanasambandam, M., Iniyan, S., & Goic, R. (2010). A review of solar thermal technologies. *Renewable and sustainable energy reviews*, 14(1), 312-322.
- Thomere, A., Guillot-Deudon, C., Caldes, M., Bodeux, R., Barreau, N., Jobic, S., & Lafond, A. (2018). Chemical crystallographic investigation on Cu₂S-In₂S₃-Ga₂S₃ ternary system. *Thin Solid Films*, 665, 46-50.

- Tikhomirova, O., Pikunov, M., Marchukova, I., Tochenova, I., & Izotova, I. (1972). An investigation of structural transformation during the solidification of copper-gallium alloys. *Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*, 5(4), 355-358.
- Tikhomirova, O., Pikunov, M., Ruzinov, L., & Marchukova, I. (1972). Interaction of liquid gallium with copper. *Soviet materials science: a transl. of Fiziko-khimicheskaya mekhanika materialov/Academy of Sciences of the Ukrainian SSR*, 5(6), 586-590.
- Tinoco, T., Rincón, C., Quintero, M., & Pérez, G. S. (1991). Phase diagram and optical energy gaps for CuInGa1–ySe2 alloys. *physica status solidi (a)*, 124(2), 427-434.
- Tiwari, A. (2009). Flexible CIGS solar cells on large area polymer foils with in-line deposition methods and application of alternative back contacts-Final report.
- Turcu, M., Pakma, O., & Rau, U. (2002). Interdependence of absorber composition and recombination mechanism in Cu (In, Ga)(Se, S)2 heterojunction solar cells. *Applied Physics Letters*, 80(14), 2598-2600.
- URL-1. <https://data.tuik.gov.tr/Bulten/Index?p=Sera-Gazi-Emisyon-Istatistikleri-1990-2020-45862>, 01.02.2023.
- URL-2. <https://rameznaam.com/2020/05/14/solars-future-is-insanely-cheap-2020/>, Eylül, 2022.
- Vasekar, P. S., & Dhere, N. G. (2009). Effect of sodium addition on Cu-deficient CuIn1–xGa_xS₂ thin film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 93(1), 69-73.
- Vernon-Parry, K. D. (2000). Scanning electron microscopy: an introduction. *III-Vs Review*, 13(4), 40-44.
- Villora, E. (1998). Charakterisierung und Optimierung der Mikrostruktur von CuInS₂-Duennschichten. *Undergraduate Thesis, Technische Universitaet Berlin, Berlin*.
- Wada, T., Kohara, N., Nishiwaki, S., & Negami, T. (2001). Characterization of the Cu (In, Ga) Se₂/Mo interface in CIGS solar cells. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 118-122.
- Wagner, S., Shay, J. L., Migliorato, P., & Kasper, H. M. (1974). CuInSe₂/CdS heterojunction photovoltaic detectors. *Applied Physics Letters*, 25, 434-435.
- Wang, Y.-C., Wu, T.-T., & Chueh, Y.-L. (2019). A critical review on flexible Cu (In, Ga) Se₂ (CIGS) solar cells. *Materials Chemistry and Physics*, 234, 329-344.
- Wang, Z., Li, S., Jin, Z., Li, Z., Liu, Q., & Zhang, K. (2023). Oil and gas pathway to net-zero: Review and outlook. *Energy Strategy Reviews*, 45, 101048. doi: <https://doi.org/10.1016/j.esr.2022.101048>
- Weber, W. H., & Merlin, R. (2000). *Raman scattering in materials science* (Vol. 42): Springer Science & Business Media.

- Wei, S.-H., Zhang, S., & Zunger, A. (1998). Effects of Ga addition to CuInSe₂ on its electronic, structural, and defect properties. *Applied Physics Letters*, 72(24), 3199-3201.
- Werner, J. H., Mattheis, J., & Rau, U. (2005). Efficiency limitations of polycrystalline thin film solar cells: case of Cu (In, Ga) Se₂. *Thin Solid Films*, 480, 399-409.
- Willoughby, A. (2014). *Solar cell materials: developing technologies*: John Wiley & Sons.
- Winnacker, A. (2023). *The Physics Behind Semiconductor Technology*: Springer Nature.
- Wolf, D., & Müller, G. (2000). Kinetics of CIS-formation studied in situ by thin film calorimetry. *Thin Solid Films*, 361, 155-160.
- Wuerz, R., Eicke, A., Kessler, F., & Pianezzi, F. (2014). Influence of iron on the performance of CIGS thin-film solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 130, 107-117.
- Yandjah, L., Bechiri, L., Benabdeslem, M., Benslim, N., Amara, A., Portier, X., . . . Ziani, A. (2018). Photoluminescence of polycrystalline CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Te₂ thin films grown by flash evaporation. *Chinese journal of physics*, 56(3), 904-910.
- Yuan, M., Mitzi, D. B., Liu, W., Kellock, A. J., Chey, S. J., & Deline, V. R. (2010). Optimization of CIGS-based PV device through antimony doping. *Chemistry of materials*, 22(2), 285-287.
- Zavrazhnov, A. Y., Naumov, A., Anorov, P., Goncharov, E., Sidei, V., & Pervov, V. (2006). Tx phase diagram of the In-S system. *Inorganic materials*, 42, 1294-1298.
- Zhang, X., Liu, D., Jiang, W., Xu, W., Deng, P., Deng, J., & Yang, B. (2020). Application of multi-stage vacuum distillation for secondary resource recovery: potential recovery method of cadmium telluride photovoltaic waste. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(4), 6977-6986.
- Zhou, Y. (2015). *Eco-and renewable energy materials*: Springer.

ÖZGEÇMİŞ

İlk, orta ve lise öğrenimini Gaziantep’te tamamladı. 2009-2014 yılları arasında KTÜ Fizik lisans programını bölüm ikincisi olarak bitirdi. 2015-2018 yılları arasında Gazi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans eğitime başladı. 2018 yılında Karadeniz Teknik Üniversitesinde Araştırma Görevlisi olarak atandı ve aynı yılın güz döneminde KTÜ Fen Bilimleri Enstitüsünde doktora programına başladı. 2022 yılı itibari ile Yozgat Bozok Üniversitesi’nde Öğretim görevlisi olan Abdullah KARACA, iyi derece İngilizce bilmekte ve SCI indeksli uluslararası dergilerde 7 adet makalesi bulunmaktadır.

Bu tez çalışmasında “SCI-Expanded” kapsamında taranan dergilerde 1 adet araştırma makalesi yayınlanmıştır. Yayınlanan bu makale;

A1. Karaca, A., Başol, M. B., Olgar M. A., Büyüklimanlı, T., Tomakin, M., Küçükömeroğlu, T. ve Bacaksız, E., 2023. Characterization of Cu(In,Ga)(Te,S)₂ thin films grown on stainless steel foil substrates, Journal of Physics D: Applied Physics.