



**CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ TABANLI FOTOVOLTAİK İNCE
FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU**

HASAN YILDIRIM



T.C.
ULUDAĞ ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ TABANLI FOTOVOLTAİK İNCE FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ ve
KARAKTERİZASYONU**

Hasan YILDIRIM

Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ
(Danışman)

DOKTORA TEZİ
FİZİK ANABİLİM DALI

BURSA – 2017

Her Hakkı Saklıdır

TEZ ONAYI

Hasan YILDIRIM tarafından hazırlanan "CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Tabanlı Fotovoltaik İnce Filmlerinin Üretilmesi ve Karakterizasyonu" adlı tez çalışması aşağıdaki jüri tarafından oy birliği/oy çokluğu ile Uludağ Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Fizik Anabilim Dalı'nda **DOKTORA TEZİ** olarak kabul edilmiştir.

Danışman : Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

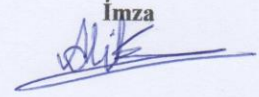
Başkan: Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı

İmza

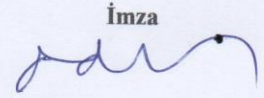

Üye: Doç. Dr. S. Kemal AKAY
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı

İmza

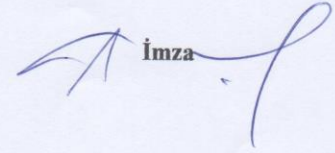

Üye: Doç. Dr. Ali KARA
U.Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Kimya Anabilim Dalı

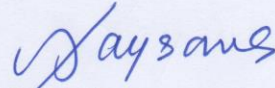
İmza


Üye: Doç. Dr. Kadir ERTÜRK
Namık Kemal Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı

İmza


Üye: Doç. Dr. Ekrem ALMAZ
Muş Alparslan Ü. Fen-Edebiyat Fakültesi
Fizik Anabilim Dalı

İmza




Yukarıdaki sonucu onaylarım.

Prof. Dr. Ali BAYRAM

Enstitü Müdürü

28.12.2017

U.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırladığım bu tez çalışmada;

- tez içindeki bütün bilgi ve belgeleri akademik kurallar çerçevesinde elde ettiğimi,
- görsel, iÇitsel ve yazılı tüm bilgi ve sonuçları bilimsel ahlak kurallarına uygun olarak sunduğumu,
- baÇkalarının eserlerinden yararlanılması durumunda ilgili eserlere bilimsel normlara uygun olarak atıfta bulunduğumu,
- atıfta bulunduğum eserlerin tümünü kaynak olarak gösterdiğimi,
- kullanılan verilerde herhangi bir tahrifat yapmadığımı,
- ve bu tezin herhangi bir bölümünü bu üniversite veya baÇka bir üniversitede baÇka bir tez çalışması olarak sunmadığımı

beyan ederim.

02/02/2017

İmza

Hasan YILDIRIM

ÖZET

Doktora Tezi

CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ TABANLI FOTOVOLTAİK İNCE FİLMLERİNİN ÜRETİLMESİ ve KARAKTERİZASYONU

Hasan YILDIRIM

Uludağ Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
Fizik Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Bakır indiyum galyum diselenid (CuIn_xGa_{1-x}Se₂) ince filmlerinin ardışık elektrodepozisyonu ITO kaplı cam alttaçlar üzerine sulu çözeltilerde potansiyostatik yöntemle gerçekleştirilmiştir. Cu–Ga–S (CGS) and Cu–In–S (CIS) öncü ince filmlerinin ITO alttaçlar üzerine elektrodepozisyon mekanizmaları da dönüşümlü voltammetri yöntemi ile araştırılmıştır. Dönüşümlü voltammetri çalışmaları tekli Cu, Ga, S, In ve Se sistemleri, ikili Cu–S, G–S ve Cu–Ga sistemleri, üçlü Cu–Ga–S ve Cu–In–S sistemleri için yapılmıştır. Cu–Ga–S öncü filmlerinin birlikte depozisyonunda GaCl₃ konsantrasyonunun etkisi detaylı olarak incelenmiştir. En yüksek Ga elemental bileşen oranına sahip CGS öncü filmi 20 mM GaCl₃ içeren çözeltiden depozite edilmiştir. Bu film 1,7 eV enerji bant aralığına ve $2,32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı konsantrasyonuna sahiptir. En uygun depozisyon potansiyelinin belirlenmesi amacıyla Cu–In–S öncü ince filmlerinin birlikte elektrodepozisyonu farklı potansiyellerde gerçekleştirilmiştir. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı x-ışını (EDX) analizleri -0,9 V'ta depozite edilen CIS öncü filminin %15,82 Cu, %41,45 In ve %42,73 S ile en iyi elemental bileşim oranına ve yaklaşık 0,4 µm tanecik boyutları ile düzgün yüzey yapısına sahip olduğunu göstermiştir. Cu/In/Cu/Ga/Cu/Se katmanlı yapıları farklı sıcaklıklarda (250 °C – 550 °C) tavlama sıcaklıklarıdır. Taramalı elektron mikroskobu analizlerinden CIGS ince filmlerin tavlama sıcaklıklarına bağlı olarak farklı yüzey özelliklerine sahip oldukları görülmüştür. EDX analizleri, tavlama sıcaklığı arttıkça CIGS ince filmlerdeki Se elemental bileşen oranının %46,99'dan %14,84'e düştüğünü göstermiştir. XRD analizlerine göre 550 °C'de tavlanan CIGS ince filmin sitokiyometrik CuGa_{0,6}In_{0,4}Se₂ fazına sahip olduğu görülmüştür. CIGS ince filmlerin enerji bant aralıkları 1,41 eV ile 2,19 eV arasında değişim göstermektedir. Depozite edilen CIGS filmleri $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ taşıyıcı konsantrasyonuna sahiptirler. Hall etkisi ölçümleri CGS, CGS ve CIGS filmlerinin p–tipi yarıiletken özelliklere sahip olduklarını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: CIGS, ince film, ardışık elektrodepozisyon, güneş pili
2017, xi + 94 sayfa.

ABSTRACT

Phd Thesis

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ BASED PHOTOVOLTAIC THIN FILMS

Hasan YILDIRIM

Uludağ University
Graduate School of Natural and Applied Sciences
Department of Physics

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Ahmet PEKSÖZ

Sequential electrodeposition of copper indium gallium diselenide ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) thin films on ITO coated glass substrates was carried out by potentiostatic method in aqueous solutions. The electrodeposition mechanism of Cu–Ga–S (CGS) and Cu–In–S (CIS) precursor thin films on ITO substrates has also been investigated using cyclic voltammetry technique. The cyclic voltammetry study was performed in unitary Cu, Ga, S, In and Se systems, binary Cu–S, Ga–S and Cu–Ga systems, ternary Cu–Ga–S and Cu–In–S systems. The effect of Ga concentration on the properties of codeposition of Cu–Ga–S precursor films has been investigated in detail. The CGS precursor film with the biggest Ga concentration has been deposited in the bath containing 20 mM GaCl_3 . This film has an energy band gap of 1.7 eV and a carrier concentration of $2.32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. The codeposition of Cu–In–S precursor thin films was carried out at different potentials to determine the optimal deposition potential. Scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive x-rays (EDX) analysis shows that the CIS precursor film deposited at -0.9 V has the best elemental composition rates of %15.82 Cu, %41.45 In and %42.73 S, and a good morphology with approximately 0.4 μm grain size. The Cu/In/Cu/Ga/Cu/Se stacked layers were annealed at different temperatures (250 °C – 550 °C). From scanning electron microscopy, it was found that CIGS thin films exhibited different surface morphologies depending on annealing temperature. EDX analysis showed that elemental ratio of Se in CIGS films decreased from 46.99 to 14.84 (%), as annealing temperature was increased. XRD analysis showed that the CIGS film annealed at 550° had $\text{CuGa}_{0.6}\text{In}_{0.4}\text{Se}_2$ stoichiometric phase. Energy band gap of the CIGS films vary between 1.41 and 2.19 eV. Deposited CIGS thin films have carrier concentration of $\sim 10^{16} \text{ cm}^{-3}$. Hall-effect measurements showed that CGS, CIS and CIGS films had p-type semiconductor conductivity.

Keywords: CIGS, thin film, sequential electrodeposition, solar cell
2017, xi + 94 pages.

TEŞEKKÜR

Tez çalışması sırasında bilimsel tecrübeleri ile yolumu aydınlatan, her an motivasyonumu yüksek tutan, her türlü problemde desteğini esirgemeyen ve yetiğmemde çok büyük emeği olan değerli danışman hocam Sayın Doç. Dr. Ahmet PEKSÖZ'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Tez çalışmam için OUAP(F)-2013/11 No'lu "Güneş Pili Uygulamaları için CuInSe₂ ve Cu(InGa)Se₂ İnce Filmlerin Üretilmesi ve Karakterizasyonu" konulu araştırma projesi ile destek veren Uludağ Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Birimine teşekkür ederim. Her konuda bana destek olmaya çalışan Sayın Doç. Dr. S. Kemal AKAY'a teşekkür ederim. Çalışma grubu arkadaşlarım Arç. Gör. Yunus Emre FIRAT ve yüksek lisans öğrencileri Gürkan DEĞDAğ ve Hasan BAYRAMOĞLU'na teşekkür ederim.

Bu süreç boyunca maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen, her zaman yanımda olan ve bana inanan sevgili annem Emine YILDIRIM, babam Sezai YILDIRIM ve ağabeyim Uğur YILDIRIM'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

Hasan YILDIRIM
02/02/2017

İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	i
ABSTRACT.....	ii
TEŞEKKÜR.....	iii
SÖZGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ.....	vi
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	ix
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
2. KURAMSAL BİLGİLER.....	6
2.1. Giriş.....	6
2.2. Kristal Yapı.....	6
2.3. Kristallerde Enerji Bant Teorisi.....	8
2.4. Yarıiletkenlerin Temel Özellikleri.....	11
2.4.1. Durum Yoğunluğu.....	15
2.4.2. Termal Denge Taşıyıcı Yoğunlukları.....	15
2.4.3. Foton Soğurulması.....	20
2.5. Cu – Kalkopirit Bileşikleri.....	27
2.6. Alaşımların Elektrodepozisyonu.....	29
2.6.1. Kuramsal Temeller.....	29
2.6.2. Depozisyon.....	32
2.6.3. CIGS'in Elektrodepozisyonu.....	35
2.7. Elektrotlar.....	37
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	41
3.1 Giriş.....	41
3.2 Elektrodepozisyon Sistemi.....	41
3.3. Dönüştürme Voltammetri (CV).....	42
3.4. Çözeltilerin Hazırlanması.....	45
3.5. CGS, CIS ve CIGS Önce Filmlerin Karakterizasyonları.....	46
4. BULGULAR.....	47
4.1. Cu–Ga–S Öncü Yarıiletken Önce Filmleri.....	47
4.1.1. Giriş.....	47
4.1.2. Dönüştürme Voltammetri.....	47
4.1.3. Cu - Ga - S Öncü Yarıiletken Önce Filmlerinin Elektrodepozisyonu.....	54
4.1.4. Yapısal, Elektriksel ve Optik Analizler.....	55
4.2. Cu – In – S Öncü Yarıiletken Önce Filmleri.....	59
4.2.1. Giriş.....	59
4.2.2. Dönüştürme Voltammetri.....	59
4.2.3. Cu - In - S Öncü Yarıiletken Önce Filmlerinin Elektrodepozisyonu.....	61
4.2.4. Yapısal, Elektriksel ve Optik Analizler.....	62
4.3. CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂ Yarıiletken Önce Filmleri.....	67
4.3.1. Giriş.....	67
4.3.2. Dönüştürme Voltammetri.....	67
4.3.3. CuIn _x Ga _{1-x} Se ₂ Yarıiletken Önce Filmlerin Elektrodepozisyonu.....	69

4.3.4. Elektriksel ve Optik Analizler.....	71
4.3.5. Yapısal Analizler.....	73
5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA.....	81
KAYNAKLAR	88
ÖZGEÇMİŞ	94



SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ

Simgeler	Açıklama
a	Örgü sabiti
a_{iyon}	İyon aktiflik
α	Alfa
β	Beta
ΔG	Oluşum potansiyeli
d	Düzlemler arası uzaklık
d_{hkl}	(hkl) düzlemleri arasındaki uzaklık
E	Enerji
E_0	Standart elektrot potansiyeli
E_D	Verici enerji seviyesi
E_A	Alıcı enerji seviyesi
E_C	İletkenlik bandı enerji seviyesi
E_F	Fermi enerjisi
E_i	İlk enerji durumu
E_f	Son enerji durumu
E_V	İletkenlik bandı enerji seviyesi
E_g	Enerji bant aralığı
eV	Elektronvolt
F	Kuvvet
F	Faraday sabiti
$f(E)$	Fermi dağılım fonksiyonu
g_A	Alıcı durum dejenere faktörü
g_D	Verici durum dejenere faktörleri
$g_C(E)$	İletkenlik bandı durum yoğunluğu
$g_V(E)$	Değerlik bandı durum yoğunluğu
γ	Gamma
h	Planck sabiti
\hbar	Planck sabiti
k	Dalga vektörü
K	Kelvin
k	Boltzmann sabiti
kW	Kilowatt
L	Difüzyon uzunluğu
m	Elektron kütlesi
m^*	Etkin kütle
m_n^*	Elektronun etkin kütlesi
m_p	Değerlik etkin kütlesi
μm	Mikrometre
n_0	Elektron yoğunluğu
$n_1 n_2 n_3$	Örgü noktası katsayıları

n_f	Özini son boş durum yoğunluğu
n_i	Saf yarıiletken taşıyıcı yoğunluğu
n_i	İlk durum elektron yoğunluğu
N	Avagadro sayısı
N_C	İletkenlik bandı durum yoğunluğu
N_{V+}	Değerlik bandı durum yoğunluğu
N_A^+	Çyonlaşmış alıcı sayısı
N_D^+	Çyonlaşmış verici sayısı
p	Çizgisel momentum
p_0	Değişik yoğunluğu
P_{if}	İlk durumdan son duruma geçiş olasılığı
R	Evrensel gaz sabiti
π	Pi
ψ	Psi
T	Kelvin cinsinden sıcaklık
τ	Yük taşıyıcı ömrü
$U(r)$	Periyodik potansiyel enerji
V	Volt
W	Watt
$(h k l)$	Miller indisleri

Kısaltmalar

Açıklama

Ag/AgCl	Gümüş/Gümüş Klorür
CBD	Chemical Bath Deposition (Kimyasal Banyo Depozisyonu)
CGS	Bakır Galyum Sülfür
CIGS	Bakır İndiyum Galyum Diselenid
CIS	Bakır İndiyum Sülfür
CV	Cyclic Voltammetry (Dönüşümlü Voltammetri)
ÇE	Çalışma Elektrodu
ED	Elektrodepozisyon
EDX	Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (Enerji Dağılımlı X-Işıını Spektroskopisi)
EIA	U.S. Energy Information Administration (Amerika Enerji Bilgi İdaresi)
EMF	Elektromotor kuvveti
HER	Hidrojen Evrim Reaksiyonu
HCl	Hiroklorik Asit
IR	Kızılaltı
ISE	Institute for Solar Energy (Solar Enerji Enstitüsü)

ITO	İndiyum Kalay Oksit
NIR	Near Infrared (Yakın Kızılaltı)
PV	Fotovoltaik
PVD	Physical Vapor Deposition (Fiziksel Buhar Depozisyonu)
RF	Radyo Frekansı
RE	Referans Elektrot
RTP	Rapid Thermal Processing (Hızlı Tavlama Metodu)
SCE	Doymuş kalomel elektrot
SEM	Scanning Electron Microscope (Taramalı Elektron Mikroskobu)
SHE	Standart Hidrojen Elektrodu
NHE	Normal Hidrojen Elektrodu
UV	Morötesi
VIS	Görünür Işık
XRD	X-Ray Diffractometer (X-Işını Kırınım Ölçer)
YE	Yardımcı Elektrot
ZMO	Magnezyum Katkılı Çinko Oksit
ZnO	Çinko Oksit

ŞEKİLLER DİZİNİ

	Sayfa
Şekil 2.1. Ortorombik örgünün birim hücreleri, (a) basit, (b) hacim merkezli, (c) Cisim merkezli, (d) Yüzey merkezli.....	8
Şekil 2.2. Yalıtılmış atomlar kristal oluşturmak üzere birbirlerine yaklaştığında, enerji seviyelerinin yarılp enerji bantlarını oluşturması	10
Şekil 2.3. Si ve GaAs'ın enerji-bant yapıları. Değerlik bandındaki artı (+) iÇaretleri deÇikler ve iletkenlik bandındaki eksi (-) iÇaretleri elektronları temsil eder	13
Şekil 2.4. Si ve GaAs'ın enerji bant aralıklarının sıcaklıkla deÇiÇimi.....	14
Şekil 2.5. ÇeÇitli sıcaklıklar için Fermi dağılım fonksiyonu	16
Şekil 2.6. Saf Si yarıiletken a) P katkılanması sonucu E_D seviyesini oluÇturan zayıf bağlı elektron b) B katkılanması sonucu E_A seviyesini oluÇturan tamamlanmamıÇ Si – Al bağı.	18
Şekil 2.7. Verici konsantrasyonu $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olan n – tipi Si ve alıcı konsantrasyonu $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olan p – tipi Si için bant yapıları	19
Şekil 2.8. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkende foton soğurulması. Fotonun enerjisi $h\nu = E_f - E_i > E_g$	22
Şekil 2.9 Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende $h\nu < E_f - E_i$ ve $h\nu > E_f - E_i$ enerjili fotonların soğurulması. Enerji ve momentum korunumu her iki durumda da ayrı ayrı fonon soğurulması ve salınımı ile olur	25
Şekil 2.10. 300 K de Si (dolaylı bant aralıklı) ve GaAs (doğrudan bant aralıklı) için foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak soğurma katsayısı.....	25
Şekil 2.11. Kalkopirit kristal yapısı ($a=b=5,78 \text{ Å}$, $c=11,62 \text{ Å}$)	27
Şekil 2.12. Fotovoltaiklerde kullanılan diğer yarıiltkenlerle birlikte kalkopirit bileÇiklerin ıÇık soğurma katsayıları	28
Şekil 2.13. Cu(In,Ga)(S,Se) ₂ sisteminin örgü sabiti a^* 'ya göre enerji bant aralığı E_g deÇiÇimi.	29
Şekil 2.14. AlaÇımların depozisyonu için polarizasyon eğrileri	30
Şekil 2.15. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre	38
Şekil 2.16. Ag/AgCl referans elektrot.....	40
Şekil 3.1. Elektrodepozisyon sisteminin Çematik gösterimi	42
Şekil 3.2. CV uyarma sinyali	43
Şekil 3.3. Tek bir elektronun indirgenmesi-yükseltgenmesi voltammogramı	44
Şekil 4.1. BoÇ çözeltilinin ve G1 çözeltilisinin ITO elektrot üzerine dönüÇümlü voltammogramı	48
Şekil 4.2. BoÇ çözeltilinin ve G2 çözeltilisinin ITO elektrot üzerine dönüÇümlü voltammogramı	49
Şekil 4.3. BoÇ çözeltilinin ve G3 çözeltilisinin ITO elektrot üzerine dönüÇümlü voltammogramı	50
Şekil 4.4. G4 çözeltilisinin ITO elektrot üzerine dönüÇümlü voltammogramı	51
Şekil 4.5. G5 çözeltilisinin ITO elektrot üzerine dönüÇümlü voltammogramı	52
Şekil 4.6. G6 çözeltilisinin ITO elektrot üzerine dönüÇümlü voltammogramı	52
Şekil 4.7. Üçlü Cu – Ga – S sisteminin ITO elektrot üzerine dönüÇümlü voltammogramı.	53

Şekil 4.8. ITO alttağ üzerine CGS öncü filmlerinin kaplanması sırasında 1800 s boyunca kaydedilen zamana bağlı çözelti akımı değişimi	54
Şekil 4.9. ITO alttağlar üzerine CuCl_2 (10 mM) ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20 mM) konsantrasyonlarının sabit tutularak GaCl_3 konsantrasyonunun değiştirildiği altı farklı çözelti ortamında üretilen Cu-Ga-S öncü filmlerinin 10000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri: a) 0 mM GaCl_3 b) 5 mM GaCl_3 c) 10 mM GaCl_3 d) 15 mM GaCl_3 e) 20 mM GaCl_3 f) 25 mM GaCl_3	56
Şekil 4.10. ITO alttağ üzerine depozite edilen Cu-Ga-S öncü ince filmlerinin UV-VIS bölgede ölçülen soğurma spektrumları	57
Şekil 4.11. Altı farklı depozisyon çözeltilerinde üretilen Cu-Ga-S öncü ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimleri	57
Şekil 4.12. Boğ çözelti ve 20 mM InCl_3 ve 200 mM LiCl içeren çözeltinin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı	60
Şekil 4.13. 200 mM LiCl , 10 mM CuCl_2 , 20 mM InCl_3 ve 20 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ içeren çözeltinin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı	61
Şekil 4.14. ITO alttağ üzerine Cu-In-S öncü filmlerinin kaplanması sırasında kaydedilen akım-zaman değişimleri	62
Şekil 4.15. Üki aşamalı elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen Cu-In-S öncü filmlerinin 10000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri: a) film 1 b) film 2 c) film 3	63
Şekil 4.16. ITO alttağ üzerine depozite edilen Cu – In – S öncü ince filmlerinin UV-VIS bölgede ölçülen soğurma spektrumları	64
Şekil 4.17. Film1 öncü ince filmi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi	65
Şekil 4.18. Film2 öncü ince filmi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi	65
Şekil 4.19. Film3 öncü ince filmi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi	66
Şekil 4.20. Boğ çözelti ve 20 mM H_2SeO_3 ve 200 mM LiCl içeren çözeltinin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı	68
Şekil 4.21. Depozite edilen CIGS ince filmlerin katmanlı yapısı	69
Şekil 4.22. ITO alttağ üzerine CIGS öncü filmlerinin kaplanması sırasında kaydedilen akım-zaman değişimleri	70
Şekil 4.23. CIGS ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik spektrumları	72
Şekil 4.24. CIGS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimi	72
Şekil 4.25. ITO alttağlar üzerine depozite edilen ve dört farklı sıcaklıkta tavlanan CIGS ince filmlerin SEM görüntüleri: a,b) 250 °C, c,d) 350 °C, e,f) 450 °C, g,h) 550 °C	74
Şekil 4.26. CIGS yarıiletken ince filmlerin EDX spektrumu	75
Şekil 4.27. CIGS yarıiletken ince filmlerin XRD desenleri	76

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri.....	7
Çizelge 4.1. Tekli Cu, Ga, S ve ikili Cu - Ga, Cu – S, Ga – S sistemlerinin çözelti konsantrasyonları	47
Çizelge 4.2. Cu – Ga - S öncü filmlerin EDX analizleri ile elde edilmiş kimyasal bileşen oranları, film kalınlıkları, enerji bant aralıkları, taşıyıcı konsantrasyonları.....	58
Çizelge 4.3. CIS öncü filmlerinin depozisyon parametreleri.....	61
Çizelge 4.4. Cu – In – S öncü filmlerin EDX analizleri ile elde edilmiş kimyasal bileşen oranları, film kalınlıkları, enerji bant aralıkları, taşıyıcı konsantrasyonları.....	66
Çizelge 4.5. CIGS ince filmlerin katmanlı depozisyon parametreleri	70
Çizelge 4.6. CIGS ince filmlerin bazı fiziksel parametreleri.....	73
Çizelge 4.7. Üretilen CIGS ince filmlerinin EDX analizi ile elde edilen elemental bileşen oranları	75
Çizelge 4.8. 250 °C’de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve l Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.....	77
Çizelge 4.9. 350 °C’de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve l Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.....	78
Çizelge 4.10. 450 °C’de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve l Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.	79
Çizelge 4.11. 550 °C’de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d, düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve l Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.	80

1. GİRİŞ

İnsanoğlu yaşamak için enerjiye ihtiyaç duyar. İnsan vücudunun işlevlerini sürdürebilmesi için ortalama 100 W enerjiye gereksinimi vardır ancak; konforlu bir hayat yaşamması için bu enerjinin ortalama otuz katı kadar enerji harcanması gerekmektedir. Enerji türleri arasında şüphesiz en kullanığlı olanı elektrik enerjisidir. Fosil yakıtlarının (kömür, petrol, doğalgaz) yanması ve nükleer fisyon, elektrik enerjisi üretiminde kullanılan temel süreçlerdir. Fosil yakıtlarının yanması sonucu karbondioksit (CO₂) ve su (H₂O) oluşur. Su, dünya için bir sorun teşkil etmez ancak CO₂ için aynı şey söylenemez. Sanayi devriminden sonra atmosferdeki CO₂ oranı daha önce eği görülmemiğ bir şekilde artmaya başlamığtır. İklim değiğiklikleri, küresel ısınma, deniz seviyesindeki yükselme, doğa afetlerin daha sık ve şiddetli olması birçok bilim adamı tarafından bu duruma bağlanmığtır. Nükleer santraller CO₂ salınımı yapmazlar, fakat doğa olarak yine de tehlikelidirler. Yüzyıllar boyu kontrol altında tutulması gereken yüksek derecede radyoaktif olan atıkların depolanması ve nükleer bomba yapılma olasılığı dünya çapında çözülememiğ bir sorun olmaya devam etmektedir. Ayrıca fosil yakıtları sonlu enerji kaynaklarıdır. Böylece XXI. yüzyılın bağlarında, insan ırkının Dünya üzerindeki geleceğinin garanti altına alınması için alternatif yenilenebilir enerji kaynakları arayışı artmığ ve bu alandaki araştırmalar ivme kazanmığtır. Yenilenebilir enerji kaynaklarının en önemli iki özelliği, sürdürülebilir olmaları ve temiz enerji sağlamalarıdır.

Fotovoltaik (PV) enerji, hidroelektrik enerjisi, rüzgâr enerjisi, jeotermal enerji, biokütle enerjisi ve hidrojen enerjisi yenilenebilir enerji kaynakları arasında en çok ilgi görenleridir. EIA'nın (U.S. Energy Information Administration) yaptığı araştırmalara göre 2012 yılında yenilenebilir enerji kaynaklarından elde edilen elektrik enerjisi dünya elektrik enerjisi üretiminin % 22'si iken, 2040 yılına gelindiğinde bu oranın % 29'a kadar çıkacağı düğünölmektedir. Ayrıca PV'den elde edilen elektrik enerjisinin 2012-2040 yılları arasında yıllık ortalama % 8,3'lük büyüme hızı ile yenilenebilir enerji kaynakları arasında öne çıkacağı öngörülmektedir (Anonim 2016a).

Güneş ışıĝı elektromanyetik spektrumun morötesi (UV), görünür ışık (VIS) ve kızılaltı (IR) bölgelerini kapsayan elektromanyetik radyasyondan oluşur. Dünya yüzeyine ulaşmadan önce atmosferde çeşitli soğurulmalara maruz kalır ve yüzeye metrekare başına yaklaşık 1 kW enerji aktarır. Ne yazık ki insanolu bu enerjiyi henüz verimli bir şekilde kullanamamıştır. Geleneksel olarak güneş enerjisinden iki farklı şekilde yararlanılmaktadır: Birincisi daha çok IR radyasyonu soğurularak ısı enerjisinin elde edildiğı güneş termal teknolojisi, ikincisi ise morötesi ve görünür ışığın soğurulmasıyla elektrik enerjisinin elde edildiğı PV teknolojisidir.

PV'ler, bu güne kadar geliştirilmiş onca yenilenebilir enerji teknolojileri çeşitleri arasında kaynağı en bol olanıdır. Nitekim güneşten dünyaya bir saatte gelen enerji, insan ırkının senelik toplam enerji ihtiyacına eşittir. Gelecekte, PV'lerin küresel ısınma ve iklim değışikliği problemlerine, herhangi bir CO₂ veya çevreyi kirleten başka bir atığı olmadığından, tek çare olduğu düşünölmektedir. Dahası, fosil yakıtları sonlu ve çevreye zararlı olduğundan, gelecek yüzyıl ve sonrasında güneş enerjisinin insanlığa hizmet eden temel enerji kaynağı olacağı öngörülmektedir. Ayrıca PV'lerin kurulumu ve kullanımı çok kolaydır ve aynı zamanda minimum bakımla ömürleri de oldukça uzundur.

PV'ler aynı zamanda güneş pilleri olarak da anılırlar. Güneş pilleri PV etki mekanizmasını kullanarak güneş enerjisini direk olarak elektrik enerjisine dönüştürürler. Güneş gözeleri verimli soğurma için tasarlanmış, güneş enerjisini elektrik enerjisine dönüştüren yarıiletken yapılardır. Yarıiletkenler ışığı soğurma ve soğurulan fotonlardan elde edilen enerjinin belirli bir kısmını akım taşıyıcıları olan elektronlara (e) ve deçiklere (h) iletme yeteneğine sahiptirler. Bir yarıiletken, yük taşıyıcılarını ayrıştırır ve kontak elektrotlarda toplar ve böylece kontaklar bir elektriksel yüke bağlandığında devrede elektrik akımı oluşur.

Üretim teknolojisine ve materyal yapısına bağlı olarak yarıiletken güneş pilleri genel olarak silisyum (Si) tabanlı güneş pilleri ve ince film güneş pilleri olmak üzere iki başlık altında toplanabilir. Ticari olarak Si tabanlı güneş pilleri, soğurucu katmanları tek kristalli (single crystal), polikristal (polycrystalline) ve amorf-Si (a-Si) olacak şekilde üretilmektedirler.

Galyum arsenit (GaAs), bakır indiyum galyum selenid ($\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$) ve kadmiyum tellür (CdTe) ise ince filmlerde kullanılan temel yarıiletken materyallerdir. Hücre boyutlarında üretilmiş yarıiletken güneş pillerinin en yüksek enerji dönüştürme verimlilikleri tek kristalli Si güneş hücreleri için % 25,6 (Masuko ve ark. 2014), polikristal Si güneş gözeleri için % 20,8 (Deng ve ark. 2016), a-Si güneş gözeleri için % 13,6 (Hitoshi ve ark. 2014), GaAs güneş gözeleri için % 27,6 (Kayes ve ark. 2011), $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ (CIGS) güneş gözeleri için % 21,7 (Jackson ve ark. 2014), CdTe güneş hücreleri için % 22,1'dir (<http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=956479>, 2016).

Fraunhofer ISE'nin (Fraunhofer Institute for Solar Energy) yaptığı araştırmalara göre 2015 dünya çapında güneş pilleri kullanılarak üretilen toplam elektrik enerjisinin % 93'ü Si tabanlı güneş pillerinden, % 7'si ise ince filmlerden, ince filmlerden elde edilmiş bu % 7'lik enerji diliminin de % 2'si de CIGS tabanlı güneş pillerinden elde edilmiştir. Ayrıca CIGS güneş pillerinden elde edilen elektrik enerjisinin son 10 yılda gittikçe arttığı da rapor edilmiştir (Anonim 2016c). Enerji dönüşüm verimleri birbirlerine oldukça yakın olduğu halde Si tabanlı güneş pilleri halen pazarın büyük bir kısmını elinde tutmaktadır.

İnce film güneş pillerinde ışığın tamamen soğurulması için yaklaşık 1 μm kalınlık yeterli iken, ince film olarak üretilen a-Si güneş pillerinde dahi kalınlığın minimum 30-40 μm olması gerekmektedir. Ayrıca ince film güneş hücrelerinde difüzyon uzunluğu (L) kristal Si güneş hücrelerinden iki kat daha küçüktür ve bu sayede foton soğurulmasıyla oluşan yük taşıyıcı ömürleri (τ) dört kat daha kısadır (Kosyachenko 2011). Güneş pilinde kullanılan yarıiletkenin kalınlığının en az L kadar olması gerektiği göz önünde bulundurulduğunda ince film güneş pillerinin neden „ince“ üretilebilmeleri daha açık anlaşılabilir. İnce film güneş pillerinin üretiminde geleneksel kristal Si güneş pilleri gibi yüksek maliyetli saflaştırılmış alttağ (wafer) materyallere ihtiyaç yoktur. Si temelli güneş pilleri hücresel boyutlarda üretildikten sonra modül haline getirilebilmeleri için ek işlemler gerekirken, ince filmler direk olarak modül halinde üretilebilirler. Ayrıca fabrikasyon sürecinde ince film güneş pilleri için gerekli ham madde Si, CIGS güneş pillerine kıyasla çok daha azdır ve kullanılan alttağlar düşük maliyetli cam, esnek metal ya da polimerden oluşabilir. İnce

film güneş pilleri materyal maliyetinin düşük olması, kirliliğin ve kristal kusurlarının az olması ve seri üretimde sağladığı kolaylıklar açısından bakıldığında çok caziptir (Saji ve ark. 2011). Önce film teknolojisi güneş pillerini çatı kiremitleri, güneş padavraları, bina cepheleri vb. gibi kullanımına daha uygun hale getirmektedir. Önümüzdeki yıllarda ince film güneş pilleri pazarının önemli ölçüde büyümesi beklenmektedir (Grätzel 2007).

Önce film güneş pilleri yarıiletken soğurucu materyalleri arasında $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ bir adım öne çıkmaktadır. Hücresel bazda üretilen $CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ ince film güneş pillerinin enerji dönüşüm verimi kristal Si güneş pillerine yaklaşmıştır. Ayrıca GaAs ve CdTe ince filmlerindeki gibi zehirli madde içermez (As ve Cd). En yüksek ışık soğurma katsayısı ($1 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ile diğer ince film güneş pillerine göre daha avantajlıdır. CIGS tabanlı pillerin güneş radyasyonuna karşı oldukça dayanıklı olduğu kanıtlanmıştır. Bu pillerle ilgili tek sorun, çok yaygın olmayan element kaynaklarının bulunabilme zorluğudur. Bu alanda verimi maksimum teorik değere (~% 30) ulaşmak ve aynı zamanda daha ucuz kaplama stratejileri geliştirmek amacıyla birçok araştırma halen devam etmektedir (Saji ve ark. 2011).

$CuIn_xGa_{1-x}Se_2$ materyallerinin üretiminde birçok farklı teknik kullanılmıştır. Geleneksel yarıiletken üretme tekniği olan eriyik büyütme tekniği (melt-growth) CIGS materyalinin yapısal, optik ve elektronik yapısının incelenmesinde kullanılmıştır (Champness ve ark. 2003, Neumann ve ark. 1986). Anlık buharlaştırma (flash evaporation) (Ahmed ve ark. 1998), vakum buharlaştırma (vacuum evaporation) (Lundberg ve ark. 2003, Negami ve ark. 2002), elektrokimyasal depozisyon (ED) (Lincot ve ark. 2004, Dhanwate ve Chaure 2013, Li ve ark. 2007, Kampmann ve ark. 2000, Calixto ve ark. 1999) ve spreysel piroliz (spray pyrolysis) (Shirakata ve ark. 1999) yöntemleri de CIGS materyalinin üretiminde kullanılmışlardır. En yaygın olarak kullanılan yöntem ise Cu, In ve Ga katmanları kaplandıktan sonra yapıya selenizasyon (selenization) adımıyla Se katkılanması tekniğidir. Bazı gruplar da CIGS yapısına kükürt (S) katkılayarak materyalin enerji bant aralığını optimum düzeye getirerek performansını artırılması üzerine çalışmalar yapmışlardır (Kawakita ve ark. 2002).

CIGS yarıiletken ince filmleri üretme yöntemleri arasında ED birçok yönden çok avantajlıdır. Üretim sistemi ve materyal maliyetinin düşük olması, büyük ölçekli filmlerin kaplanabilmesi, yüksek biriktirme hızı, hammaddelerin verimli kullanılması, oda sıcaklığında uygulanabilmesi gibi özellikleri sayesinde ED tekniği CIGS ince filmlerin fabrikasyonunda maliyetin düşürülmesi açısından oldukça önemlidir (Saji ve ark 2011).

Bu çalışmanın amacı, CIGS ince filmlerin sulu çözeltilerde ED tekniğiyle üretiminde yeni bir yöntem geliştirerek bu materyallerin düşük maliyetli ve kolay üretimine katkıda bulunmaktır.

2. KURAMSAL BİLGİLER

2.1. Giriş

Güneş pillerini kontrol eden fiziksel özellikler kristal yapıyı belirleyen örgü simetrisine ve periyodikliğine dayanır. Bağ kuvvetleri ve atomik boyutlar denge durumunda kristaldeki atomların dizilişlerini ve yarıiletkenlerin kendilerine has özelliklerini belirler. Bu kısımda kristallere özgü bazı parametreler ve yarıiletkenlerle ilgili temel bilgiler verilecektir. Ayrıca ED tekniğinin teorisi ve CIGS yarıiletken materyalinin bazı fiziksel özellikleri üzerine temel bilgiler verilmiştir.

2.2. Kristal Yapı

Bir yarıiletkenin kristal yapısını onun en küçük üç boyutlu yapıtaşı olan “*birim hücre*” belirler. Birim hücrelerin üç boyutlu uzayda tekrar edilmesiyle ideal kristal yapı oluşur. Birim hücre içinde tek bir atom varsa “*ilkel birim hücre*” olarak, daha fazla atom bulunursa “*ilkel olmayan birim hücre*” ya da bileşik kristal olarak adlandırılır. Moleküler kristallerde bu sayı çok daha fazla olabilir ve kristali oluşturan da genelde birkaç moleküldür.

Birim hücrenin belirlenebilmesi için üç boyutlu bir “*örgü noktası*” tanımlanması gereklidir. Bu “sanal” örgüye, kristal örgüyü elde etmek amacıyla bir, iki ya da daha fazla atom özel bir düzenleme ile eklenir (Alexander 1974, Buerger 1956). Bir örgü noktası onu işaret eden örgü vektörünün katsayılarıyla belirlenir:

(2.1)

Bir örgü noktası, geleneksel olarak bu üç katsayı parantez içine alınmadan verilir:

(2.2)

Bir örgünün yönü, o yönü iÇaret eden bir doğru ile tanımlanır. Bu doğru paralel olarak kaydırılırsa orijinden geçer ve bu doğru üzerindeki en yakın örgü noktası Denklem (2.2)“deki katsayılarla tanımlanır. Yönü belirtmek için bu katsayılar köÇeli parantez içine alınır:

$$[\quad] \quad (2.3)$$

Örgü düzlemleri ise *Miller indisleri* ile açıklanır. Bu indisler, düzlemin üç ekseninde kesiÇtiği n_1 , n_2 ve n_3 katsayılarının tersleri alındıktan sonra uygun katsayı ile çarpılıp tamsayılaraya çevrilmesiyle elde edilir. Örneğin c vektörüne paralel bir düzlem x -eksenini $2a$ “da y -eksenini ise $4b$ “de kesiyorsa, katsayıların tersleri alındığında $1/2$, $1/4$ ve $1/\infty$ elde edilir. Her bir kesri dört ile çarpılırsa $(2 \ 1 \ 0)$ miller indisleri elde edilir. Miller indislerinin genel formu $(h \ k \ l)$ olarak verilir.

Çizelge 2.1. Kristal sistemleri (Böer 2013)

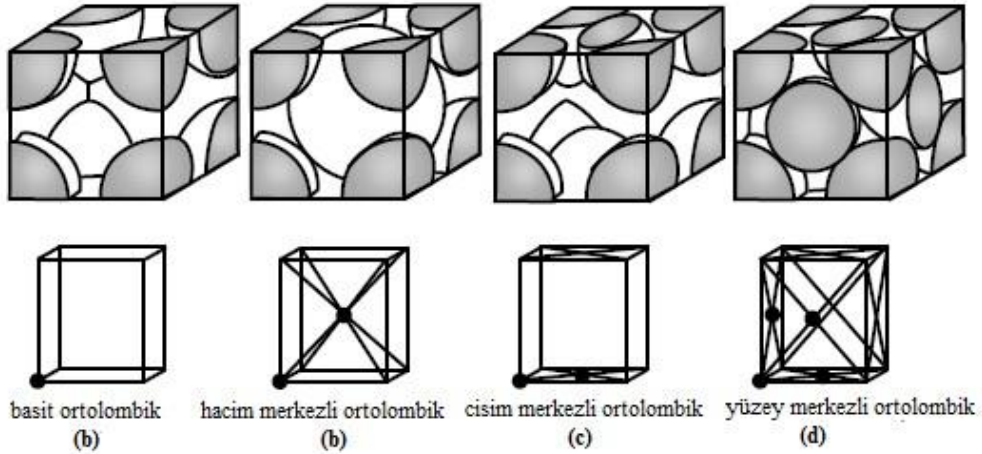
Kristal Sistemleri	Örgü Vektör İlişkisi	Örgü Açısı İlişkisi
Triklinik		
Monoklinik		
Ortorombik		
Tetragonal		
Trigonal		
Altıgen		
Kübik		

Miller indisleri notasyonu bir *ters örgü* tasviridir ve kristal düzlemleri arasındaki mesafe bilindiğinde girişim olayını açıklamada kolaylık sağlar. Bir kübik sistemdeki $\{h k l\}$ düzlemleri arasındaki mesafe

$$\frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.4)$$

ile verilir. Burada a örgü sabitidir.

Bütün kristaller örgü vektörlerinin bağıl uzunluklarına ve aralarındaki açığa göre yedi kristal sistem altında incelenebilir. Bu kristal sistemleri Çizelge 2.1''de gösterilmiştir. Ortorombik kristal sistemin birim hücreleri şekil 2.1''de gösterilmiştir.



Şekil 2.1. Ortorombik örgünün birim hücreleri, (a) basit, (b) hacim merkezli, (c) Cisim merkezli, (d) Yüzey merkezli (Böer 2013''den değiştirilerek alınmıştır)

2.3. Kristallerde Enerji Bant Teorisi

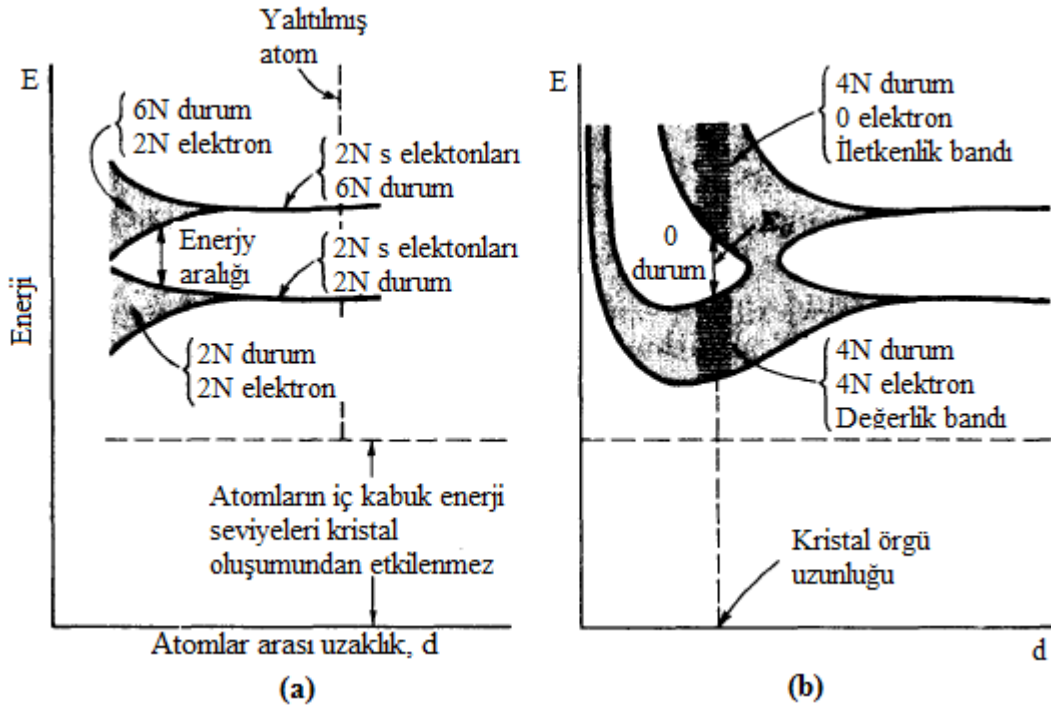
Bir kristal, üç boyutlu uzayda atomların veya moleküllerin (aslında iyonların) belirli bir düzende dizilerek oluşturduğu yapının düzenli tekrarı sonucu oluşur. Tek bir serbest atomun (gazlardaki gibi diğer atomlardan herhangi bir etki görmeyecek kadar uzak olan)

elektronik enerji seviyeleri kristal yapı içindeki bir atomun enerji seviyeleri ile örtülmez. Bunun sebebi kristal yapıyı karakterize eden potansiyelin bir periyodik fonksiyon olmasındandır. Bu periyodik potansiyelin uzayın herhangi bir noktasındaki değeri her bir atomun bireysel katkısı sonucu belirlenir. Atomlar kristalleri oluştururken, bir atomun iç kabuk elektronlarının enerji seviyelerinin komşu atomlardan hissedilir ölçüde etkilenmediği bulunmuştur. Öte taraftan dış kabuk elektronlarının enerji seviyeleri oldukça farklıdır, çünkü bu elektronlar birden fazla atom tarafından paylaşılır. Dış kabuk elektronlarının yeni enerji seviyeleri kuantum mekaniği yasaları kullanılarak belirlenebilir. Atomların dış kabuk elektronlarının çiftlenmesi sonucu birbirlerine çok yakın enerji seviyelerinden meydana gelen bir bant oluşur (şekil 2.2).

N tane atomdan oluşmuş bir kristal yapı ve bu yapının atomlarının yerleri değiştirilse dahi kristal örgü yapısının değişmediği ve her bir atomun da son yörüngelerinde dört elektronu olduğu varsayalım. Eğer atomlar birbirlerinden, aralarındaki etkileşime ihmal edilebilecek kadar uzakta iseler, enerji seviyeleri yalıtılmış atomunki ile uyumluluk gösterir. Atomların son kabuğunda iki s elektronu ve iki p elektronu bulunsun. Böylece, iç yörüngelerdeki seviyelerin değişmediği düşünülürken, aynı enerjili 2N tane s mümkün kuantum durumu 2N tane elektron tarafından doldurulmuştur (şekil 2.2.a). P yörüngesinde olası altı kuantum durumu olduğu halde, birbirlerinden oldukça uzak atomlardan oluşan bu kristal yapının 6N mümkün p kuantum durumlarından aynı enerjili ilk üçü elektronlar tarafından doldurulur.

şimdi atomlar arasındaki mesafenin gittikçe daraldığı durum göz önüne alınırsa (şekil 2.2.a'da sağdan sola gidildiğinde), atomlar üzerine etraftaki komşu atomlardan kaynaklanan bir elektriksel kuvvet etki eder. Atomlar arasındaki bu etkileşime sebebiyle atomik dalga fonksiyonları üstüste biner ve kristal, Pauli dışarlama ilkesine uyan bir elektronik sistem haline gelir. Bu sayede enerji seviyesi 2N dejenere kuantum durumunu kapsayacak şekilde genişler. Seviyeler arasındaki fark çok küçüktür, ancak N çok büyük olduğundan ($\sim 10^{23} \text{ cm}^{-3}$), eğer atomlar birbirlerine yeteri kadar yaklaşır, minimum ve maksimum enerji seviyesi arasındaki fark bir elektron volt (eV) olabilir. Bu çok sayıda ayrık ve birbirine yakın enerji seviyeleri (şekil 2.2.a'nın sol-alt tarafındaki gölgeli alan) gibi enerji bandı

halini alır. Bu banttaki $2N$ kuantum durumu $2N$ elektron tarafından doldurulmuştur. Benzer olarak şekil 2.2.a'nın sol-üst tarafındaki gölgeli alanla gösterilen enerji bandının $6N$ kuantum durumu yalnızca $2N$ tane elektron tarafından doldurulmuştur. Atomlar arası mesafe daha da azaldığında iki bant arasında bir yasak enerji aralığı (energy band gap) oluşur ve bu aralık mesafe azalmaya devam ettikçe daralır (şekil 2.2.a). Yeteri kadar küçük mesafeler için bu bantlar üst üste biner (şekil 2.2.b). Bu koşullar altında üst $6N$ kuantum durumları alt $2N$ kuantum durumları ile birleşip toplamda $8N$ seviye oluşturur ve bu seviyelerin yarısı $2N + 2N = 4N$ elektron tarafından doldurulur. Bunun gibi bir yerleşimde her bir atom dört elektronunu banda verir ve bu elektronlar artık yalıtılmış atomun s ve p yörüngelerine ait olarak düşünülemezler; bütün olarak kristale aittirler. Her bir atom kristale dört elektronunu verir ve bu elektronların iğgal ettiği bant da "valans bandı" (değerlik bandı) olarak bilinir.



Şekil 2.2. Yalıtılmış atomlar kristal oluşturmak üzere birbirlerine yaklaştığında, enerji seviyelerinin yarıp enerji bantlarını oluşturması (Millman ve Halkinas 1972'den değiştirilerek alınmıştır)

Eğer atomlar arası mesafe bantların üst üste bindiği uzaklıktan daha da aşağı düşerse atomlar arasındaki etkileşim de artacaktır. Böylece enerji bant yapıları atomların uzayda birbirlerine karşı yönelimlerine ve atomların elektriksel özelliklerini belirleyen atom numaralarına bağlı olur. Bu şartlar altında Schrödinger dalga denkleminin çözümü karmaşıklaştığı için şu ana kadar yalnızca birkaç kristal için yaklaşık çözümler yapılabilmektedir. Bu çözümler bizi şekil 2.2.b'deki gibi bir enerji bant diyagramına götürür. Kristal-örgü mesafesinde (dik kesikli çizgi) $4N$ tane elektronla doldurulmuş değerlik bandı ve $4N$ boş kuantum durumu bulunan “iletkenlik bandı” ve bu iki bandı birbirinden ayıran yasaklı bir bant (izinli olmayan enerji durumları) bulunur. Bu yasaklı enerji seviyelerinden oluşmuş bant E_g olarak adlandırılmıştır.

2.4. Yarıiletkenlerin Temel Özellikleri

Kristal yapıya sahip bir katının bant yapısı, yani enerji – momentum ($E - \mathbf{k}$) ilişkisi, tek-elektron problemine benzer şekilde Schrödinger denkleminin çözümü ile elde edilir. Bant yapısının en temel ve en önemli teoremlerinden biri olan Bloch Teoremi, periyodik bir örgüdeki potansiyeli de periyodikse, Schrödinger denklemi

$$\nabla^2 \psi + U(\mathbf{r})\psi = E\psi \quad (2.5)$$

biçiminde verilir. Burada m elektron kütlesi, Planck sabiti, E elektronun enerjisi, $U(\mathbf{r})$ yarıiletkenin içindeki periyodik potansiyel enerjidir. Denklem (2.5)'in çözümleri Bloch fonksiyonunun bir formudur:

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_b(\mathbf{r}, \mathbf{k}) \quad (2.6)$$

Burada b bant katsayısıdır. $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ ve $U_b(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ düz örgüde \mathbf{R} boyunca periyodiktirler.

[]

(2.7)

$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{k})$ 'ya eĞittir ve $\mathbf{k} \cdot \mathbf{R} = 2\pi$ 'nin tam katlarıdır. ğekil 2.3'te Si ve GaAs'in enerji-bant yapıları gösterilmektedir. Herhangi bir yarıiletkende izinli durumların var olmadığı bir yasak enerji bölgesi olduğuna dikkat edilmelidir. Enerji bölgeleri ya da enerji bantları bu enerji boĞluğunun altında ve üstünde izinlidir. Üsteki bantlar iletkenlik bandı olarak, alttaki bantlar ise değerlik bandı olarak isimlendirilmiştir. Değerlik bandının en yüksek enerji değeri ile iletkenlik bandının en düşük enerji değeri arasındaki fark E_g olarak isimlendirilir ve yarıiletken fiziğinde en önemli parametredir. Bu ğekilde iletkenlik bandının alt sınırı E_C olarak, değerlik bandının üst sınırı ise E_V olarak tayin edilmiştir. Geleneksel olarak elektron enerjisi yukarı doğru ölçüldüğünde pozitif ve deĞik enerjisi aĞağı doğru ölçüldüğünde pozitifdir.

GaAs'in değerlik bandı (ğekil 2.3.b) Schrödinger denkleminde spin ihmal edilmiş ise dört alt-banttandır. Eğer spin hesaba katılırsa her bant çiftlenir. Bu dört bandın üçü $\mathbf{k} = 0$ da dejeneredir (Γ noktası) ve bandın üst kenarında oluşur. Dördüncü bant ise dipte oluşur (Ğekilde gösterilmemektedir). Ayrıca, spin-orbit etkileşmesi bandın $\mathbf{k} = 0$ 'da bölünmesine sebep olur. Bant kenarlarının yakınında, örneğin E_C 'nin minimumu ve E_V 'nin maksimumu için, $E - k$ ilişkisi aĞağıdaki ikinci dereceden denklem ile verilir.

—

(2.8)

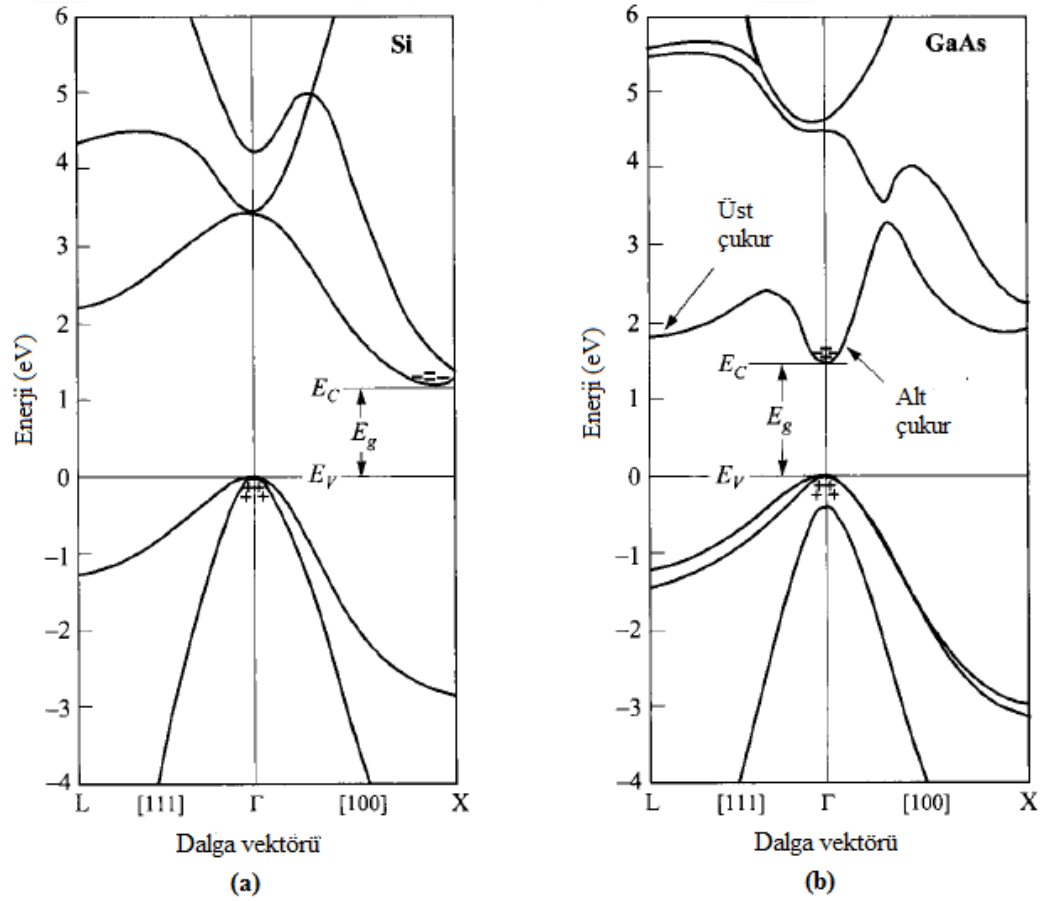
Burada m^* etkin küttedir. Elektronlar için m_n^* ve deĞikler için ise m_p^* ile gösterilmektedir. ğekil 2.3'te gösterildiğı gibi verilen bir yöndeki üst iki değerlik bandı iki farklı eğri ile gösterilebilir: ağır – deĞik bandı (k – ekseninde daha küçük $\partial^2 E / \partial k^2$ 'ye sahip olan geniĞ bant) ve hafif – deĞik bandı (k – ekseninde daha büyük $\partial^2 E / \partial k^2$ 'ye sahip olan dar bant). Etkin kütle m_{ij}^* bir tensördür ve bileşenleri aĞağıdaki denklemle verilmektedir.

(2.9)

Taşıyıcı hareketleri grup hızı (\mathbf{v}_g) ve momentum (\mathbf{p}) ile karakterize edilir.

(2.10)

(2.11)

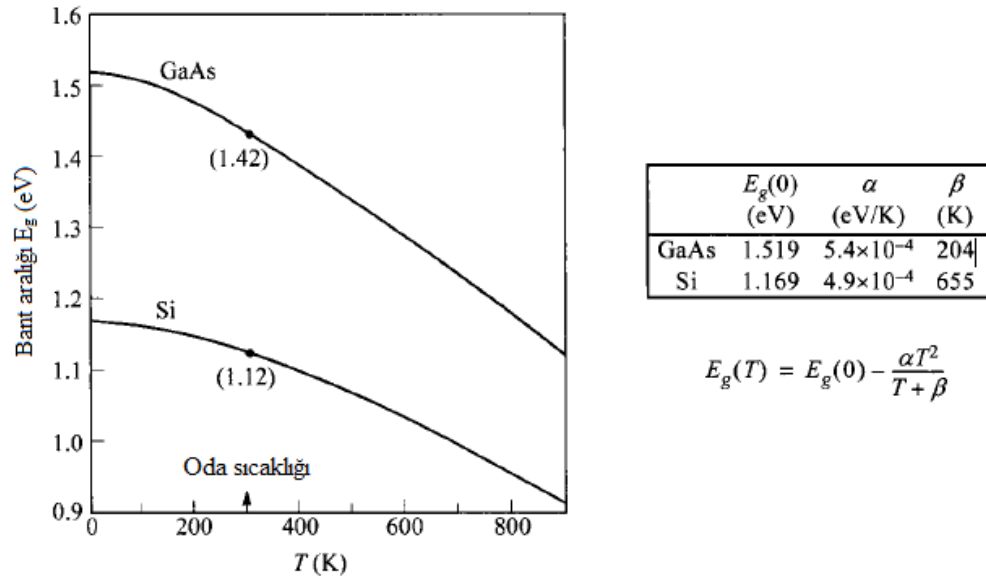


Şekil 2.3. Si ve GaAs'ın enerji-bant yapıları. Değerlik bandındaki artı (+) işaretleri deşikleri ve iletkenlik bandındaki eksi (-) işaretleri elektronları temsil eder (Sze ve Kwok 2007'den değiştirilerek alınmıştır)

İletkenlik bandı birkaç alt-banttandır (Şekil 2.3). İletkenlik bandının alt sınırı $k = 0$ (Γ)'da ya da farklı k - eksenleri boyunca ortaya çıkabilir. Yalnızca simetrisinin göz önüne

alınması iletkenlik bandının alt sınırını belirlemede yetersiz kalır. Deneysel sonuçlara göre alt sınır Si'de [100] eksenini (Δ) ve GaAs'de ise $\mathbf{k} = 0$ 'da (Γ) ortaya çıkmaktadır. Değerlik bandı maksimumunun Γ 'da olduğu varsayıldığında, iletkenlik bandı minimumunun \mathbf{k} uzayında aynı hizada olup olmaması yasak enerji bant aralığını belirler. Bu GaAs için doğrudan bant aralığı ve Si için dolaylı bant aralığı olarak isimlendirilir. Taçırıcı geçişleri göz önüne alındığında, bu minimum yasak enerji bant aralığı arasındaki geçişlerde dolaylı bant aralığı için momentum korunurken dolaylı bant aralığı için değişkendir.

Oda sıcaklığında ve normal atmosfer basıncı altında yasak enerji bant aralığı değerleri Si için 1,12 eV ve GaAs için 1,42 eV'dir. Bu değerler yüksek saflıktaki malzemelere aittir. Yüksek katkılanmış malzemelerde yasak bant aralığı küçülür. Çoğu yarıiletken için deneysel sonuçlar bize yasak enerji aralığının sıcaklık arttıkça azaldığını göstermiştir. Şekil 2.4'te Si ve GaAs için enerji bant aralıklarının sıcaklığın bir fonksiyonu olarak değişimini göstermektedir. Yasak bant aralığı 0 K'de Si için 1,17 eV ve GaAs için 1,52 eV'a kadar artmaktadır.



Şekil 2.4. Si ve GaAs'ın enerji bant aralıklarının sıcaklıkla değişimi (Sze ve Kwok 2007'den değiştirilerek alınmıştır)

2.4.1. Durum Yoğunluğu

Yarıiletken içindeki elektron hareketi dinamiği, iletkenlik bandında m_n^* etkin kütleli negatif yüklü bir parçacık ve değerlik bandında m_p^* etkin kütleli pozitif yüklü bir parçacık yaklaşımı yapılarak her iki banttaki durum yoğunluklarını açıklamada kullanılabilir. Bu yine bir kutu içine hapsolmuş parçacığının dalga fonksiyonu için zamandan bağımsız Schrödinger dalga denkleminin çözümünü içerir. Atomların bileşenlerinin periyodik potansiyellerinin karmaşıklığı etkin kütle kullanılması ile basitleştirilebilir. İletkenlik bandındaki durum yoğunluğu

$$\frac{m_n^*}{m_0} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}} \quad (2.12)$$

değerlik bandındaki durum yoğunluğu ise

$$\frac{m_p^*}{m_0} \sqrt{\frac{2m_0}{\hbar^2}} \quad (2.13)$$

ile verilir.

2.4.2. Termal Denge Taşıyıcı Yoğunlukları

Yarıiletken termal dengede iken (sabit sıcaklıkta taşıyıcı oluşumu ya da katkılama yokken) her bir enerjideki dolu durumların girilebilir durumlara oranını Fermi dağılım fonksiyonu ile belirler.

$$\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (2.14)$$

ile verir. Burada E_F Fermi enerjisi, k Boltzmann sabiti ve T Kelvin derecesinden sıcaklıktır. Şekil 2.5'te görüldüğü gibi Fermi fonksiyonu sıcaklığın bir fonksiyonudur. Mutlak sıfırda

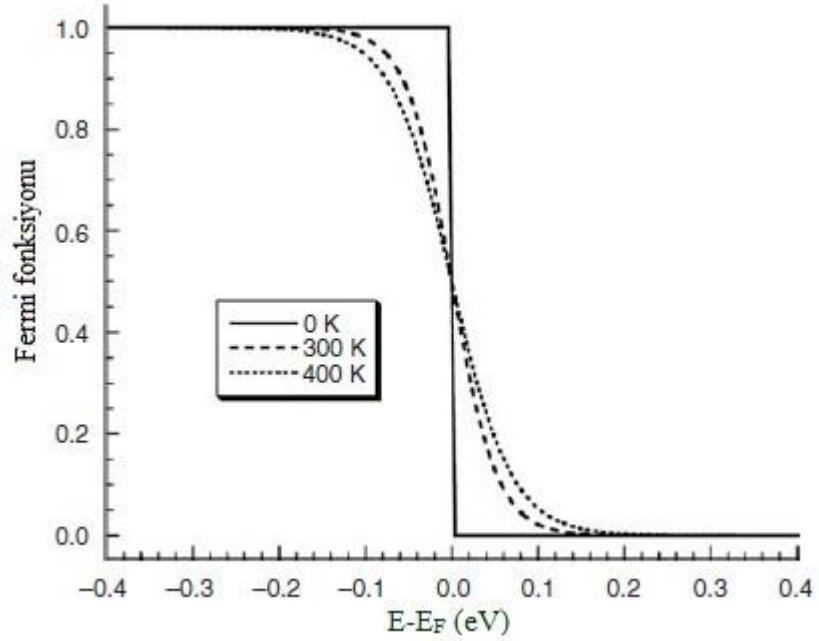
bir basamak fonksiyonudur ve E_F 'nin altındaki tüm durumlar elektronlar tarafından iğgal edilmiştir. E_F 'nin üstündeki tüm durumlar ise tamamen boştur. Sıcaklık arttıkça ısısal uyarma, E_F 'nin altındaki bazı durumları boşaltır ve uyarılmış elektronlar E_F 'nin üzerindeki uygun durumları doldurur. Dengede elektron ve değik yoğunlukları (cm^3 bağına)

$$\int_{-\infty}^{E_F} \frac{1}{\sqrt{E - E_F}} dE \quad (2.15)$$

$$\int_{-\infty}^{E_F} \left[\frac{1}{\sqrt{E - E_F}} \right] dE \quad (2.16)$$

Burada $F_{1/2}(\xi)$ $1/2$ dereceden Fermi-Dirac integralidir.

$$\int_{-\infty}^{\xi} \frac{1}{\sqrt{E - E_F}} dE \quad (2.17)$$



Şekil 2.5. Çeğitli sıcaklıklar için Fermi dağılım fonksiyonu (Luque ve Hegedus 2011'den değıtirilerek alınmıştır)

İletkenlik bandı ve değerlik bandı durum yoğunlukları N_C ve N_V

$$\left(\overline{\quad} - \overline{\quad} \right) \quad (2.18)$$

$$\left(\text{---} \right) \quad (2.19)$$

ile verilir. Fermi enerjisi bant kenarlarından birinden yeterince uzak olduğunda ($>3kT$) taşıyıcı yoğunlukları yaklaşık olarak

$$/ \quad (2.20)$$

$$/ \quad (2.21)$$

ile verilir ve yarıiletken dejenere değildir (Pierret 1996). Dejenere olmayan yarıiletkenlerde elektron ve deşik yoğunluklarının dengesi Fermi enerjisinin korunumuna bağlı değildir ve

$$/ \quad / \quad (2.22)$$

olarak verilir. Saf yarıiletkenlerde termal dengede iletkenlik bandındaki elektronların ve değerlik bandındaki boşlukların sayısı eşittir; $n_0 = p_0 = n_i$ ve n_i saf taşıyıcı yoğunluğudur ve Denklem (2.22) kullanılarak aşağıdaki gibi hesaplanabilir:

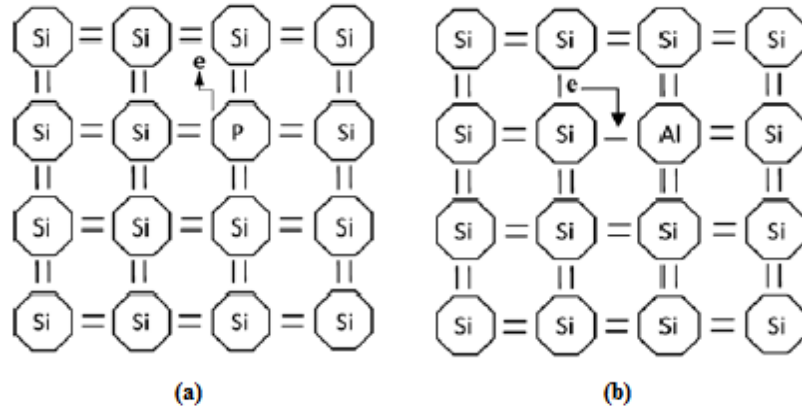
$$\sqrt{\quad} \quad / \quad \sqrt{\quad} \quad / \quad (2.23)$$

Saf bir yarıiletkendeki Fermi enerjisi $E_i = E_F$ ve

$$\text{---} \text{---} \quad (\text{---}) \quad (2.24)$$

bant genişliğinin orta noktasına çok yakındır. Saf taçyıcı yoğunluğu durum yoğunlukları ve katkılama yoğunlukları (Si için $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$) ile karşılaştırıldığında oldukça küçüktür ve saf yarıiletkenler yalıtkanlara benzerler.

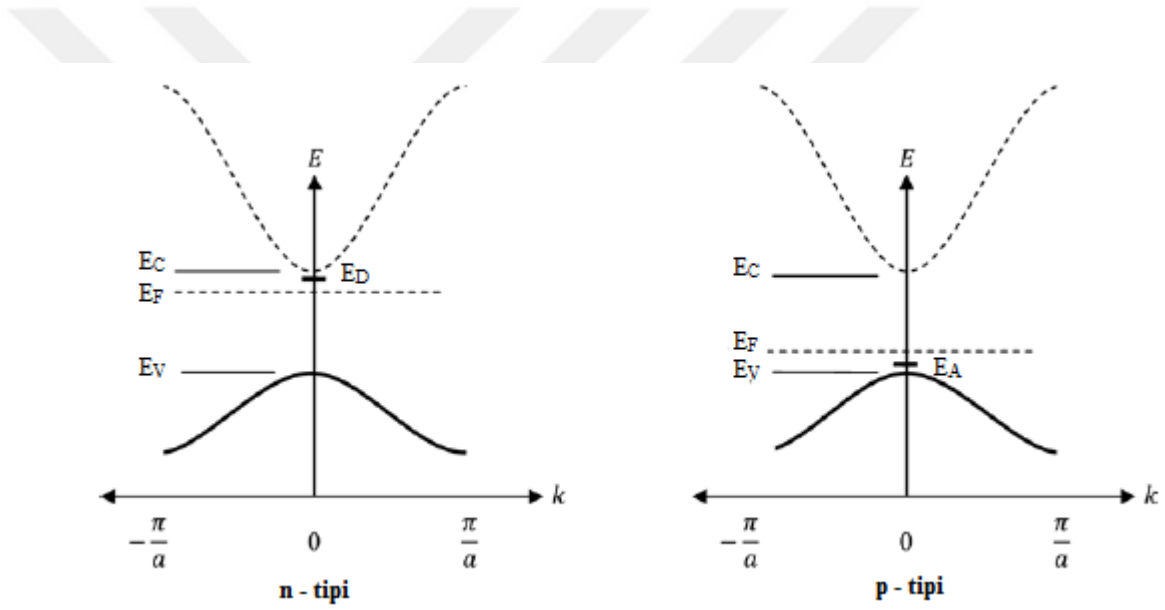
İletkenlik ve değerlik bantlarındaki elektron ve deşik sayısına bağlı olarak yarıiletkenin elektriksel iletkenliği verici (donor) ve alıcı (acceptor) denen bazı yabancı atomların yarıiletkene eklenmesi ile kontrol edilebilir. Örneğin Silikon fosfor (P) ile katkılandığında, eklenen her bir P atomu için iletkenlik bandına bir elektron eklenmiş olur. P, V. sütun elementidir ve beş adet değerlik elektronu bulunur. Bu elektronlardan dört tanesi Si ile dörtlü kovalent bağ yapar ve geriye kalan beşinci elektron iletkenlik bandında boş bir duruma kolayca uyarılabilecek hale gelir (Şekil 2.6.a). Bu, n – tipi katkılama olarak adlandırılır. Eğer Si alüminyum (Al) ile katkılanırsa (üç değerlik elektronu, III. sütun elementi) her bir Al atomu değerlik bandından bir elektron alır ve geride deşik oluşur (Şekil 2.6.b). Bu da p – tipi katkılama olarak adlandırılır.



Şekil 2.6. Saf Si yarıiletkenine **a)** P katkılanması sonucu E_D seviyesini oluşturan zayıf bağlı elektron **b)** B katkılanması sonucu E_A seviyesini oluşturan tamamlanmamış Si – Al bağı (Kitai 2011)

Şekil 2.7’de gösterildiği gibi yabancı atomlar bant yapısı içinde genellikle yasak ve E_C ve E_V arasında bulunan durumlar oluşturur. Bir verici atomundan ileri gelen E_D durum enerjisi iletkenlik bant kenarına oldukça yakınsa (birkaç kT civarı), fazla elektronun iletkenlik bandına geçip bir durum işgal etmesi için yeterli ısı enerjisi bulunacaktır. Verici atom

pozitif yükü yüklenmiş olur ve bu durum elektrostatik analiz yapılırken dikkate alınmalıdır. Benzer şekilde bir alıcı atom negatif yüklü E_A enerjili bir durum oluşturacaktır. Fermi enerjisi E_F n – tipi katkılamada yasak enerji bant aralığının üst kısmına doğru kayarken p – tipi katkılamada ise yasak enerji bant aralığının alt kısmına doğru kaymaktadır. Yarıiletkende verici ve alıcı miktarının ayarlanması ile n-tipi (elektriksel iletimin temel kaynağı elektronlardır) ve p-tipi (elektriksel iletimin temel kaynağı deşiklerdir) yarıiletkenler oluşturulmaktadır. Bu, güneş pilleri dahil bütün yarıiletkenlerin yapımında temel oluşturur.



Şekil 2.7. Verici konsantrasyonu $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olan n – tipi Si ve alıcı konsantrasyonu $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olan p – tipi Si için bant yapıları (Kitai 2011’den değiştirilerek alınmıştır)

Özellikle verici ve alıcıların sayısı

$$\frac{N_D}{N_A} = \frac{N_D}{N_A} \quad (2.25)$$

ve

$$\frac{N_D}{N_A} = \frac{N_D}{N_A} \quad (2.26)$$

olarak verilir ve g_A ve g_D alıcı ve verici durum dejenere faktörleridir. Tipik olarak $g_A = 4$ ve $g_D = 2$ 'dir. Genelde verici ve alıcıların iyonlaşmış oldukları varsayılır ve böylece n-tipi malzemede $n_0 \approx N_D$ ve p-tipi malzemede $p_0 \approx N_A$ olur. şimdi Fermi enerjisi n-tipi yarıiletkende

(2.27)

olarak, p-tipi yarıiletkenlerde de

(2.28)

olarak yazılabilir. Bir yarıiletken çok yüksek yoğunlukta yabancı atomlar ile katkılanırsa, bu yabancı maddeler artık sistemin küçük bir perbürtasyonu olarak düşünülemez. Bant yapısına etkisi dikkate alınmalıdır. Tipik olarak bu sözde yüksek katkılama etkisi kendisini bant genişliği E_g yi düşürerek gösterir ve böylece Denklem (2.23)'den görüleceği gibi saf taçyıcı yoğunluğunda artışı olur. Bu bant genişliği daralması güneş pili performansını olumsuz etkiler zira güneş pilleri bu etkiden sakınılarak tasarlanmışlardır (Slotboom ve De Graff). Belki de güneş pilleri kontaklardaki bu yüksek katılanmış bölgelerden etkilenmektedirler.

2.4.3. Foton Soğurulması

Yarıiletkenlerde bant yapısını direk olarak belirlemenin en kolay yöntemi soğurma spektrum ölçümünün yapılmasıdır. Soğurma işleminde bilinen enerjili bir foton bir elektronu alt bir enerji seviyesinden üst bir enerji seviyesine uyarır. Bir yarıiletken tabaka bir monokromatörün önüne yerleştirilir ve geçen ışık radyasyonu ölçülürse, bir elektronun mümkün olan tüm geçişleri ve kuantum durumlarının dağılımı hakkında bilgiler elde edilebilir.

Soğurma, ışığın yolu boyunca Çiddetindeki $(L(h\nu))$ bağıl azalma hızı olarak ifade edilen soğurma katsayısı $\alpha(h\nu)$ ile açıklanır (Pankove 1971).

$$\frac{dL}{L} = -\alpha(h\nu) dx \quad (2.29)$$

Temel soğurma, bir elektronun değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılması gibi banttan banda ya da eksiton geçişlerini kapsamaktadır ve kendisini soğurmada hızlı bir artışla belli ettiği için de yarıiletkenlerin yasak enerji bant aralıklarının belirlenmesinde kullanılabilir. Ancak geçişler kesin seçim kurallarına tabi olduğundan, “soğurma kenarı” ile yasak enerji bant aralığının tahmini basit bir süreç değildir.

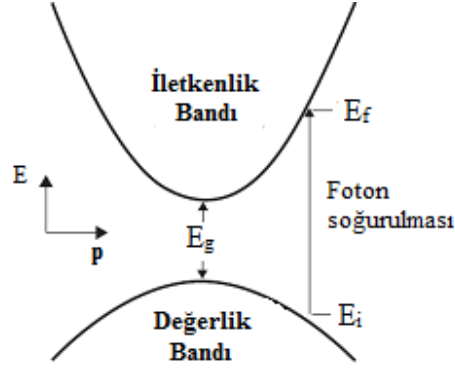
Foton momentumu, h/λ , kristal momentumu h/a ile kıyaslandığında çok küçük olduğundan foton soğurulma olayında elektron momentumu korunumlu olmalıdır. Verilen bir foton enerjisi $h\nu$ için $\alpha(h\nu)$ soğurma katsayısı ilk durumdan son duruma geçiş olasılığı P_{if} , ilk durumdaki elektron yoğunluğu n_i ve izinli boş son durum yoğunluğu n_f ile doğru orantılıdır. Bu durumda soğurma katsayısı, aralarındaki fark $h\nu$ olan bütün durumların mümkün geçişleri için bir toplam olmalıdır.

$$\alpha(h\nu) = \sum_{if} P_{if} n_i \quad (2.30)$$

Bu ifade 0°K’de saf yarıiletkenlerde olduğu gibi alt seviyelerin tamamen dolu ve üst seviyelerin de tamamen boş olduğu düşünülerek yazılmıştır. Soğurma sonucunda, değerlik bandından iletkenlik bandına uyarılan elektron arkasında bir değişiklik bıraktığı için elektron-değişikçifti oluşur.

GaAs, CdTe ve Cu(InGa)Se₂ gibi doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde ışık soğurulmasının Çematik gösterimi şekil 2.8’de verilmiştir. Geçiş olayında hem enerji hem

de momentum korunmalıdır. Elektronun momentumu korunduğundan son durumun kristal momentumu ile ilk durumun kristal momentumu aynı olmalıdır; $p_i \approx p_f = p$.



Şekil 2.8. Doğrudan bant aralıklı yarıiletkende foton soğurulması. Fotonun enerjisi $h\nu = E_f - E_i > E_g$ (Pankove 1971'den değiştirilerek alınmıştır)

Enerjinin korunumundan soğurulan fotonun enerjisini,

$$(2.31)$$

yazılabilir. Bantlar parabolik olarak düşünüldüğü için,

$$\text{---} \quad (2.32)$$

ve

$$\text{---} \quad (2.33)$$

yazılabilir. Güneş ışığı dalga boyu λ mikrometre mertebesindedir (10^{-4} cm). Örgü sabiti ise Angström (\AA) mertebesindedir (10^{-8} cm). Dolayısıyla kristal momentumu foton momentumundan daha büyüktür. Denklem (2.30) ve Denklem (2.31)'i birleştirirsek,

$$-(\text{---}) \quad (2.34)$$

ve doğrudan geçiş için soğurma katsayısı

$$(2.35)$$

olur. Burada A^* bir sabittir. Bazı yarıiletkenlerde $p = 0^*$ da geçişler izinli değildir; $p \neq 0^*$ da izinlidir. Bu gibi durumlarda

$$\text{---} \quad (2.36)$$

olur ve burada da A^* bir sabittir.

Değerlik bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı kristal momentumu değerinde bulunmayan germanyum (Ge) ve Si gibi dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde elektron momentumu korunumu foton soğurma işleminin ek bir parçacık daha içermesini gerekli kılar. Yarıiletkendeki örgü titreşimlerinin parçacık temsili olan fononlar nispeten yüksek momentumlu ve düşük enerjili parçacıklardır ve bu süreç için uygundurlar. Bu geçiş 2.9'da gösterilmiştir. Işık soğurulmasının ya fonon salınımı ya da fonon soğurulması ile kolaylaştırıldığına dikkat edilmelidir. Bir fonon soğurulduğunda soğurma katsayısı,

$$\text{---} \quad (2.37)$$

ile ve fonon salındığında ise

$$\text{---} \quad (2.38)$$

ile verilir, çünkü her ki durum da mümkündür.

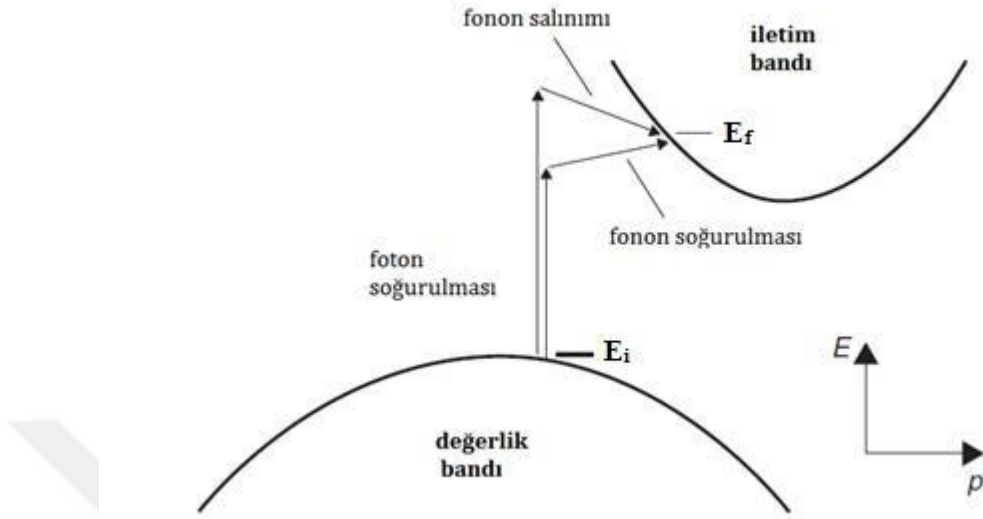
(2.39)

Dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde soğurmanın mümkün olması için elektron ve fononun her ikisi de gerekli olduğundan, soğurma katsayısı sadece bağılangıç elektron durum yoğunluğu ve son boğ durumların sayısına bağı değildir; gerekli momentumlu fononların (hem soğurulan hem de salınan) mevcudiyetine de bağıdır. Dolayısıyla, doğrudan geçiçler ile karğılaştırıldığında, dolaylı geçiçlerde soğurma katsayısı oldukça küçüktür. Sonuç olarak ıçık dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde doğrudan bant aralıklı olanlara göre daha derinlere nüfuz eder. Bu, doğrudan bant aralıklı GaAs ve dolaylı bant aralıklı Si için çekil 2.10'da gösterilmiştir.

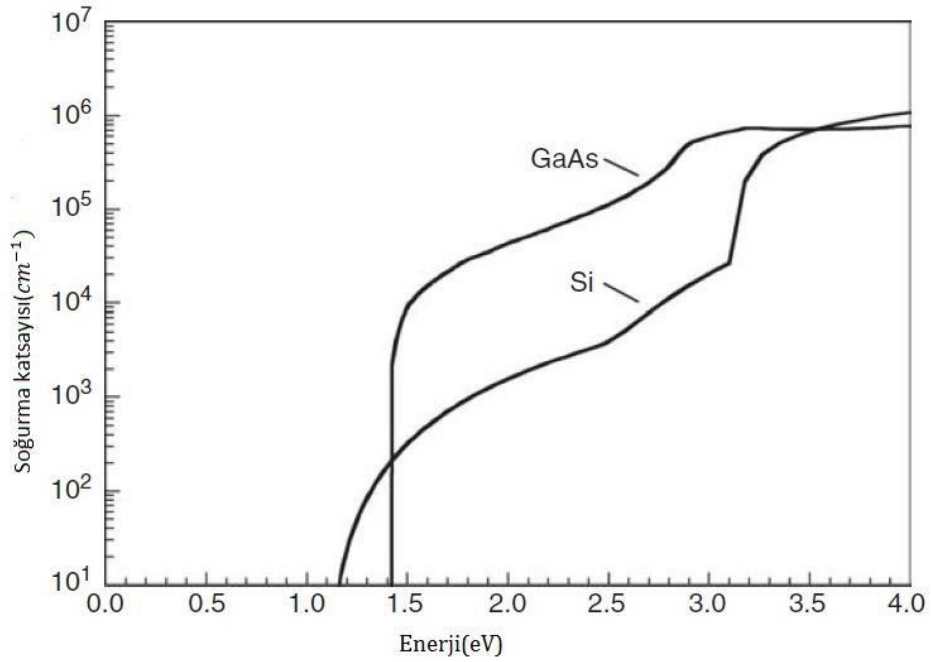
Doğrudan ve dolaylı yarıiletken malzemelerin her ikisinde de belli bir miktar foton soğurulması gereklidir. Dolaylı bant aralıklı yarıiletkenlerde fonon desteksiz doğrudan bir geçiç, eğer fotonun enerjisi yeteri kadar yüksekse mümkündür (çekil 2.10'da Si için 3,3 eV civarında görüldüğü gibi). Diğere taraftan doğrudan bant aralıklı yarıiletkenlerde fonon destekli soğurma mümkündür. Ayrıca diğere mekanizmalar da yarıiletkenlerde optik soğurmanın belirlenmesinde bir rol oynayabilir. Bunlar, elektrik alan varlığında soğurma (Franz-Keldysh etkisi), yasak aralıktaki lokal durumların soğurmayı desteklemesi, yüksek düzeyde enjeksiyon altında ve yoğun katkılı malzemelerde olabileceğı gibi iletim bandındaki durumların sayısının önemli bir kısmı boğ olmadığında ve/veya değerlik bandındaki durumların önemli bir kısmı dolu olduğunda dejenere etkileridir (Burstein-Moss kayması). Net soğurma katsayısı bu bahsettiğimiz tüm soğurma olaylarından gelen soğurma katsayılarının toplamıdır.

Σ

(2.40)



Şekil 2.9 Dolaylı bant aralıklı bir yarıiletkende $h\nu < E_f - E_i$ ve $h\nu > E_f - E_i$ enerjili fotonların soğurulması. Enerji ve momentum korunumu her iki durumda da ayrı ayrı fonon soğurulması ve salınımı ile olur (Luque ve Hegedus 2011'den değiştirilerek alınmıştır)



Şekil 2.10. 300 K de Si (dolaylı bant aralıklı) ve GaAs (doğrudan bant aralıklı) için foton enerjisinin bir fonksiyonu olarak soğurma katsayısı (Luque ve Hegedus 2011'den değiştirilerek alınmıştır)

Pratik olarak ölçülen soğurma katsayıları veya deneysel ifadeler analiz ve modellemede kullanılır. Bir güneş gözesi içinde konumun bir fonksiyonu olarak elektron-boşluk çiftlerinin oluşması (bir saniyede cm^3 başına elektron-boşluk çifti sayısı) oranı,

$$f(\lambda) \quad (2.41)$$

ile verilir. Burada s ızgara gölgeleme (grid-shadowing) faktörü, $r(\lambda)$ yansıma, $\alpha(\lambda)$ soğurma katsayısı ve $f(\lambda)$ gelen foton akısıdır (bir saniyede birim alana dalga boyu başına gelen foton sayısı). Güneş ışığının $x = 0$ 'da düştüğü varsayılır. Burada soğurma katsayısı dalga boyu cinsinden $h\nu = hc/\lambda$ bağıntısına göre yazılmıştır. Foton akısı, $f(\lambda)$, her bir dalga boyunda güç yoğunluğu foton enerjisine bölünerek elde edilmiştir.

Serbest taşıyıcı soğurması (iletkenlik bandındaki bir elektronun bir fotonun enerjisini soğurarak daha üst bir enerji seviyesine çıkması, benzer durum değerlik bandındaki boşluklar için de söz konusudur), enerjisi $E < E_g$ olan fotonlar için anlamlıdır. Serbest taşıyıcı soğurma katsayısı artan dalga boyu ile artar.

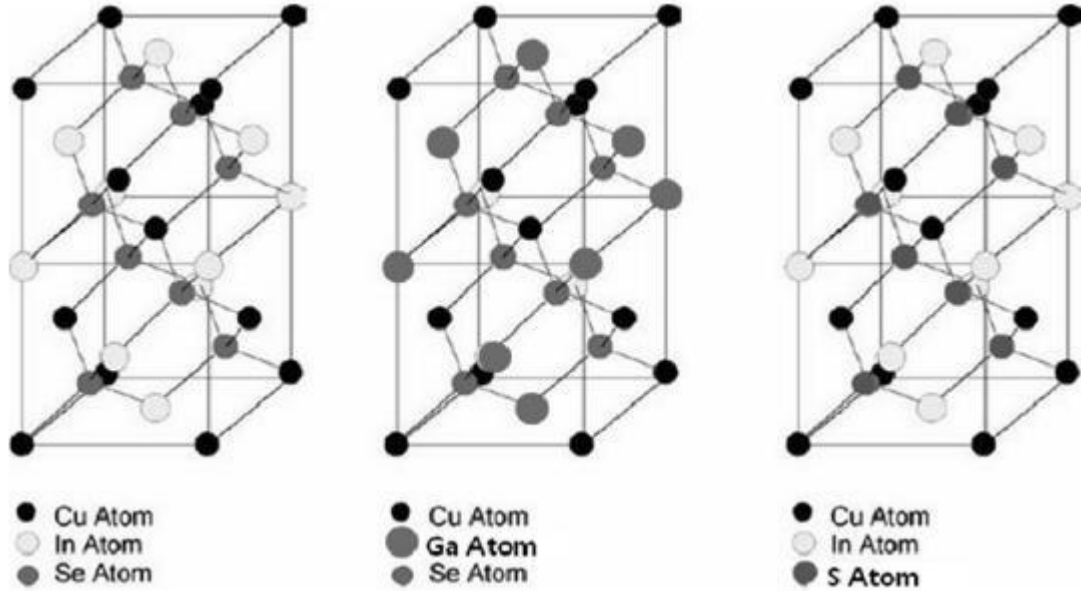
$$(2.42)$$

$1,5 < \gamma < 3,5$ 'dir (Pankove 1971). Dolayısıyla tek eklemli güneş gözelerinde elektron-boşluk çifti oluşumuna etki etmez ve ihmal edilebilir (ancak serbest taşıyıcı soğurması güneş gözelerinde rekombinasyon parametrelerini belirlemek amacıyla fazlalık taşıyıcı konsantrasyonlarını araştırmak için kullanılabilir (Sani ve ark. 1992). Ayrıca serbest taşıyıcı soğurması, sıralı güneş gözeleri sistemlerinde (geniş bant aralıklı (E_{g1}) bir güneş gözesinin küçük bant aralıklı ($E_{g2} < E_{g1}$) bir güneş gözesi üstüne dizilmesi) göz önünde tutulmalıdır. Üst gözede soğurulması için enerjisi çok düşük olan fotonlar ($h\nu < E_{g1}$) ortadaki göze geçer ve burada soğurulur (eğer $h\nu > E_{g2}$ ise). Elbette istenildiği kadar göze $E_{g1} > E_{g2} > E_{g3} \dots > E_{gN}$ olacak şekilde üst üste dizilebilir. Her ne kadar serbest taşıyıcı soğurması olursa olsun yapı içinde bir sonraki katmana geçen foton sayısında azalma

olacaktır. Bu kayıp çok eklemli sistemin her bir eklemiyile eğleğen dalga boyu aralığında spektrumu ayırıp ığığı bu Ėekilde gözeye göndermekle önlenabilir (Luque ve Hegedus 2011).

2.5. Cu – Kalkopirit Bileşikleri

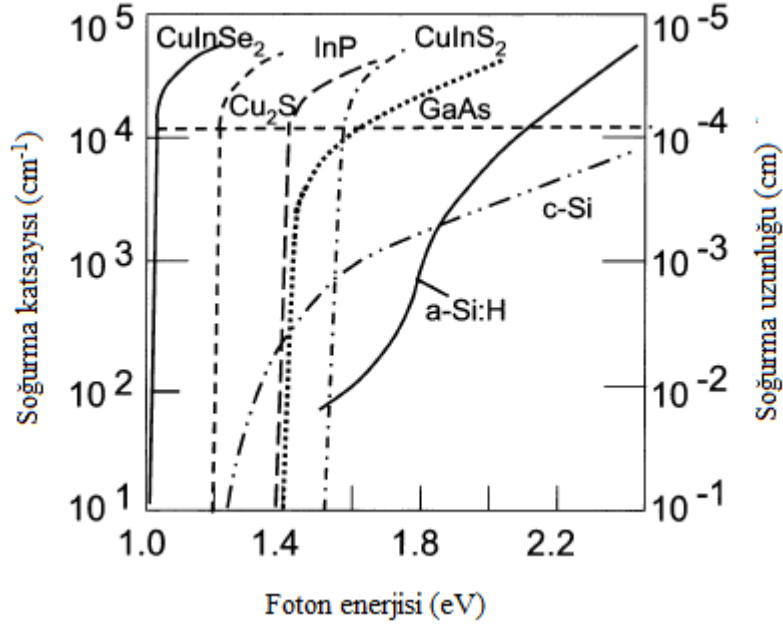
$CuIn(S,Se)_2$ ve $CuGa(S,Se)_2$, $Cu(In,Ga)(S,Se)_2$ yapısını oluÇturan yarıiletken I – III – VI₂ bileşiklerdir. Örgü atomları dört yüzlü elmas benzeri yapı oluğturacak Ėekilde koordine olmuğtur. Örneğin $CuInSe_2$ dört yüzlü kalkopirit yapısı, $ZnSe$ gibi II – VI malzemelerin kübik slaferit (zinc blende) yapısında çinko (Zn) yerine Cu ve In yerleğmesiyle türetilmiğtir. Kalkopirit yapıda her bir I (Cu) ya da III (In) atomu VI (Se) atomuyla ikiğer bağ yapar çünkü I – VI ve III – VI bağ kuvvetleri birbirinden farklıdır (Schock 2004). Ėekil 2.11’de kalkopirit kristal yapısı gösterilmektedir.



Ėekil 2.11. Kalkopirit kristal yapısı ($a=b=5,78 \text{ \AA}$, $c=11,62 \text{ \AA}$) (Saji ve ark. 2011)

Kalkopirit bileşiklerin soğurma katsayılarının güneğ pillerinde kullanılan diğer yarıiletken malzemelere göre karĖılaĖtırılması Ėekil 2.12’de gösterilmiğtir. Kalkopirit yapıların bu özel

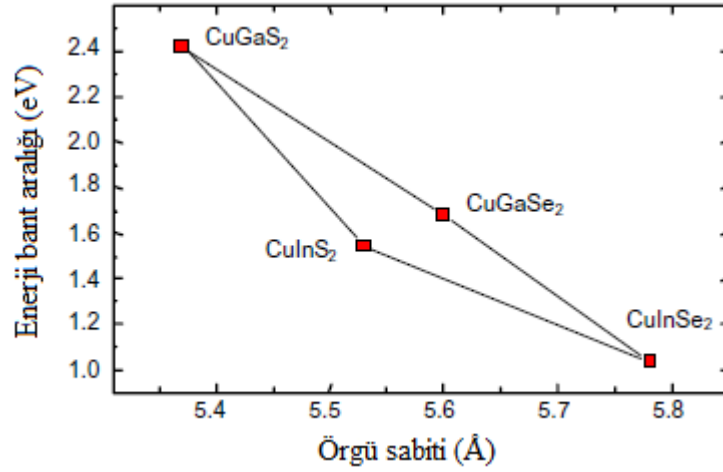
yüksek ışık soğurma katsayıları onları ince film güneş pillerinde kullanılmaları adına oldukça cazip kılmaktadır.



Şekil 2.12. Fotovoltaiklerde kullanılan diğer yarıiletkenlerle birlikte kalkopirit bileşiklerinin ışık soğurma katsayıları (Schock 2004'den değiştirilerek alınmıştır)

Taşıyıcı hareketlilikleri, difüzyon uzunluğu ve azınlık taşıyıcı ömürleri güneş pilleri için önemli özelliklerdir ve ince filmlerin üretim koşulları bu özellikler üzerinde oldukça etkilidir. Elektron hareketliliği tek kristallerde $1000 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 'e ulaşmıştır (Schock 2004). Birkaç ns taşıyıcı ömrü göz önüne alındığında elektron difüzyon uzunluğu birkaç μm 'dir. CIGS tabanlı güneş pilleri ışık soğurma uzunluğu bir mikrometrenin altında olduğundan oldukça yüksek verimlere çıkabilir (Schock 2004).

Bakır kalkopiritlerin enerji bant aralıkları (E_g) güneş ışığı spektrumunun büyük bir kısmını kapsayacak şekilde 1,04 eV'tan (CuInSe_2) 2,4 eV'a (CuGaS_2) kadar değişmektedir. Şekil 2.13'te Cu kalkopiritlerin bant aralıkları ve örgü sabitleri (a) verilmiştir.



Şekil 2.13. Cu(In,Ga)(S,Se)₂ sisteminin örgü sabiti a 'ya göre enerji bant aralığı E_g değİĞimi. (Schock ve Rau 2015''den değİĞtirilerek alınmıĞtır)

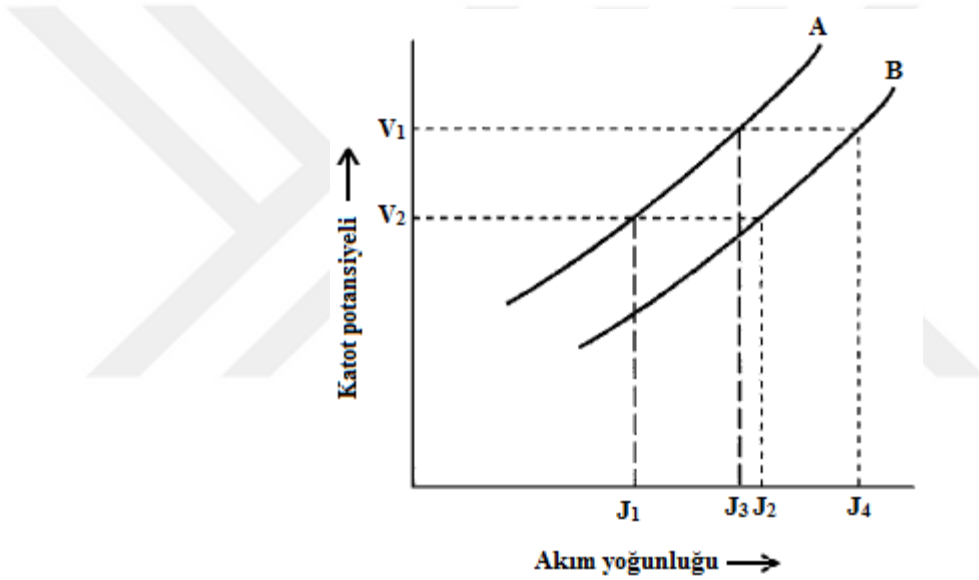
2.6. Alaşımın Elektrodpozisyonu

2.6.1. Kuramsal Temeller

Alaşımın elektrodpozisyonu iki veya daha fazla metal ya da metalloidin birlikte deposizyonu olarak tanımlanır. BaĞka bir değİĞle farklı atom iyonlarının aynı çözeltilde bulunması ve her bir iyonun deposizyon potansiyeline yakın veya aynı bir potansiyel belirlenerek katotta film biriktirilmesi iĞlemdir. Şekil 2.14''te iki metal için (A ve B) polarizasyon eğrileri (akım yoğunluğunun bir fonksiyonu olarak deposizyon potansiyelleri) verilmiĞtir. Bu eğrilerden, A ve B metal iyonlarını içeren bir deposizyon çözeltilinde V_2 potansiyelinde her iki metalin J_3/J_4 oranında kaplanabileceĞi çıkarımı yapılabilir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Alaşımın ya da tek bir metalin katodik deposizyonu için üç temel adım tanımlanmıĞtır. Birincisi, “iyonik yer değİĞtirme” olarak adlandırılan, suda bulunan iyon ya da iyonların uygulanan potansiyel altında difüzyon veya ısıl yayılım yoluyla katoda doğru hareketidir. İkincisi ise “elektron transferi” olarak isimlendirilen, sudaki metal iyonlarının katot yüzeyindeki çift difüzyon katmanına girerek nötrleşmesi ve böylece katot yüzeyine tutunma

olayıdır. Üçüncüsü de “kaynaçma” olarak isimlendirilen, katot yüzeyine tutunan atomun kendisine bir yer edinerek depozite olan filmin yapısına katılması olayıdır. Genelde bir metal, kendi iyonlarını içeren bir çözeltiye daldırıldığında, metaldeki bazı atomlar çözünerek suya karışırlar. Aynı zamanda, sudaki iyonlar da elektrot yüzeyine depozite olurlar. Bu iki zıt mekanizmanın gerçekleşme hızı metal – çözelti arayüzündeki potansiyel farklarına bağlıdır. Bazı özel potansiyel değerlerinde bu iki tepkime hızları eşitlenir ve bu potansiyellere “standart potansiyeller” denir (Paunovic ve Schlesinger 2006).



Şekil 2.14. Alaçımaların depozisyonu için polarizasyon eğrileri (Paunovic ve Schlesinger 2006’dan değiştirilerek alınmıştır)

İyonları ile dengede olan bir metalik elektrodun tersinir/denge potansiyeli çok iyi bilinen Nernst denklemi ile verilir.

$$— (2.43)$$

Standart elektrot potansiyeli (E_0), bir metal elektrot iyonik çözeltiye daldırıldığında ortaya çıkan potansiyel olarak, iyonik aktiflik a_{iyon} ise katot yüzeyinde depozite olan katyonun aktifliği olarak açıklanır.

Depozisyon, tersinir bir tepkime olarak ortaya çıkar. Bu sebeple Denklem (2.43) aÇağıdaki Gekilde yeniden düzenlenebilir.

$$— \quad (2.44)$$

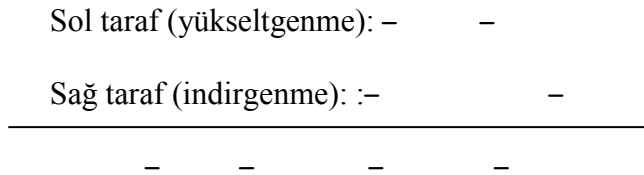
Burada a_{v+} yine katot yüzeyine depozite olan katyonun aktifliği olarak ve η ise katotta oluÇan filmin istenilen özelliklerde ve depozisyon hızında kalması için gerekli olan “aÇımı potansiyel” olarak tanımlanır. Pratikte, metallerin depozisyon potansiyelleri yukarıda bahsedildiği gibi hesaplanırken akım yoğunluğu, çözelti sıcaklığı, konsantrasyon, değerlik ve hareketlilik gibi depozisyon parametreleri yanında a_{v+} ve η değerleri de bilinmelidir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Bakır (Cu) ve çinko (Zn) için E_0 değerleri (sırasıyla -0,345 V ve 0,762 V) birbirlerinden oldukça uzak olduğundan alaÇım depozisyonu neredeyse imkansız gibi görünmektedir. Standart potansiyeller arasındaki bu fark aktiflik değerleri modifiye edilerek elimine edilebilir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Standart hücre tepkimesi ve hücredeki elektromotor kuvveti (EMF) aÇağıdaki gibi verilirse

$$\parallel \quad (2.45)$$

tepkime aÇağıdaki gibidir:



Hücrenin EMF’si bu iki yarı – hücre potansiyelinin toplamı olarak verilir.

(2.46)

Hücrenin standart potansiyeli pozitif olduğundan yukarıda verilen sol taraftaki elektrot anottur. Böylece metalik Zn, Cu^+ iyonlarını Cu 'a indirgeyecektir.

Genel anlamda aşağıdaki gibi bir tepkime için,

(2.47)

ve $a \neq 1$ için

(2.48)

Eğer $T = 298,1 \text{ K}$ ve $v = 1$ ise $E = E_0 - 0,0591 \log Q$ olur. Yukarıdaki örnekte görüldüğü gibi bir hücredeki elektromotor kuvvetinin ölçülmesiyle tepkime aktiflikleri belirlenebilmektedir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

2.6.2. Depozisyon

Denklem (2.46)'dan anlaşılabileceği gibi Cu ve Zn'nin alaşım olarak birlikte depozisyonu neredeyse imkansız olarak görünebilir. Neyse ki, standart potansiyeller arasındaki fark aktiflikler değiştirilerek yok edilebilmektedir. Bu da kompleks iyon oluşturulması vasıtasıyla iyonik konsantrasyonlar hatırı sayılır ölçüde değiştirilerek elde edilebilmektedir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Cu – Zn çözeltilerinin karışımı ile oluşan bir kompleks siyanür çözeltisinde Cu^+ iyon konsantrasyonu 10^{-18} mol/L 'ye kadar indirilebilir ve böylece bakır ve çinko iyon konsantrasyonu oranı oldukça büyümüş olmaktadır. Bakır siyanür ($\text{Cu}(\text{CN})_3^{2-}$) ve çinko siyanür ($\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$) komplekslerinin çözünme değerleri bilindiğinde, bu değerler

kullanılarak çözeltildeki “serbest” metal iyon konsantrasyon kesirleri belirlenebilir. Bu sayede tersinir elektrot potansiyelleri birbirlerine yaklaştırılabilir.

Yukarıda belirtilen bu yöntem farklı bir yol ile de açıklanabilir. Çki ya da daha fazla metalin birlikte depozisyonu uygun potansiyel ve polarizasyon koşulları altında mümkün olabilmektedir. Birlikte depozisyon için gerekli koşul katot potansiyel – akım eğrilerinin benzer ve birbirlerine yakın olması durumudur. Çekil 2.14’te A ve B metalleri için depozisyon hızları V_1 potansiyelinde, sırasıyla j_1 ve j_2 akım yoğunlukları ile verilmiştir. Aynı Çekilde V_2 potansiyelinde A ve B metalleri için depozisyon hızları sırasıyla j_3 ve j_4 akım yoğunlukları ile verilmiştir. Akım yoğunluğu değerleri kullanılarak, belirli bir sürede depozite olan toplam metal miktarı aÇağıdaki Çekilde hesaplanabilir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

(2.49)

Burada Q toplam yük miktarı, F Faraday sabiti ve E_q ise depozite olan metalin gram eÇdeğer kütle sayısıdır. Q değeri aÇağıdaki denklem ile hesaplanabilir.

J (2.50)

Burda i Amper cinsinden akım ve t ise saniye cinsinden zamandır.

Çekil 2.14’teki gibi bir durum için depozisyon çözeltilindeki B metali iyonları A metali iyonlarına göre daha hızlı tükenecektir. Depozisyonun homojen olarak sürdürülebilmesi için metal iyonları konsantrasyonları oranının sürekli sabit olarak tutulması gerekmektedir. Birlikte depozite olan A ve B metallerinin polarizasyon eğrilerinin aynı olması gerektiği açıkça görülebilir. Pratikte bu durumun oluşturulabilmesi neredeyse imkansızdır (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Cu ve Zn iyonlarını içeren bir çözeltide Cu için aşırı potansiyel, depozisyon potansiyelleri arasındaki farkı eGitleyebilecek şekilde yeterince yüksek olduğunda Zn²⁺'nin Cu ile birlikte depozisyonu mümkün olabilmektedir. Zn ve Cu metallerinin tuzlarını içeren çözeltilere KCN (potasyum siyanür) eklendiğinde, Cu ve Zn iyonlarına göre daha kararlı {Cu(CN)₄}²⁻ ve {Zn(CN)₄}²⁻ kompleksleri oluşur. Cu kompleksi aşığıdaki denkleme göre çözeltide bakır ve siyanür iyonlarına çözünür (Paunovic ve Schlesinger 2006).

$$\{ \quad \} \quad (2.51)$$

Oda sıcaklığında bu tepkime için kararsızlık sabiti oranları,

$$\frac{[\quad] [\quad]}{[\quad]} \quad (2.52)$$

olarak verilir. Diğer bileşenlerin birim konsantrasyonları için [Cu⁺] konsantrasyonu 10⁻²⁸ g-molekül/L olmaktadır. Zn için kararsızlık sabiti oranı ise

$$\frac{[\quad] [\quad]}{[\quad]} \quad (2.53)$$

olarak verilir. Aynı koşullar altında [Zn²⁺] konsantrasyonu 10⁻¹⁷ g-molekül/L olmaktadır. Bu iyonik konsantrasyonlar kullanılarak herhangi bir polarizasyon yokken bakır ve çinkonun depozisyon potansiyeli Denklem (2.43) kullanılarak hesaplanabilir (-1,30 V). Pratikte elektrot potansiyelleri belli bir derece tersinmezdir. Bu durum, anot potansiyelini Denklem (2.43) kullanılarak hesaplanan statik potansiyellere göre daha soy, katot potansiyelini ise daha az soy hale getirmektedir. Aşırı potansiyel tersinmezlik derecesinin bir ölçüsüdür ve Denklem (2.43)'e göre elektrodun polarize olduğu ya da aşırı potansiyel sergilediği söylenebilir (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Metallerin her birinin özgün polarizasyon eğrileri genelde birlikte depozisyon sırasındaki etkileşimlerin sonucu olarak değişim göstermektedir. Eğer alaşım depozisyonu düşük

polarizasyonda gerçekleştirse tercihi olarak daha soy olan metal depozite olduğu düşünülmektedir. Ancak yüksek akım yoğunluğu, düşük sıcaklık ve konsantrasyon polarizasyonunu arttıran etkenler daha az soy olan metalin depozite olmasına neden olmaktadır (Paunovic ve Schlesinger 2006).

Metal depozisyonuna hidrojen indirgenme tepkimesinin (HER) eğlik etmesi elektrokimyasal olarak gözlenebilmektedir. Bu tepkime hidrojenin H^{+} dan H_2 'ye indirgenmesi sonucu H_2 gazı salınımı olarak ortaya çıkar. Metallerin alaÇım depozisyonu iki veya daha fazla metaliin ve hidrojen gazının üretilmesi iğlemlerini içermektedir. AlaÇımların elektrodepozisyonunda polarizasyon ve depozite edilen alağımın bileğimi üzerine HER tepkimesinin etkisi oldukça önem arz etmektedir. EĞer alaÇım depozisyonu esnasında hidrojen gaz oluşumu oldukça yoğun olarak gerçekleştirse, katot potansiyeli HER tepkimesi tarafından kontrol edilir. Hidrojen indirgenme tepkimesi için ağırı potansiyel yeterine yüksek ise, her bir metalle iliğkili olan akımlar limit değerlerine yaklağırlar. Bu koğullar altında akımın artması daha fazla hidrojen gaz oluşumuna neden olmaktadır. Bu durum da depozite olan alağımın atomik bileÇen oranında değiğime ve düşük depozisyon verimine yol açmaktadır (Paunovic ve Schlesinger 2006).

2.6.3. CIGS'ın Elektrodepozisyonu

Kimyasal banyo depozisyonu (CBD) ile kıyaslandığında, elektrodepozisyon için belli bağlı bazı ek donanımlara ihtiyaç vardır (uygun güç kaynağı ve elektrotlar gibi). Elektrodepozisyonunun en önemli avantajlarından biri zararlı atıkların diğer yöntemlere kıyasla daha az olmasıdır. Elektrodepozisyon çözeltisi, içindeki tuzlar yenilenecek tekrar tekrar kullanılabilir. En önemli dezavantajı ise kullanılan alttağların iletken olması zorunluluğudur.

Elektrodepozisyon, iletken alttağlara (çalışma elektrodu) gerekli iyonları içeren (Cu^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} gibi) depozisyon çözeltilerinden istenilen biçimde kaplamalar yapılabilmesi için elektrolizi kullanır. Katodik elektrodepozisyonda çalışma elektrodunun (ÇE) potansiyeli

denge durumundan negatif potansiyele doğru gittiğinde, indirgenme potansiyeli en düşük olan katyon ilk olarak indirgenir. Cu^{2+} , In^{3+} , Ga^{3+} iyonlarını içeren bir çözeltide, potansiyel yeteri kadar negatif ise iyonların hepsi alttağ yüzeyine (katot) birlikte depozite olabilmektedir. Selenyum (Se), yardımcı elektroda (YE) depozite olması beklenmesine karşın uygun koşullar altında Cu, In ve Ga ile birlikte depozite olabilmektedir (Bhattacharya 2009). CIGS'in elektrodepozisyonu koşulları, ilgili Nernst denklemine bağlı olarak Cu, In, Ga ve Se depozisyonunu sağlayan elektrokimyasal tepkimelere bağlıdır. Bu bağlamda çalışma elektrodu (katot) yüzeyine CIGS filmlerin depozisyonu en yüksek olasılıkla aşağıdaki elektrokimyasal ve kimyasal tepkimelerin bir kombinasyonu ile gerçekleşmektedir (Bhattacharya 2009).

(2.54)

(2.55)

$$\frac{[]}{[]} [] \quad (2.56)$$

(2.57)

$$\frac{[]}{[]} [] \quad (2.58)$$

(2.59)

$$\frac{[]}{[]} [] \quad (2.60)$$

(2.61)

$$[] \quad (2.62)$$

(2.63)

$$[] \quad (2.64)$$

(2.65)

$$[\quad] \quad (2.66)$$

$$(2.67)$$

Burada E, standart hidrojen elektroduna (SHE) göre elektrot denge potansiyeli ve E_0^{Cu} , E_0^{In} ve E_0^{Ga} sırasıyla Cu, In ve Ga'nın standart hidrojen potansiyelidir. F ise Faraday sabitidir (96485 Coulomb/mole). H^+ konsantrasyonu ise pH ölçeğine çevrilmiştir. Farklı kimyasal türlerinin logaritmik konsantrasyonları bazı özel değerlerinde, elektrot denge potansiyelini belirli miktar ötelemektedir (Bhattacharya 2009).

Se bileşiklerinin [Cu – Se, In_2Se_3 , Ga_2Se_3 , CuInSe_2 , Cu(InGa)Se_2] direk olarak elektrodepozisyonu mümkündür çünkü, metalik selenid bileşikleri geniş ΔG oluşum enerjisine sahiptirler (In_2Se_3 için -386 kJ/mol, Ga_2Se_3 için -418 kJ/mol ve Cu_2Se için -104 kJ/mol). Metal selenid filmlerin indirgenme potansiyelleri bu sebeple istenilen yöne kaydırılabilir. Örneğin aşağıdaki tepkime için indirgenme potansiyeli,

$$(2.68)$$

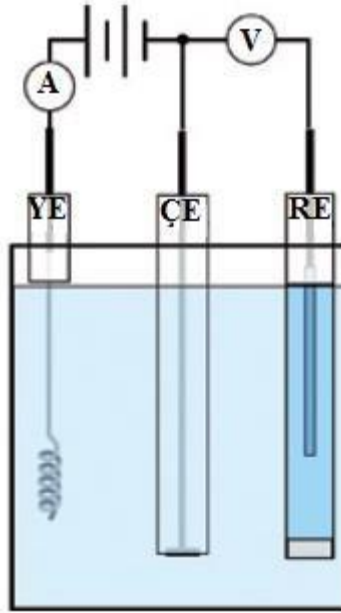
Metalik In'nin depozisyon potansiyeline göre $\Delta G/6F = +0,65$ V kadar ötelenebilir (Lincot ve ark. 2004). Bu indiyum selenidin depozisyon potansiyelinin 0,35 V'un altına indirilebileceği anlamına gelir. Benzer bir mekanizma (Kroger mekanizması) Cu – Se, Ga_2Se_3 , CuInSe_2 ve Cu(InGa)Se_2 için gerçekleştirilebilir (Bhattacharya 2009).

2.7. Elektrotlar

Elektrokimyasal tepkimeleri çalışmak için bir standart elektrokimyasal hücre kullanılmalıdır. Elektrokimyasal hücre ÇE, YE, referans elektrot (RE) ve bir elektrolitten oluşmaktadır. Şekil 2.15'te geleneksel bir üç elektrotlu elektrokimyasal hücre gösterilmektedir. ÇE yüksek iletkenliğe sahip bir materyal olmalıdır (kalay katkılı indiyum oksit, camsı karbon, paslanmaz çelik gibi). RE ise yüksek empedansa sahip ve sabit potansiyeli olan bir elektrottur. ÇE elektrodu üzerindeki net potansiyelin kontrolünü sağlar.

Yardımcı elektrot ise platin gibi iletken ve kimyasal tepkimeye girmeyen (inert) bir malzeme olarak seçilmelidir. Elektrolit ise bu üç elektrodun içine daldırıldığı çözeltilerdir. Elektrolitler sulu, susuz bir çözelti olabilir ancak iletken olmalıdır.

Elektrokimyasal ölçüm deneylerinin birçoğunda elektrotlardan birinin potansiyelinin sabit tutulması gerekmektedir. RE, ÇE potansiyelinin kontrolünü sağlar. Standart hidrojen elektrodu elektrokimyasal hücrelerde temel referans element rolünü oynar ancak pratikte kullanılması oldukça zordur. Yapılan deneysel araştırmaların çoğunda ikincil referans elektrotlar kullanılmaktadır.



Şekil 2.15. Standart üç elektrotlu elektrokimyasal hücre (Ciobanu ve ark. 2007'den değiştirilerek alınmıştır)

İdeal bir referans elektrot aşağıdaki özelliklere sahip olmalıdır (Kahlert 2002):

- 1) Kimyasal ve elektrokimyasal olarak tersinir olmalıdır. Potansiyeli Nernst denklemi ile yönetilmeli ve zamanla değişmemelidir.
- 2) Potansiyeli içerisinde küçük bir akım geçse de neredeyse sabit olmalıdır.
- 3) Potansiyelinin ısı katsayısı çok küçük olmalıdır.

Bu özelliklerin her birini aynı ölçüde taşıyan bir referans elektrot yoktur ancak bazı elektrotların davranışı bu ideal özelliklere çok yakındır. Genelde referans elektrotlar doymuş tuz çözeltisi içine daldırılmış bir metalden oluşmaktadır. Doymuş kalomel elektrot (SCE), gümüş/gümüş klorür (Ag/AgCl) ve civa/civa sülfat elektrot (Hg/Hg₂SO₄) en yaygın olarak kullanılan RE çeşitleridir.

Doymuş kalomel elektrot, 3,5 M doymuş potasyum klorür (KCl) çözeltisi ile temas halinde bulunan civa klorid (Hg₂Cl₂) kaplı civadan oluşmaktadır.



Doymuş kalomel elektrottaki toplam elektrot tepkimesi ve potansiyeli,

$$(2.70)$$



ile verilmektedir (Smith ve Stevenson 2007). SCE'nin 25 °C'deki potansiyeli normal hidrojen elektroduna (NHE) göre 0,268 V'dir.

Civa/civa sülfat referans elektrodunun yapısı SCE'ye benzemektedir. Başka bir deyişle civa, eser miktarda çözünen kaplama bileşiği civa sülfat ve SO₄²⁻ anyonu kaynağı olarak sülfürik asit veya potasyum sülfat kullanılmaktadır (Smith ve Stevenson 2007).

$$(2.72)$$



Civa(civa sülfat referans elektrodunun 25 °C'deki potansiyeli normal hidrojen elektroduna (NHE) göre 0,615 V'tur.

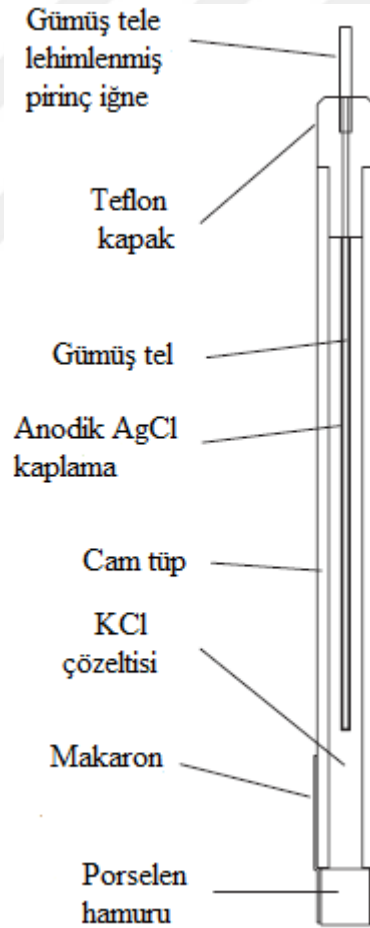
Ag/AgCl, basit yapısı, ucuz tasarımı ve zehirli olmayan bileşenleri sayesinde en yaygın olarak kullanılan referans elektrottur. Gümüş klorür kaplı saf gümüş telin doymuş KCl çözeltisine daldırılmasıyla oluşturulur (Şekil 2.16). Elektrot reaksiyonu ve potansiyeli,

(2.74)

[]

(2.75)

ile verilmektedir. Ag/AgCl referans elektrodunun 25 °C'deki potansiyeli normal hidrojen elektroduna (NHE) göre 0,222 V'dur (Smith ve Stevenson 2007).



Şekil 2.16. Ag/AgCl referans elektrot (Smith ve Stevenson 2007'den değiştirilerek alınmıştır)

3. MATERYAL VE YÖNTEM

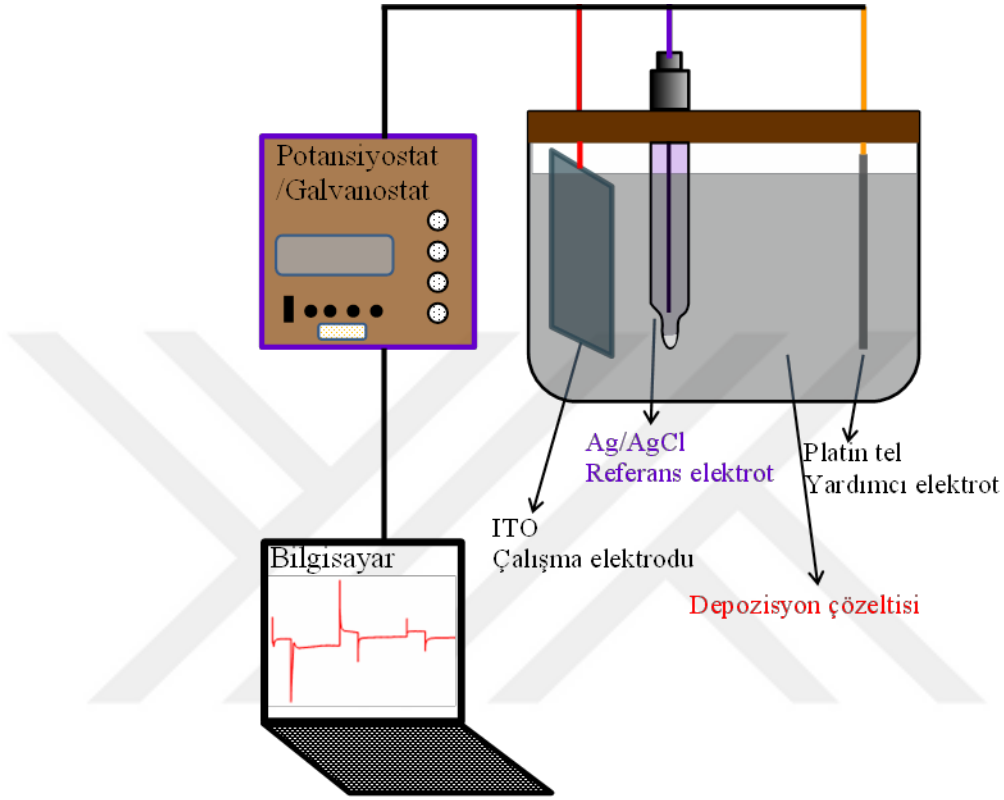
3.1 Giriş

Bu bölümde tez kapsamında yapılan deneysel çalışmalar ayrıntılı bir şekilde anlatılmaktadır. CIGS yarıiletken ince filmlerinin yanı sıra bakır indiyum sülfür (Cu - In - S, CIS) ve bakır galyum sülfür (Cu - Ga - S, CGS) öncü (precursor) yarıiletken ince filmleri de ED tekniği ile kaplanmıştır ve yapısal, elektriksel, morfolojik ve optik özellikleri üzerine karakterizasyon çalışmaları gerçekleştirilmiştir. En son olarak, bakır indiyum galyum diselenide (Cu-In-Ga-Se, CIGS) öncü filmleri elde edildikten sonra, 250, 350, 450 ve 550 °C gibi dört farklı sıcaklıkta hava ortamında her biri yarım saat süreyle fırınlanmıştır. Fırınlanan CIGS ince filmlerinin ayrıntılı fiziksel karakterizasyonları çalışılmıştır. Fırınlama sıcaklığının özellikle CIGS ince filmlerinin kristal yapı oluşumlarına etkisi araştırılmıştır. Ayrıca fırınlama nedeniyle filmlerdeki kimyasal bileşen oranlarının değişimleri yorumlanmıştır ve bu değişimlerin filmlerin yasak enerji band aralığını nasıl etkilediği araştırılmıştır.

3.2 Elektrodepozisyon Sistemi

Deneysel çalışmalarda Gamry Referans3000 Potansiyostat/Galvanostat sistemi kullanılmıştır. Gerçekleştirilen elektrokimyasal karakterizasyon ve kaplama deneyleri PHE200 fiziksel elektrokimya yazılımı ile kontrol edilmektedir. Sistem, deneysel yöntemlerin kontrol edildiği bir potansiyostat/galvanostat, verilerin kaydedilip incelendiği yazılımı yöneten bir bilgisayar ve bir elektrokimyasal hücreden oluşmaktadır (şekil 3.1). Sistemde ÇE olarak indiyum kalay oksit (indium tin oxide, ITO) kaplı cam alttağlar ($7-10 \Omega \text{ cm}^{-2}$), RE olarak Ag/AgCl ve YE olarak da platin tel kullanılmıştır. Sistemde ÇE katot, YE ise anot olarak görev yapmaktadır. ÇE ve YE üzerine farklı potansiyeller uygulanarak RE aracılığıyla ÇE üzerindeki potansiyel kontrol edilir. Elektrolitte ÇE ve YE arasında oluşan akım, potansiyel belli aralıklarda değiştirilerek ya da sabit tutularak kaydedilir. ÇE

yüzey alanı 1 x 1 cm ve ÇE ve RE arasındaki mesafe yaklaşık 1,5 cm, RE ve YE arasındaki mesafe ise yaklaşık 2 cm'dir.



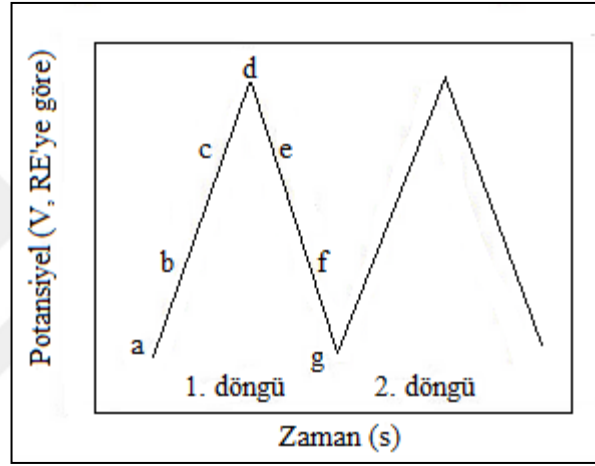
Şekil 3.1. Elektrodepozisyon sisteminin Şematik gösterimi

3.3. Dönüşümlü Voltammetri (CV)

Dönüşümlü voltammetri (cyclic voltammetry, CV), elektrokimyasal hücrede oluşan akımın kontrol edildiği elektrokimyasal bir yöntemdir. Bu teknikte ÇE'nin voltajı dögüsel olarak değitirilir ve bunun neticesinde oluşan akım ölçülür.

ÇE'nin potansiyeli, sabit bir potansiyeli olan referans elektroda göre ölçülür. Uygulanan dış potansiyel sonucunda şekil 3.2'de görüldüğü gibi bir uyarma sinyali oluşur. şekildeki negatif ileri yönde taramada, potansiyel büyük bir değerden (a) başlar ve tarama daha düşük bir değerde (d) sonlanır. Pik noktasındaki potansiyel d , manevra potansiyeli olarak bilinir ve bu nokta bir analitin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi için yeterince uygun bir potansiyeldir. Ters yöndeki tarama, potansiyelin pozitif yönde tarandığı d noktasından g

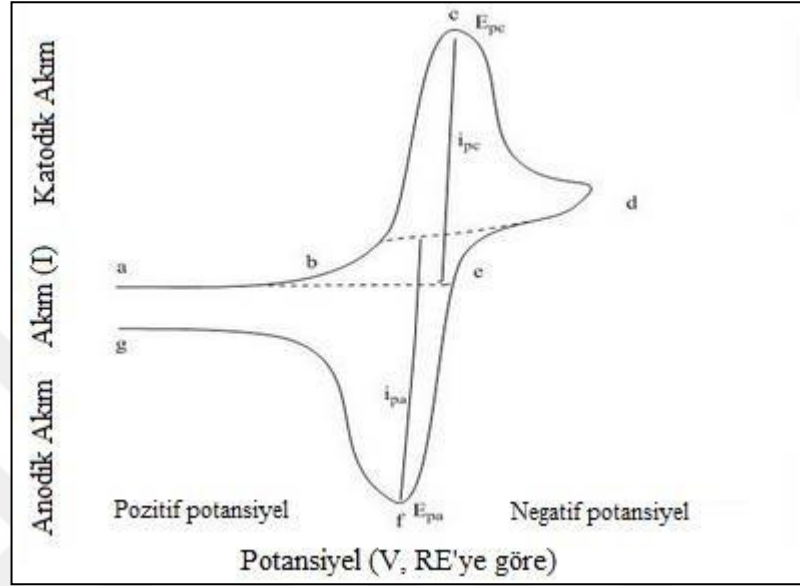
noktasına doğru gerçekleşir. Şekil 3.2’de gösterildiği gibi, a ’dan d ’ye doğru tipik bir indirgenme ve d ’den g ’ye doğru yükseltgenme gerçekleşir. Dikkat edilmelidir ki taramanın pozitif potansiyelden başlaması durumunda, bazı analitler ilk olarak yükseltgenmeye maruz kalır. Bu döngü sürekli tekrarlanabilir ve tarama hızı da ayarlanabilir. Elde edilen uyarma sinyalinin eğimi tarama hızını verir. Dönüştürümlü bir voltammogram, gerilim taraması boyunca çalışma elektrotunun akımının ölçülmesiyle elde edilir.



Şekil 3.2. CV uyarma sinyali

Şekil 3.3’te tek bir elektronun indirgenmesi ve yükseltgenmesi sonucundaki dönüştürümlü voltammogramı gösterilmektedir. Görüldüğü gibi, indirgenme süreci a başlangıç potansiyelinden d manevra potansiyeline doğru gerçekleşir. Bu bölgede potansiyel, indirgenme meydana gelmesi için negatif yönde taranır. Elde edilen akım katodik akım (i_{pc}) olarak tanımlanır. E_g potansiyel piki c noktasında oluşur ve katodik pik potansiyeli (E_{pc}) olarak bilinir. Elektrotun yüzeyindeki alttaçın tamamı indirgendiğinde E_{pc} ’ye ulaşılır. Manevra potansiyeli d ’ye ulaşıldıktan sonra, tarama d ’den g ’ye doğru pozitif yönde olur. Bu durum sonucunda anodik akım (i_{pa}) meydana gelir ve yükseltgenme gerçekleşir. Potansiyel piki f anodik pik potansiyeli (E_{pa}) olarak adlandırılır ve elektrotun yüzeyindeki alttaçın tamamı yükseltgendiğinde E_{pa} ’ye ulaşılır. E_{pc} , E_{pa} ve arasındaki bağıntılar aşağıdaki gibidir (Kissinger 1983):

(3.1)



Şekil 3.3. Tek bir elektronun indirgenmesi-yükseltgenmesi voltammogramı (http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry, 2005)

Anodik ve katodik yöndeki pik akımları i_{pa} ve i_{pc} 25 °C Nernst denkleminde yararlanılarak türetilen aşağıdaki denklem yoluyla hesaplanabilir (Kissinger 1983).

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} = \frac{E_{pa} - E_{pc}}{v} \quad (3.2)$$

Burada i_p , Amper (A) cinsinden pik akımı; n , elektron stoikiyometrisi; A , cm^2 cinsinden elektrot alanı; D , difüzyon katsayısı (cm^2/s); C , molar konsantrasyon (mol/cm^3) ve v , tarama hızıdır (V/s).

Tez çalışmaları kapsamında yapılan CV analizlerinden elde edilen bütün dönüşümlü voltammogramlar 20 mV/s tarama hızında ilk olarak katodik yönde ve ardından anodik yönde tarama yapılarak kaydedilmiştir.

3.4. Çözeltilerin Hazırlanması

DeneYlerde kullanılan CuCl_2 , GaCl_3 , InCl_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, H_2SeO_3 , LiCl kimyasallarının tamamı Sigma-Aldrich'den alınmıştır ve % 99'dan daha yüksek saflışa sahiptirler.

ITO kaplı cam alttaçlar 1x2,5 cm boyutlarında mekanik olarak şizilerek kırılıp ardından ultra saf su ile üzerlerinde her hangi bir parçacık kalmaması için durulanmıştır. Ardından 15 dk aseton, 15 dk isopropanol ve 15 dk saf su içerisinde ultrasonik titreştirici ile temizlenmiş ve hızlıca kurutulmuştur. Ana çözücü olarak kullanılan ultra saf suyun pH'si 6,52 ve direnci yaklaşık 16 M Ω olarak ölçülmüştür. CGS, CIS ve CIGS ince filmlerin elektrokimyasal karakterizasyon ve depozisyon çalışmalarının yapıldığı çözeltilerin pH'si hidroklorik asit (HCl) kullanılarak istenilen değere getirilmüştir. Bütün çözeltiler oda sıcaklığında (25 °C) hazırlanmıştır. Bütün deneyler, toplam hacmi 50 ml olan çözelti ortamlarında gerçekteştirilmüştir.

CGS ince filmlerin depozisyon çözeltileri 200 mM LiCl, 10 mM CuCl_2 , 20 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve 0 – 25 mM GaCl_3 (0 mM ile 25 mM arasında 5 mM artırılarak) içermektedir. CIS ince filmlerin depozisyon çözeltileri ise 200 mM LiCl, 10 mM CuCl_2 , 20 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ve 20 mM InCl_3 içermektedir. CIGS ince filmlerin çözeltileri 200 mM LiCl, 10 mM CuCl_2 , 20 mM InCl_3 ve 20 mM H_2SeO_3 içermektedir. Çözeltilerin pH'si yeterli miktarda HCl ilave edilerek CGS çözeltileri için $2,00 \pm 0,01$, CIS çözeltileri için $2,00 \pm 0,01$ ve CIGS çözeltileri için $1,7 \pm 0,01$ değerine ayarlanmıştır.

Üretilen tüm yarıiletken ince filmlerin elektrokimyasal karakterizasyonu CV tekniğiyle yapılmıştır. CV tekniğiyle Cu, In, Ga, S ve Se elementlerinin indirgenme potansiyelleri (ya da kaplama potansiyelleri) belirlendikten sonra farklı depozisyon yöntemleri ile CGS, CIS ve CIGS filmlerinin depozisyonu gerçekteştirilmüştir.

3.5. CGS, CIS ve CIGS İnce Filmlerin Karakterizasyonları

Üretilen yarıiletken ince filmlerinin yapısal, yüzeysel, elektriksel ve optik özellikleri araştırılmıştır. İnce filmlerin yüzey özellikleri Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi Fizik Bölümü Mikroskopi Laboratuvarı'nda bulunan Carl Zeiss EVO 40 taramalı elektron mikroskobu (Scanning Electron Microscope, SEM) ile ve filmlerin kimyasal bileşen analizleri aynı cihazda bulunan enerji dağılımlı X-ışınları detektörü (Energy Dispersive X-rays Detector, EDX) ile belirlendi. Shimadzu-SolidSpec-2700 UV-VIS-NIR spektrofotometre ile ince filmlerin optik özellikleri incelendi. İnce filmlerin elektriksel özellikleri ile ilgili analizler HMS-3000 Hall-Efekt ölçüm sistemi ile gerçekleştirildi. Film kalınlıkları Uludağ Üniversitesi Fen-Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü, Organik Kimya Laboratuvarında bulunan Zeta-20 optik profilometre (Optic Profilometer) ile ölçüldü. CIGS ince filmlerin yapısal özellikleri Afyon Kocatepe Üniversitesi Teknoloji Uygulama ve Araştırma Merkezi'nde bulunan Bruker D8 X-Ray Diffractometer (XRD) cihazı ile analiz edildi.

4. BULGULAR

4.1. Cu–Ga–S Öncü Yarıiletken İnce Filmleri

4.1.1. Giriş

CGS yarıiletken ince filmler ED yöntemiyle tek adımda birlikte depozisyon tekniği ile ITO kaplı cam alttaçlar üzerine kaplanmıştır. Tekli Cu, Ga ve S, ikili Cu - Ga, Cu – S ve Ga – S ve üçlü Cu – Ga – S sistemlerinin elektrokimyasal karakterizasyonu CV yöntemiyle çalışılmıştır. CV çalışmaları için hazırlanan çözeltiler çözünen maddelerin molar konsantrasyonları ile birlikte Çizelge 4.1’de verilmiştir. Üç elementin de birlikte depozisyon potansiyelini belirlemek amacıyla tekli, ikili ve üçlü sistemlerin dönüşümlü voltammetri çalışmalarından elde edilen veriler değerlendirilmiştir.

Çizelge 4.1. Tekli Cu, Ga, S ve ikili Cu - Ga, Cu – S, Ga – S sistemlerinin çözelti konsantrasyonları

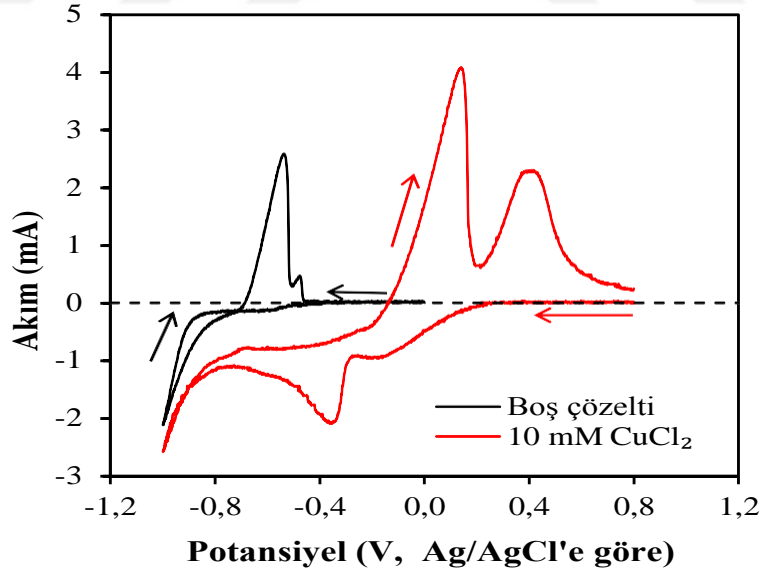
Çözelti Adı	LiCl (mM)	CuCl ₂ (mM)	GaCl ₃ (mM)	Na ₂ S ₂ O ₃ (mM)
Boğ çözelti	200	-	-	-
G1	200	10	-	-
G2	200	-	-	20
G3	200	-	20	-
G4	200	10	-	20
G5	200	10	5	-
G6	200	-	5	20

4.1.2. Dönüşümlü Voltammetri

CV çalışmaları kapsamında öncelikle boğ çözelti hazırlandı (blank solution). Boğ çözeltinin pH’ı uygun miktarda HCl ilavesi ile 2,00 değerine getirildi ve 0 V ile -1 V aralığında dönüşümlü voltammetri çalışması yapıldı. Daha sonra G1 çözeltisi hazırlandı ve 0,8 V ile -

1 V potansiyel aralığında dönüçümlü voltammogramı kaydedildi. Şekil 4.1’de boş çözelti ve G1 çözeltisinin dönüçümlü voltammogramları gösterilmektedir. Boş çözelti için katodik bölgede herhangi bir pik gözlenmemiştir. Bunun nedeni lityumun (Li) son derece negatif olan indirgenme potansiyeline (yardımcı elektroda göre -3,04 V) sahip olmasıdır. Potansiyel -0,8 V’den daha da negatif yönde ilerlediğinde akımda gözlenen artış ITO yüzeyinde H^{+} ’nın H_2 ’ye indirgenmesidir (hydrogen evolution reaction, HER). G1 çözeltisinin dönüçümlü voltammogramında katodik yöndeki taramada -0,35 V’de ortaya çıkan pik ise Denklem (4.1)’de verildiği gibi Cu^{+2} ’nin Cu ’ya indirgenme tepkimesini gösterir (Lee ve ark. 2014). Anodik taramada ise 0,15 V ve 0,45 V’te iki yükseltgenme piki gözlenmiştir. Bu pikler sırasıyla Cu ’nun Cu^{+} ’ya ve Cu^{+} ’ye yükseltgenme tepkimelerine yani depozite edilen Cu ’nun ITO yüzeyinden sökülmesine işaret eder.

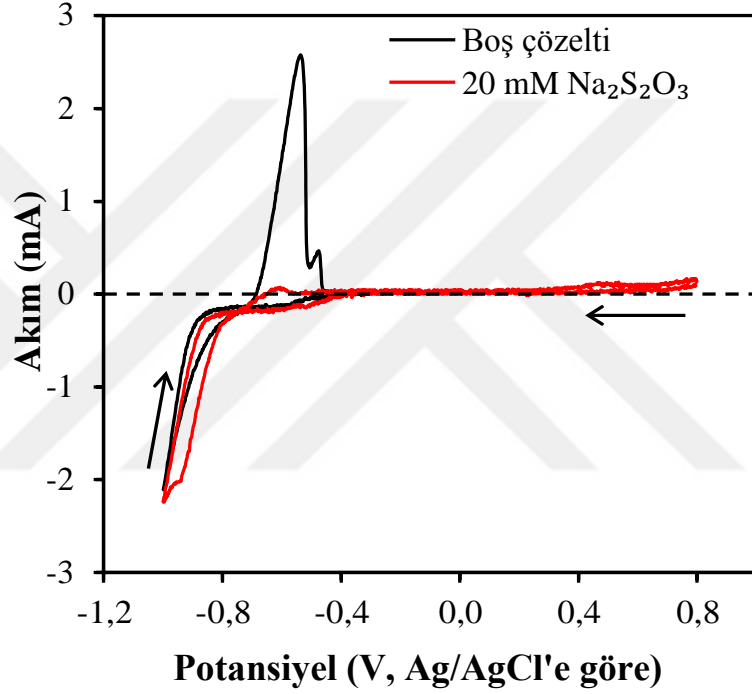
(4.1)



Şekil 4.1. Boş çözeltinin ve G1 çözeltisinin ITO elektrot üzerine dönüçümlü voltammogramı

Boğ çözelti ve G2 çözeltisinin dönüçümlü voltammogramı şekil 4.2’de gösterilmiştir. İleri yöndeki (anodik) taramada -0,9 V’ta gözlenen pik Denklem (4.2)’de verildiği gibi S⁻’ün S²⁻’ye indirgenme pikidir (Yukawa ve ark. 1996).

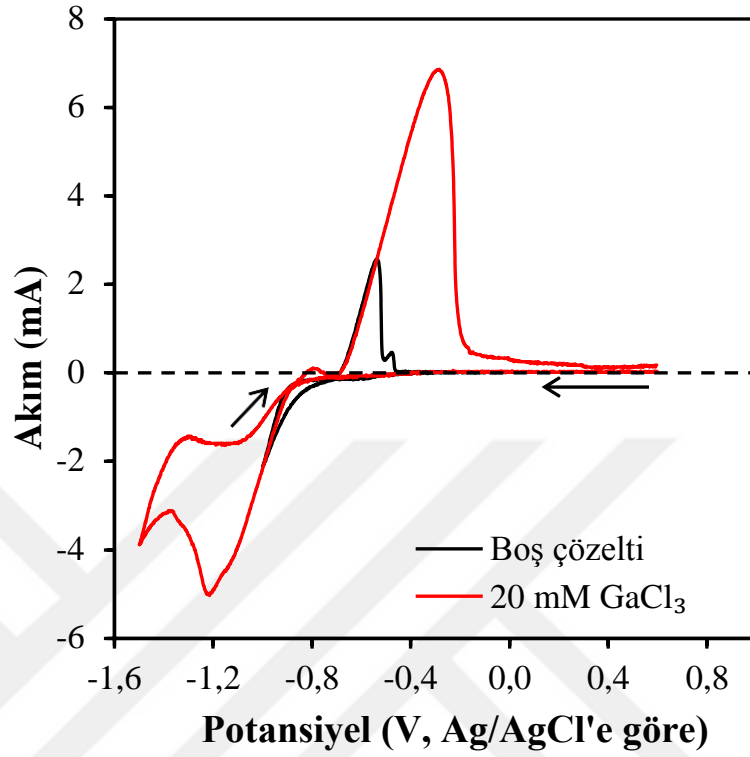
(4.2)



Şekil 4.2. Boğ çözeltinin ve G2 çözeltisinin ITO elektrot üzerine dönüçümlü voltammogramı

Şekil 4.3’te ise boğ çözelti ve G3 çözeltisinin döngüsel voltamogramları gösterilmektedir. Ga’nın indirgenme piki -1,2 V’ta elde edilmiştir (Ribeaucourt ve ark. 2011) (Denklem 4.3). Anodik taramada -0,3 V’ta gözlenen yükseltgenme piki ise katodik taramada oluşan Ga kaplamasının söküldüğü anlamına gelir.

(4.3)

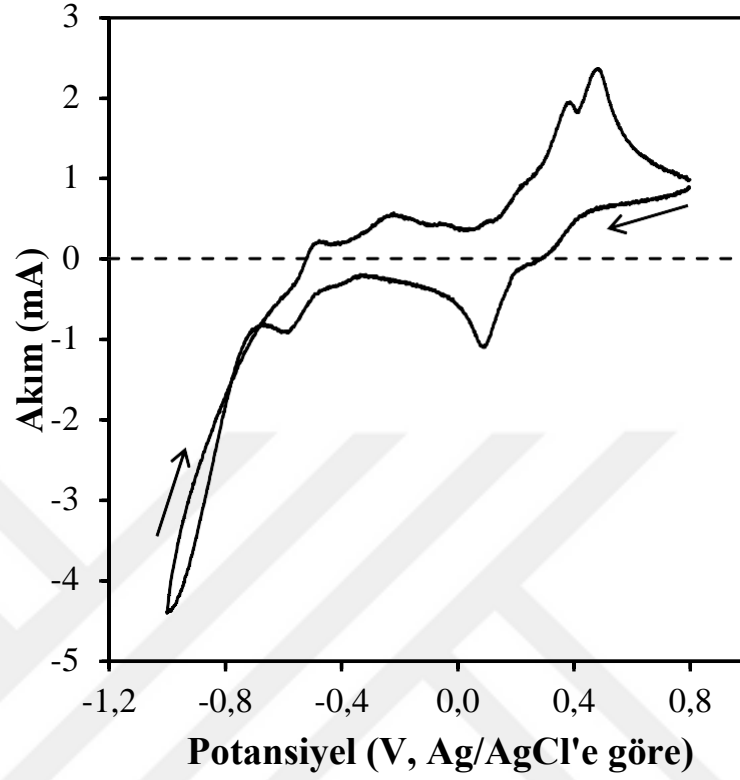


Şekil 4.3. Boş çözeltinin ve G3 çözeltisinin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı

G4 çözeltisinin dönüşümlü voltammogramı şekil 4.4'te verilmiştir. G1 ve G2 sistemleri ile karşılaştırıldığında, katodik yöndeki taramada iki farklı indirgenme piki gözlenmektedir. İlk pik +0,07 V'de ortaya çıkmaktadır ve Denklem (4.4)'e göre Cu^{+2} 'nin Cu^{+1} 'e indirgenme piki (Lai ve ark. 2011). İkinci pik -0,6 V'ta gözlenmiştir ve Cu ve S'un birlikte deposiyonuna atfedilebilir. Anodik yöndeki taramada gözlenen yükseltgenme pikleri ise katodik yönde ÇE yüzeyinde oluşan kaplamanın sökülmesine karşılık gelmektedir.

(4.4)

Şekil 4.5'te G5 çözeltisinin dönüşümlü voltammogramı gösterilmektedir. G1 sistemi ile kıyaslandığında katodik yöndeki taramada -0,35 V'ta görülen indirgenme piki Denklem (4.3)'e göre Cu^{+2} 'nin Cu^0 'ya indirgenme reaksiyonuna işaret eder. Ayrıca -1,0 V'ta s-Şekilli bir pik gözlenmiştir. Bu pik ise Cu ve Ga'nın birlikte kaplanmasına atfedilebilir.

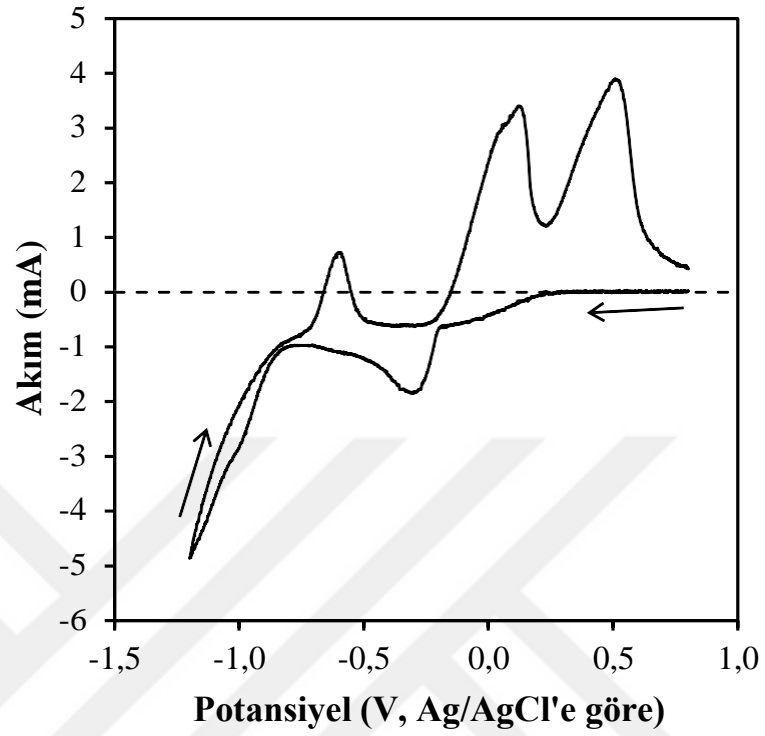


Şekil 4.4. G4 çözeltisinin ITO elektrot üzerine dönüştümlü voltammogramı

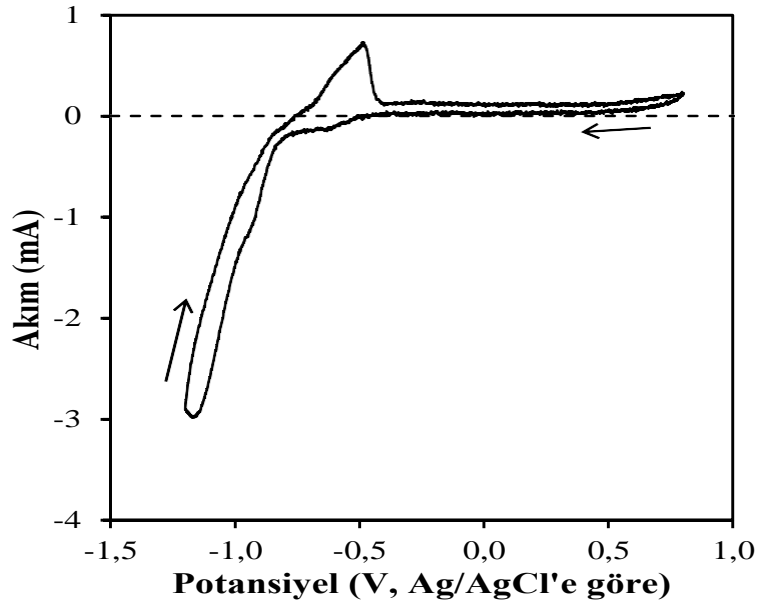
G6 çözeltisinin dönüştümlü voltammogramı Şekil 4.6'da verilmiştir. Katodik taramada G2 sistemi ile karşılaştırıldığında, -0,95 V'ta gözlenen şekilli pik Denklem (4.5) ve Denklem (4.6)'ya göre ITO yüzeyinde Ga_2S_3 ya da Ga_2O_3 oluşumu ile ilgilidir (Chowdhury ve Ichumura 2009). Anodik taramada gözlenen yükseltgenme piki ise katodik taramada elektrot yüzeyinde oluşan kaplamaların sökülmesine işaret eder.

(4.5)

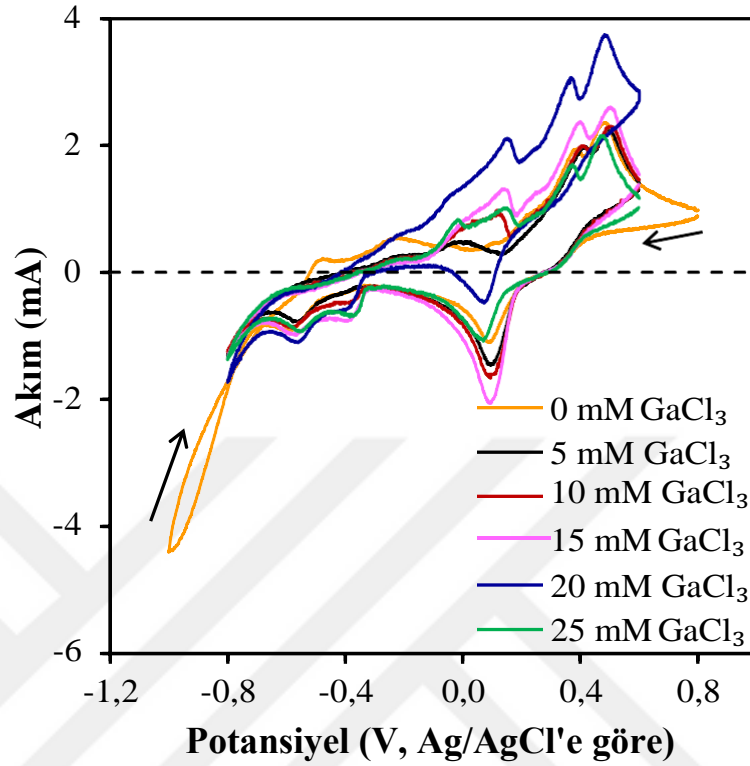
(4.6)



Şekil 4.5. G5 çözeltisinin ITO elektrot üzerine dönüştürümlü voltammogramı



Şekil 4.6. G6 çözeltisinin ITO elektrot üzerine dönüştürümlü voltammogramı

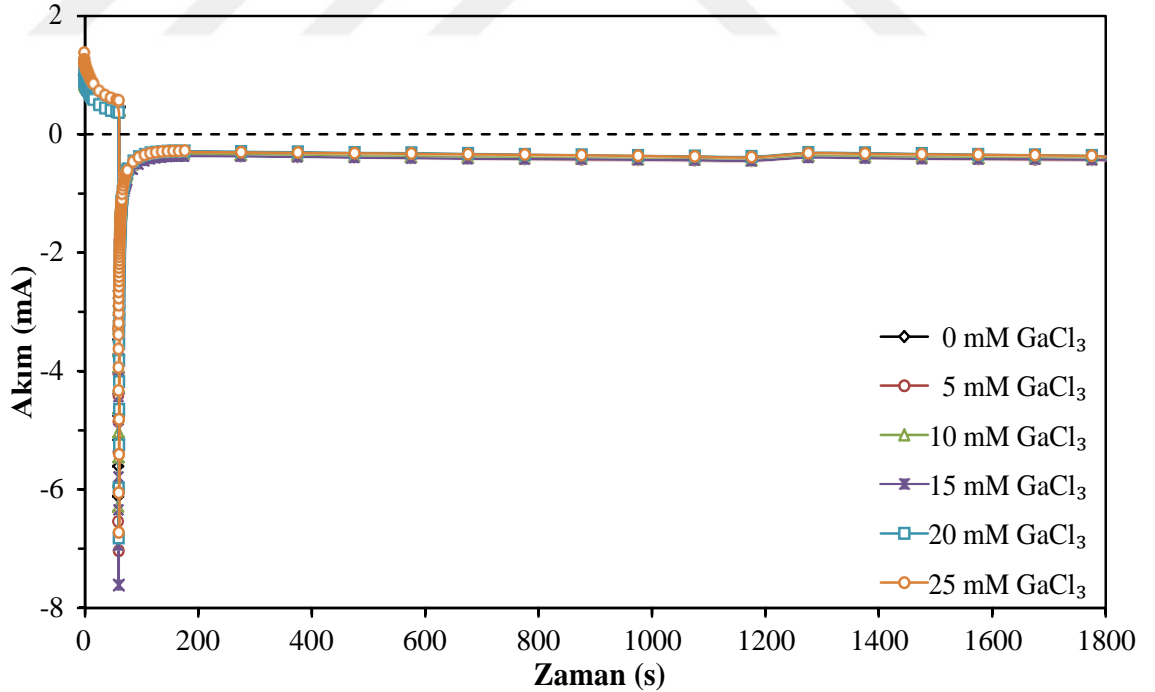


Şekil 4.7. Üçlü Cu – Ga – S sisteminin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı

Tekli ve ikili sistemlerin CV analizleri tamamlandıktan sonra üçlü Cu – Ga – S sistemi araştırılmıştır. Üçlü sistemin çözeltileri 200 mM LiCl, 10 mM CuCl₂, 20 mM Na₂S₂O₃ ve 0-25 mM GaCl₃’den oluşmaktadır. GaCl₃ konsantrasyonları 0 mM’den başlayıp 5 mM arttırılarak 25 mM’ kadar değiştirilmiştir. Bu şekilde üçlü sistem için beş farklı çözelti hazırlanmış ve +0,6 V ile -0,8 V aralığında CV analizi yapılmıştır. Şekil 4.7’de üçlü sistem çözeltilerinin dönüşümlü voltammogramları G4 sisteminin dönüşümlü voltammogramı ile birlikte verilmiştir. GaCl₃ konsantrasyonu arttıkça -0,4 V’de bir indirgenme piki ortaya çıktığı açıkça görülmektedir. Bu pikin ise Cu, Ga ve S’nin birlikte depozisyonuna ilişkin pik olduğu düşünülmektedir.

4.1.3. Cu - Ga - S Öncü Yarıiletken İnce Filmlerinin Elektrodepozisyonu

CGS öncü yarıiletken ince filmlerin, GaCl_3 konsantrasyonu 0 mM'den başlayarak her defasında 5 mM artırılarak 25 mM'ye kadar değiştirilmiştir ve böylece altı farklı çözelti oluşturulup ITO kaplı cam alttaçlar üzerine depozisyonu gerçekleştirilmiştir. CV çalışmalarından elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde altı adet ince film -0,6 V sabit potansiyelde 30 dakika süreyle kaplanmıştır. Filmlerin depozisyonu boyunca çözeltide oluşan akım, zamana bağlı olarak kaydedilmiştir (şekil 4.8). Bütün filmlerin depozisyonunda çözeltide oluşan akım başlangıçta yaklaşık -4 mA ile -8 mA aralığında değişerek başlamış ve çok kısa bir süre içinde yaklaşık -0,4 mA değerinde sabitlendiği gözlenmiştir. Bu yöntemle depozisyonu gerçekleştirilen CGS öncü yarıiletken ince filmlerin yapısal, yüzeysel, optik ve elektriksel özellikleri GaCl_3 konsantrasyonuna bağlı olarak incelenmiştir.



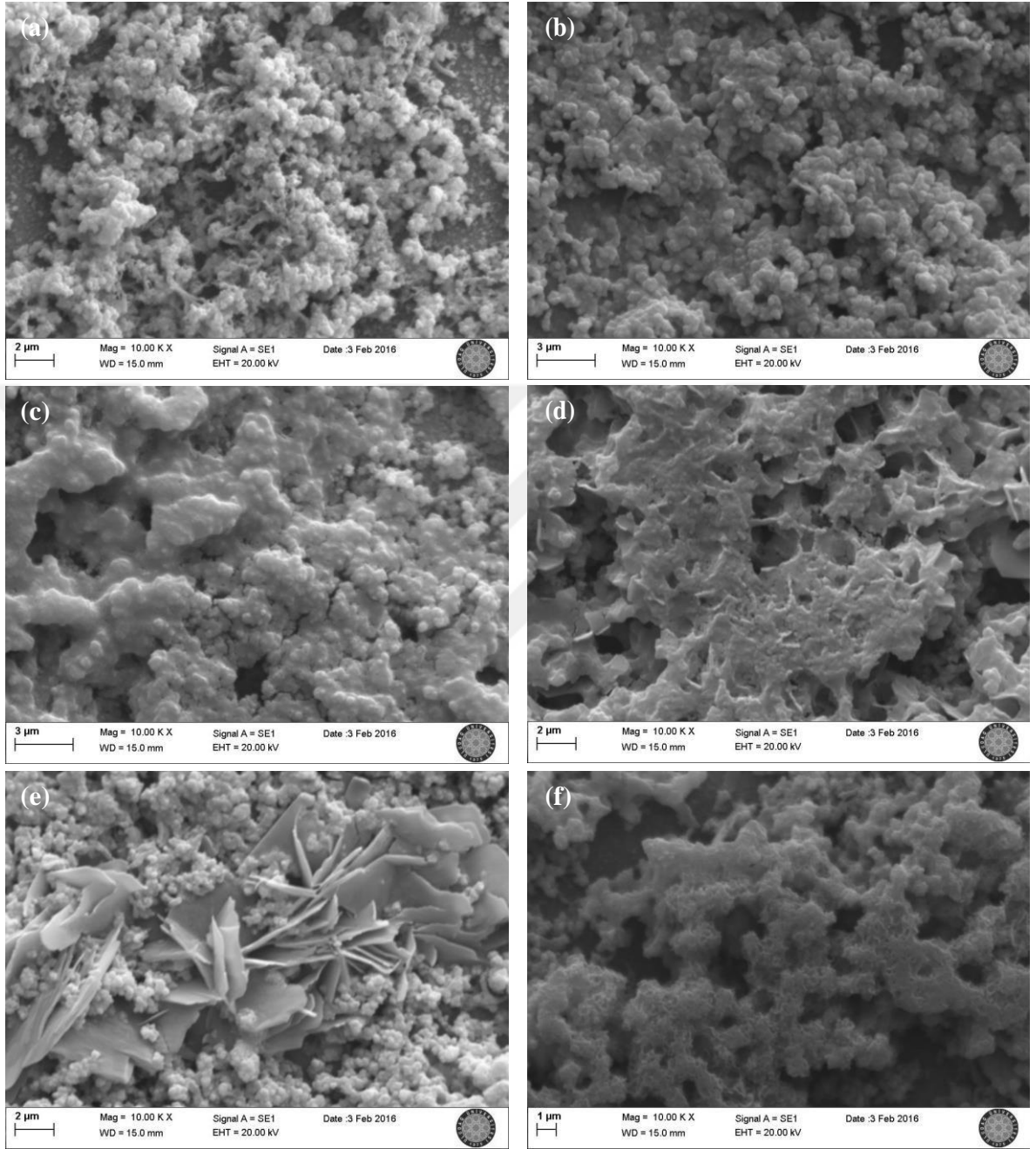
Şekil 4.8. ITO alttaç üzerine CGS öncü filmlerinin kaplanması sırasında 1800 s boyunca kaydedilen zamana bağlı çözelti akımı değişimi

4.1.4. Yapısal, Elektriksel ve Optik Analizler

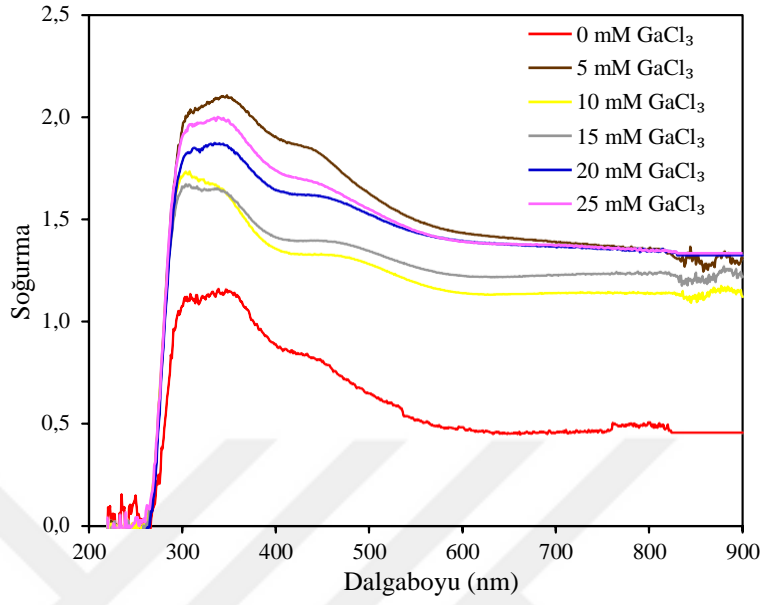
CGS öncü yarıiletken ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.9'da verilmiştir. Depozisyon çözeltisindeki GaCl_3 konsantrasyonu artırıldığında CGS öncü filmlerin yüzey özelliklerindeki değişim açıkça görülebilmektedir. Depozisyon çözeltisinde GaCl_3 yokluğunda depozite edilen ince filmin yüzeyinde küresel tanecikli yapılar gözlenmiştir (Şekil 4.9.a). Çözeltideki GaCl_3 konsantrasyonu artmaya başladığında filmlerin küresel tanecikli yapıdan uzaklaşarak yığın şeklinde depozite olduğu ve aynı zamanda yüzeydeki boşlukların azaldığı görülmüştür (Şekil 4.9.b, c). GaCl_3 konsantrasyonu 15 mM ve üstüne çıkarıldığında filmlerin yüzeyinde ağımsı ve plakalar halinde yapılar gözlenmiştir (Şekil 4.9 d, e, f).

Optik profilometre ile yapılan ölçümler sonucunda film kalınlıklarının 324 nm ile 501 nm arasında değiştiği belirlenmiştir. Elektriksel ölçümler sonucu CGS ince filmlerin p-tipi yarıiletken özellikler gösterdiği görülmüştür. Önce filmlerin Taçiyıcı konsantrasyonları ise $2,32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ile $9,55 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ arasında değişmektedir.

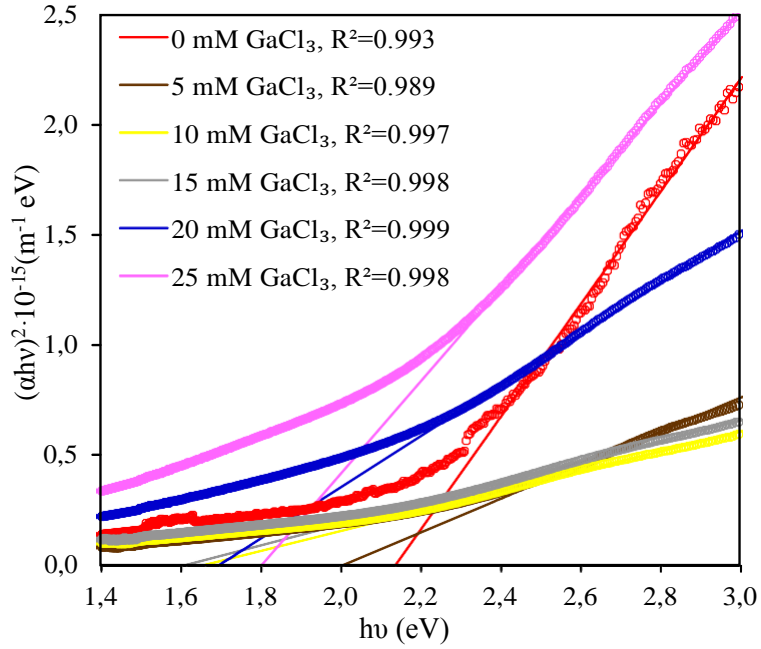
CGS öncü yarıiletken ince filmlerin 200 nm – 900 nm aralığında elde edilen soğurma spektrumları Şekil 4.10'da verilmiştir. CGS öncü filmlerin soğurma spektrumlarından görüldüğü gibi depozisyon çözeltisindeki GaCl_3 konsantrasyonu arttıkça filmlerin soğurma karakteristiklerinin genel olarak benzer özellikler gösterdiği görülmüştür. CGS öncü yarıiletken ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları, filmlerin görünür ışık soğurma eğrileri ve kalınlık değerlerinden yararlanılarak Denklem (2.35)'e göre $(ahv)^2$ 'nin hv 'ye göre değişiminin çizilmesiyle elde edilen eğrilerin doğrusal kısımlarının uzatılması sonucu belirlenmiştir (Şekil 4.11). CGS öncü yarıiletken öncü filmlerin E_g 'leri depozisyon çözeltisindeki GaCl_3 konsantrasyonu 0 mM'den 25 mM'ye doğru değişirken sırasıyla 2,14 eV, 2,01 eV, 1,66 eV, 1,61 eV, 1,70 eV ve 1,80 eV olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.9. ITO alttaçlar üzerine CuCl_2 (10 mM) ve $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (20 mM) konsantrasyonlarının sabit tutularak GaCl_3 konsantrasyonunun değİştirildiği altı farklı çözelti ortamında üretilen Cu-Ga-S öncü filmlerinin 10000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri: a) 0 mM GaCl_3 b) 5 mM GaCl_3 c) 10 mM GaCl_3 d) 15 mM GaCl_3 e) 20 mM GaCl_3 f) 25 mM GaCl_3 .



Şekil 4.10. ITO altağ üzerine depozite edilen Cu-Ga-S öncü ince filmlerinin UV-VIS bölgede ölçülen soğurma spektrumları



Şekil 4.11. Altı farklı depozisyon çözeltilerinde üretilen Cu-Ga-S öncü ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değişimleri

Çizelge 4.2. Cu – Ga - S öncü filmlerin EDX analizleri ile elde edilmiş kimyasal bileşen oranları, film kalınlıkları, enerji bant aralıkları, taşıyıcı konsantrasyonları

Çözelti bileşenleri	Cu (%)	Ga (%)	S (%)	Kalınlık (nm)	E _g	Taşıyıcı konsantrasyonu (x10 ¹⁶ 1/cm ³)
10 mM CuCl ₂ 20 mM Na ₂ S ₂ O ₃ 0 mM GaCl ₃	83,64	0	16,36	375	2,14	4,78
10 mM CuCl ₂ 20 mM Na ₂ S ₂ O ₃ 5 mM GaCl ₃	74,66	5,69	19,65	501	2,01	6,25
10 mM CuCl ₂ 20 mM Na ₂ S ₂ O ₃ 10 mM GaCl ₃	71,02	4,92	24,06	371	1,66	9,55
10 mM CuCl ₂ 20 mM Na ₂ S ₂ O ₃ 15 mM GaCl ₃	71,75	6,78	21,48	399	1,61	4,57
10 mM CuCl ₂ 20 mM Na ₂ S ₂ O ₃ 20 mM GaCl ₃	57,82	7,80	34,38	324	1,70	2,32
10 mM CuCl ₂ 20 mM Na ₂ S ₂ O ₃ 25 mM GaCl ₃	70,60	6,55	22,85	331	1,80	5,89

CGS öncü yarıiletken ince filmlerin EDX analizi sonuçları E_g , kalınlık ve taşıyıcı konsantrasyonu değerleriyle birlikte Çizelge 4.2’de verilmiştir. CGS öncü filmlerdeki Ga kimyasal bileşeni oranları % 4,92 ile % 7,80 arasında değiştiği bulunmuştur. 20 mM $GaCl_3$ içeren depozisyon çözeltisi ile depozite edilen ince filmin en yüksek Ga bileşen oranına sahip olduğu görülmektedir. Şekil 4.9.f’deki SEM görüntüsünde de görüldüğü gibi en yüksek Ga kimyasal bileşenine sahip CGS öncü yarıiletken ince filmin yüzeyindeki plakalı oluşumlarla diğer filmlerde karşılaşılmamıştır.

4.2. Cu – In – S Öncü Yarıiletken İnce Filmleri

4.2.1. Giriş

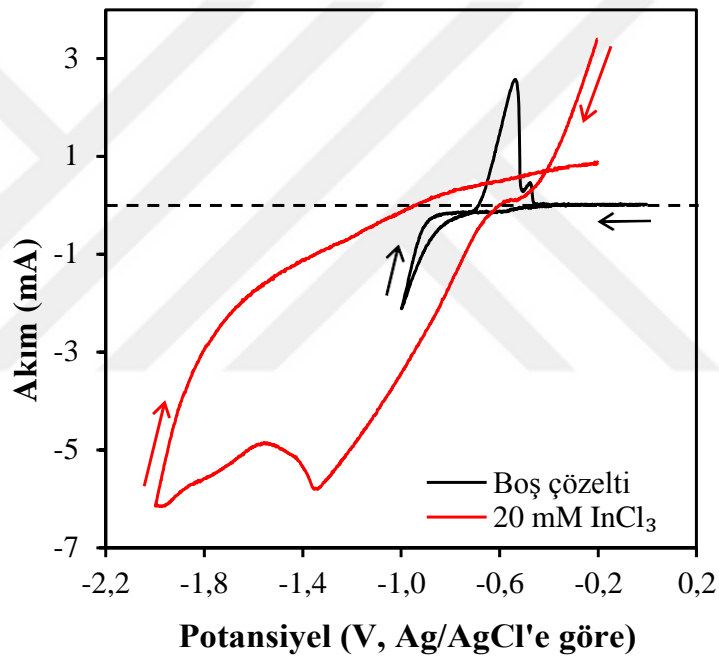
CIS öncü yarıiletken ince filmler ED yöntemiyle tek adımda birlikte depozisyon ile ITO kaplı cam alttaçlar üzerine kaplanmıştır. Tekli Cu ve S sistemlerinin dönüşümlü voltammogramları Kesim 4.1.2’de verildiğinden Kesim 4.2.2’de sadece tekli In ve üçlü Cu – In – S sistemlerinin CV çalışmaları verilmiştir. CGS öncü filmlerinden farklı olarak en uygun birlikte depozisyon potansiyelini belirlemek amacıyla CIS öncü filmleri farklı potansiyellerde üretilmiştir.

4.2.2. Dönüşümlü Voltammetri

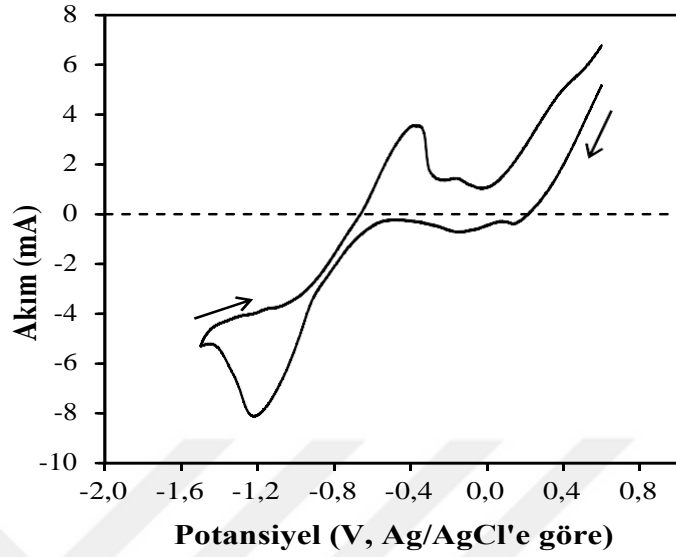
Tekli In sisteminin CV analizi için 200 mM LiCl, 20 mM $InCl_3$ içeren 50 ml çözelti hazırlanmış ve gerekli miktarda HCl ilave edilerek pH 2,00 değerine getirilmiştir. Şekil 4.12’de boş çözelti ve tekli In sistemi çözeltisinin dönüşümlü voltammogramı verilmiştir. Tekli In sisteminin dönüşümlü voltammogramı -0,2 V ile -2,0 V aralığında ve 20 mV/s tarama hızında kaydedilmiştir. Şekil 4.12.’de -0,6 V ile -1,4 V aralığında görülen çözelti akımı artışı Denklem (4.7)’ye göre In^{+3} ’ün In ’a indirgenme tepkimesidir (Shivagan ve ark. 2007). Çözelti akımının -1,5 V’den daha negatif bölgedeki artışın ise HER reaksiyonu sebebiyle olduğuna karar verilmiştir.

(4.7)

Üçlü Cu – In – S sistemi CV analizi için 200 mM LiCl, 10 mM CuCl₂, 20 mM InCl₃ ve 20 mM Na₂S₂O₃ içeren 50 ml hacimli bir çözelti hazırlanmıştır. Şekil 4.13’de üçlü Cu – In – S sisteminin dönüşümlü voltammogramı verilmiştir. -0,25 V’de görülen pik Denklem (4.1)’e göre Cu⁺²’nin Cu’ya indirgenme tepkimesine, -1,2 V’de görülen pik ise Cu, In ve S elementlerinin birlikte depozisyonuna atfedilebilir.



Şekil 4.12. Boş çözelti ve 20 mM InCl₃ ve 200 mM LiCl içeren çözeltinin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı



Şekil 4.13. 200 mM LiCl, 10 mM CuCl₂, 20 mM InCl₃ ve 20 mM Na₂S₂O₃ içeren çözeltinin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı

4.2.3. Cu - In - S Öncü Yarıiletken İnce Filmlerinin Elektrodpozisyonu

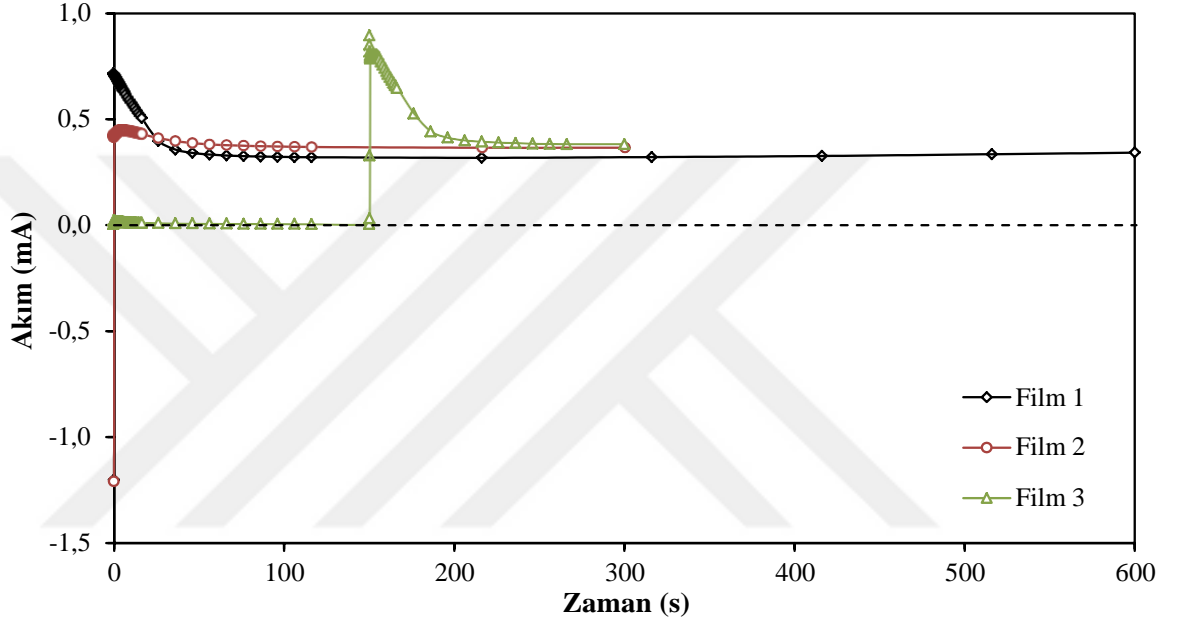
CIS öncü yarıiletken öncü filmlerin elektrodpozisyonu için 200 mM LiCl, 10 mM CuCl₂, 20 mM InCl₃ ve 20 mM Na₂S₂O₃ içeren 50 ml hacimli bir çözelti hazırlanmıştır. CIS ince filmlerin depozisyon parametreleri Çizelge 4.3'te verilmiştir.

Çizelge 4.3. CIS öncü filmlerinin depozisyon parametreleri

Film Adı	Potansiyel (V)	Süre (s)
Film1	-1,10	600
Film2	-0,90	300
Film3	-0,25 -1,10	150 150

Şekil 4.14'te Film1, Film2 ve Film3 materyallerinin ITO yüzeyler üzerine depozisyonu boyunca çözelti akımının zamana göre değişimleri verilmiştir. Film1 ve Film2 CIS ince

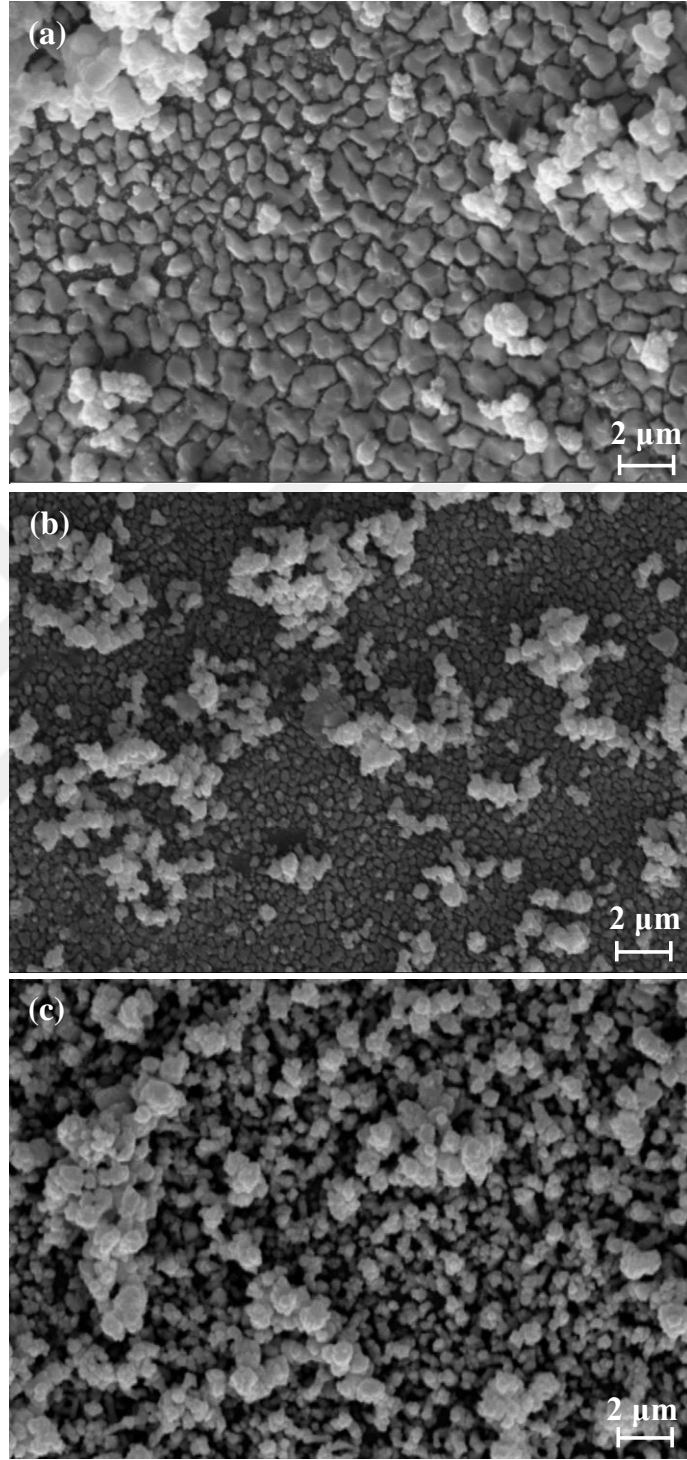
filmleri tek potansiyelde, Film3 ince filmi ise aynı çözültide art arda iki farklı potansiyelde depozite edilmiştir. Cu – In – S sisteminin dönüşümlü voltammogramı sonucunda geniş bir birlikte depozisyon piki elde edildiğinden öncü filmlerin depozisyonunda en uygun yöntemi belirleyebilmek amacıyla bu şekilde bir yol izlenmesine karar verilmiştir.



Şekil 4.14. ITO alttağ üzerine Cu-In-S öncü filmlerinin kaplanması sırasında kaydedilen akım-zaman değişimleri

4.2.4. Yapısal, Elektriksel ve Optik Analizler

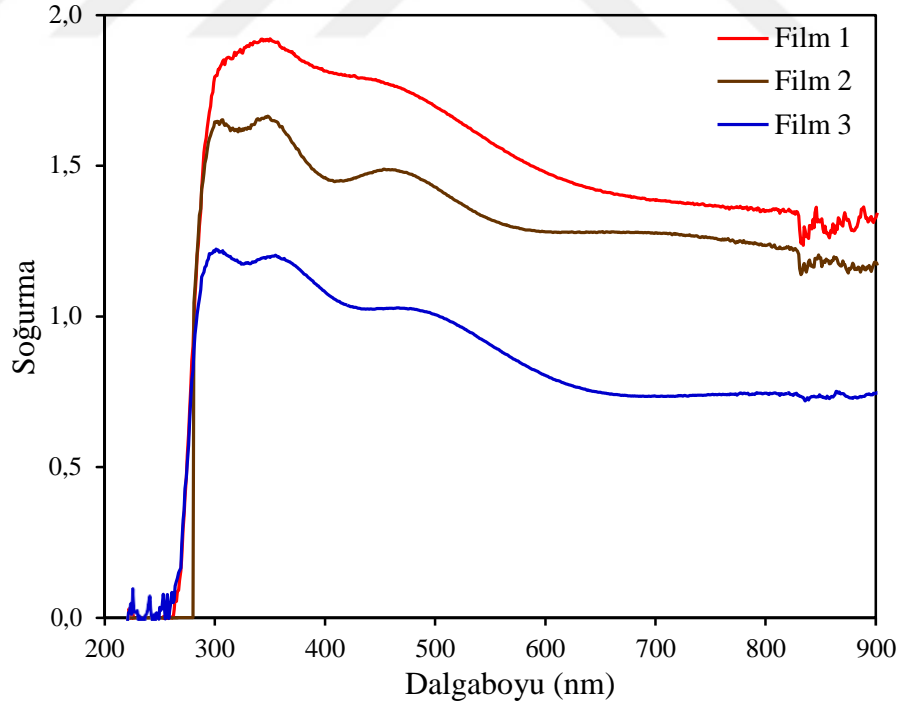
CIS öncü yarıiletken ince filmlerin SEM görüntüleri şekil 4.15'te verilmiştir. Film1 CIS öncü yarıiletken ince filmin yaklaşık 1,5 µm çaplı tanecikli yapı gösterdiği ve filmin depozisyonunun oldukça homojen olduğu söylenebilir (şekil 4.15.a). Film2 CIS öncü yarıiletken ince filmin Film1'e kıyasla daha küçük tanecikli (yaklaşık 0,4 µm çaplı) yapıda ve homojen olduğu görülmektedir (şekil 4.15.b). Film3 CIS öncü filmin ise küresel yapıli taneciklerden oluştuğu ancak tanecikler arası boşlukların oldukça fazla olduğu gözlenmiştir (şekil 4.15.c). Tüm filmlerin SEM görüntülerinde film yüzeyinde oluşan beyaz yapıların oksitlenme kaynaklı olduğu düşünülmektedir.



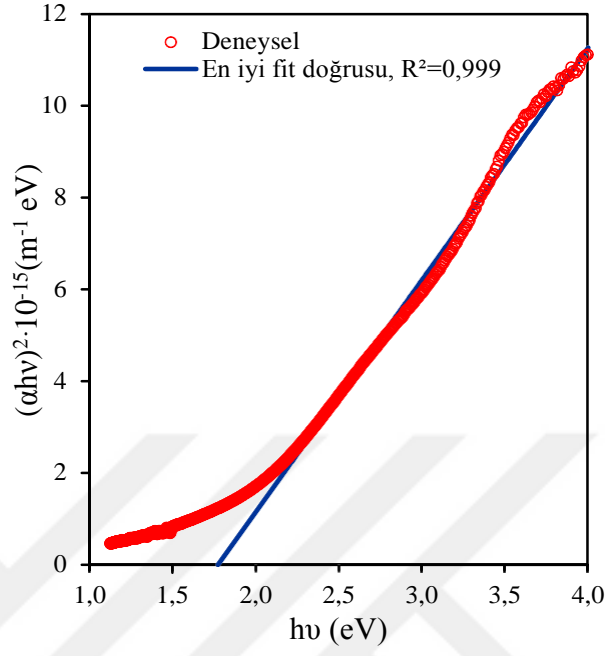
Şekil 4.15. Üki aşamalı elektrodepozisyon yöntemiyle üretilen Cu-In-S öncü filmlerinin 10000 büyütmede elde edilen SEM görüntüleri: a) film 1 b) film 2 c) film 3

Film1, Film2 ve Film3 CIS öncü yarıiletken ince filmlerin optik profilometre ile yapılan kalınlık ölçümlerine göre film kalınlıkları sırasıyla 162 nm, 140 nm ve 108 nm'dir. Hall – Etkisi ölçüm sistemi ile yapılan ölçümlere göre Film1, Film2 ve Film3 filmlerinin p-tipi yarıiletken özellik gösterdiği ve taşıyıcı konsantrasyonlarının sırasıyla $10,58 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, $2,48 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ve $4,27 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ olduğu görülmüştür.

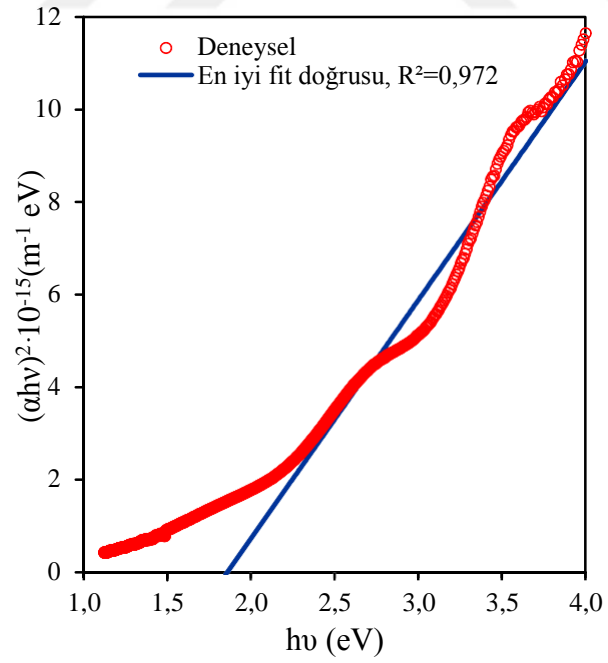
CIS öncü yarıiletken ince filmlerin 200 nm ile 900 nm aralığında gerçekleştirilen optik soğurma spektrumları Şekil 4.16'da verilmiştir. Film1, Film2 ve Film3 CIS öncü yarıiletken ince filmlerin soğurma spektrumlarının benzer yapıda olduğu görülmektedir. CIS öncü filmlerim enerji bant aralıkları Kesim 4.1.4'te anlatılan yöntemle hesaplanmıştır. Hesaplanan E_g değerleri Film1, Film2 ve Film3 için sırasıyla 1,77 eV (Şekil 4.17), 1,74 eV (Şekil 4.18) ve 1,87 eV'dir (Şekil 4.19).



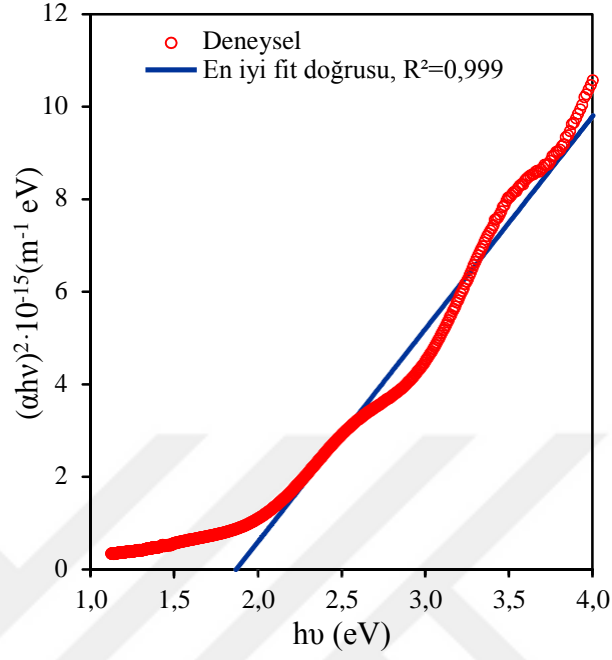
Şekil 4.16. ITO alttağ üzerine depozite edilen Cu – In – S öncü ince filmlerinin UV-VIS bölgede ölçülen soğurma spektrumları



Şekil 4.17. Film1 öncü ince filmi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değİĞimi



Şekil 4.18. Film2 öncü ince filmi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değİĞimi



Şekil 4.19. Film3 öncü ince filmi için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değışimi

Çizelge 4.4. Cu – In – S öncü filmlerin EDX analizleri ile elde edilmiş kimyasal bileşen oranları, film kalınlıkları, enerji bant aralıkları, taşıyıcı konsantrasyonları

Cu-In-S filmleri	Cu (%)	In (%)	S (%)	Kalınlık (nm)	E_g (eV)	Taşıyıcı konsantrasyonu ($\times 10^{17} 1/cm^3$)
Film1	3,31	59,78	36,91	162	1,77	10,58
Film2	15,82	41,45	42,73	140	1,74	2,48
Film3	6,88	46,16	46,96	108	1,87	4,27

CIS öncü yarıiletken ince filmlerin EDX ile yapılan kimyasal bileşen analizleri, filmlerin kalınlık, enerji bant aralıkları ve taşıyıcı konsantrasyonları ile birlikte Çizelge 4.4'te verilmiştir. Film1 için kimyasal bileşen oranları Cu, In ve S için sırasıyla % 3,31, % 59,78 ve % 36,91 olarak bulunmuştur. Film2 için ise kimyasal bileşen oranları Cu, In ve S için sırasıyla % 15,82, % 41,45 ve % 42,83 olarak bulunmuştur. Son olarak Film3 için kimyasal bileşen oranları Cu, In ve S için sırasıyla % 6,88, % 46,16 ve % 46,96 olarak bulunmuştur. Görüldüğü gibi en yüksek Cu bileşene sahip CIS öncü yarıiletken ince filmi Film2, en yüksek In bileşene sahip CIS öncü yarıiletken ince filmi Film1 ve en yüksek S bileşene sahip CIS öncü yarıiletken ince filmi Film3 olarak bulunmuştur.

4.3. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Yarıiletken İnce Filmleri

4.3.1. Giriş

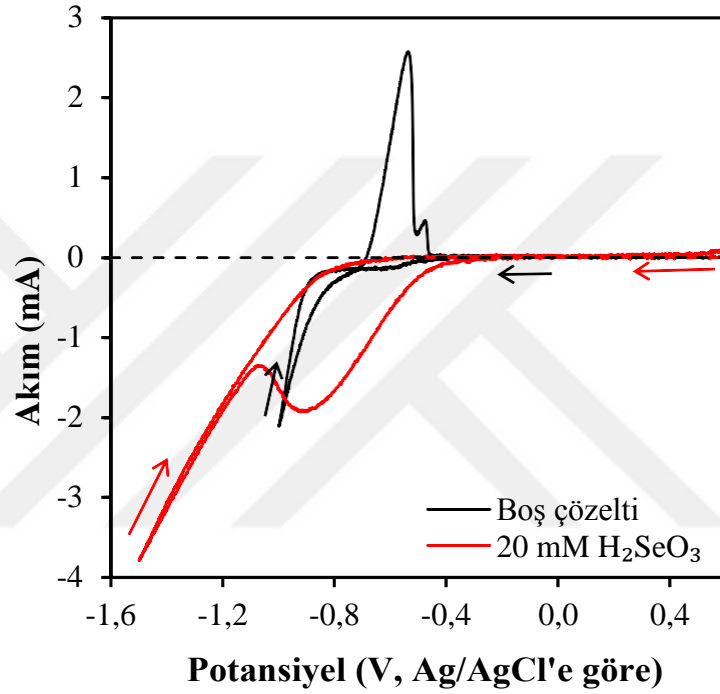
$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ yarıiletken ince filmlerin üretimi, CGS ve CIS öncü ince filmlerden farklı olarak tek bir çözeltide Cu, In, Ga ve Se katmanları birbiri ardına depozisyon edilip ardından laboratuvar atmosferinde dört farklı sıcaklıkta tavlansak gerçekleştirilmiştir. Tavlama sıcaklığının $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ yarıiletken ince filmlerin kristal yapısı üzerine etkileri araştırılmıştır. Kesim 4.1.2'de tekli Cu, Ga ve S sistemlerin, Kesim 4.2.2'de ise tekli In sisteminin dönüşümlü voltammogramları verildiğinden Kesim 4.4.2'de sadece tekli Se sisteminin CV çalışması verilmiştir.

4.3.2. Dönüşümlü Voltammetri

Tekli Se sisteminin dönüşümlü voltammetri çalışması için 200 mM LiCl ve 20 mM H_2SeO_3 içeren 50 ml hacimli bir çözelti hazırlanmıştır. Se sisteminin dönüşümlü voltammogramı 0,5 V ile -1,5 V aralığında kaydedilmiştir. Şekil 4.20'de tekli Se sistemi ve boş çözeltinin dönüşümlü voltammogramı verilmiştir. Katodik bölgede -0,4 V ile -1,1 V arasında geniş bir indirgenme piki görülmektedir. Bu indirgenme bölgesi iki kısma ayrılarak incelenebilir. -

0,5 V'deki Se deposizyonu H_2SeO_3 'ün dört elektronla Se^{0} 'ye indirgenmesidir (Denklem 4.8).

(4.8)



Şekil 4.20. Boş çözelti ve 20 mM H_2SeO_3 ve 200 mM LiCl içeren çözeltinin ITO elektrot üzerine dönüşümlü voltammogramı

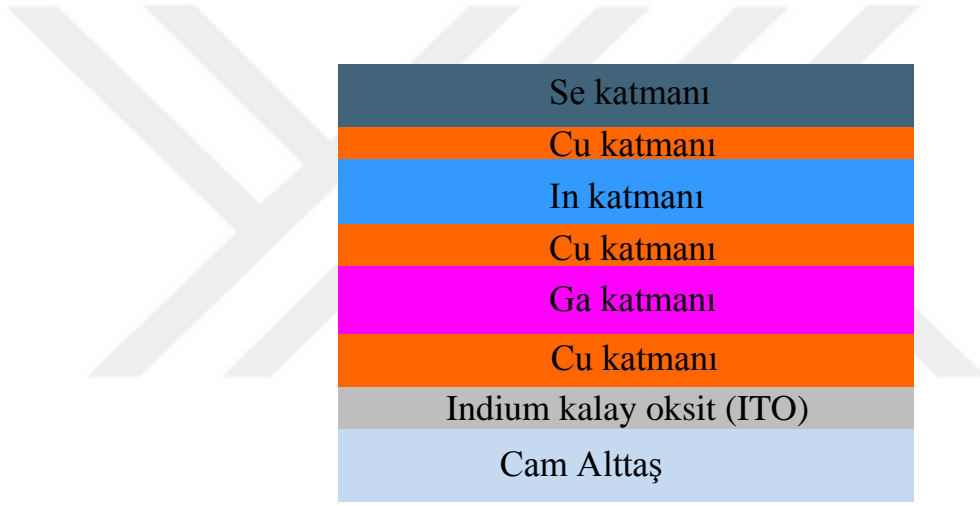
-0,5 V ile -1,0 V aralığında görülen Se deposizyonu ise Denklem (4.9)'a göre Se^{+4} 'ün altı elektronla indirgenmesi ve Se^{0} 'nin H_2Se^{0} 'ye indirgenmesine atfedilebilir (Lee ve ark. 2014). Anodik bölgede herhangi bir geri çözünme piki görülmemiştir.

(4.9)

(4.10)

4.3.3. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Yarıiletken İnce Filmlerin Elektrodepozisyonu

$\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ yarıiletken ince filmlerin deposizyonu için 200 mM LiCl, 10 mM CuCl_2 , 10 mM InCl_3 20 mM GaCl_3 ve 20 mM H_2SeO_3 içeren 50 ml hacimli bir çözelti hazırlanmıştır. CGS ve CIS öncü yarıiletken ince filmlerden farklı olarak $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ yarıiletken ince filmler, Cu, In, Ga ve Se atomlarının katmanlar halinde birbiri ardına deposizyonu ve sonrasında dört farklı sıcaklıkta tavlama ile üretilmiştir. Şekil 4.21'de depozite edilen filmlerin katmanlı yapısı şematik olarak gösterilmiştir.

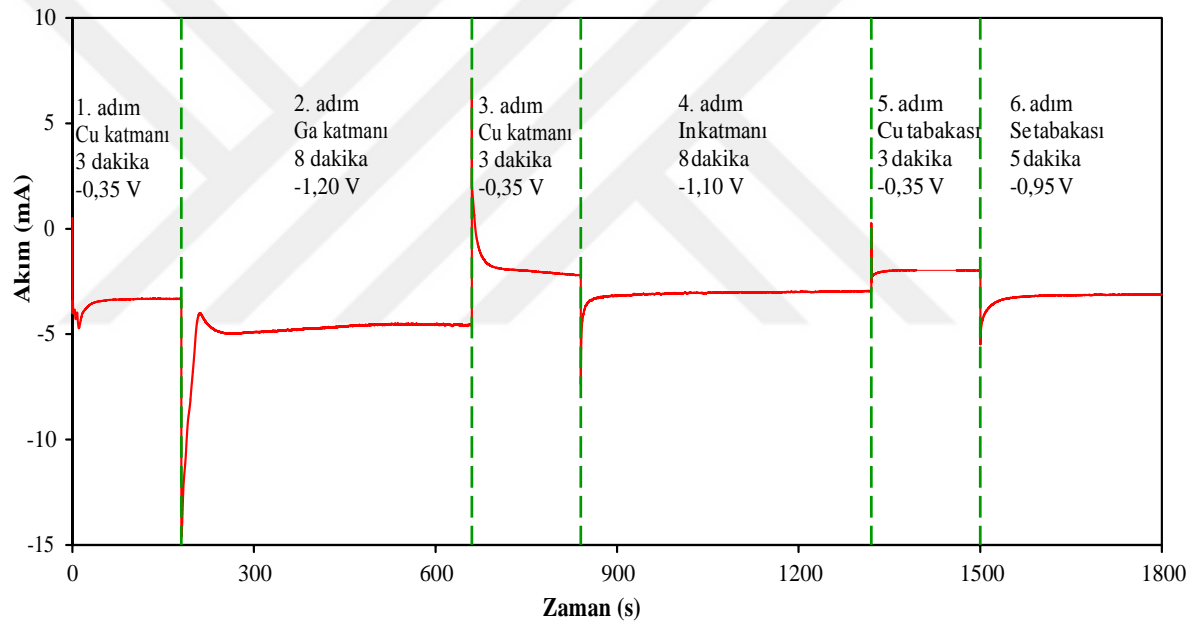


Şekil 4.21. Depozite edilen CIGS ince filmlerin katmanlı yapısı

Kesim 4.1.2, 4.2.2 ve 4.3.2'de verilen dönüşümlü voltammetri çalışmaları sonuçlarının analiz edilmesiyle her bir elementin deposizyon potansiyelleri Cu için -0,35 V, In için -1,10 V, Ga için -1,20 V ve Se için -0,95 V olarak belirlenmiştir. Çizelge 4.5'te her bir element katmanı için deposizyon potansiyelleri ve süreleri verilmiştir.

Çizelge 4.5. CIGS ince filmlerin katmanlı depozisyon parametreleri

Katman	Potansiyel (V)	Süre (s)	Sıcaklık (°C)	pH
Cu (x3)	-0,35	180	25	1,7
In	-1,1	480		
Ga	-1,2	480		
Se	-0,95	300		



Şekil 4.22. ITO alttaÇ üzerine CIGS öncü filmlerinin kaplanması sırasında kaydedilen akım-zaman değİimleri

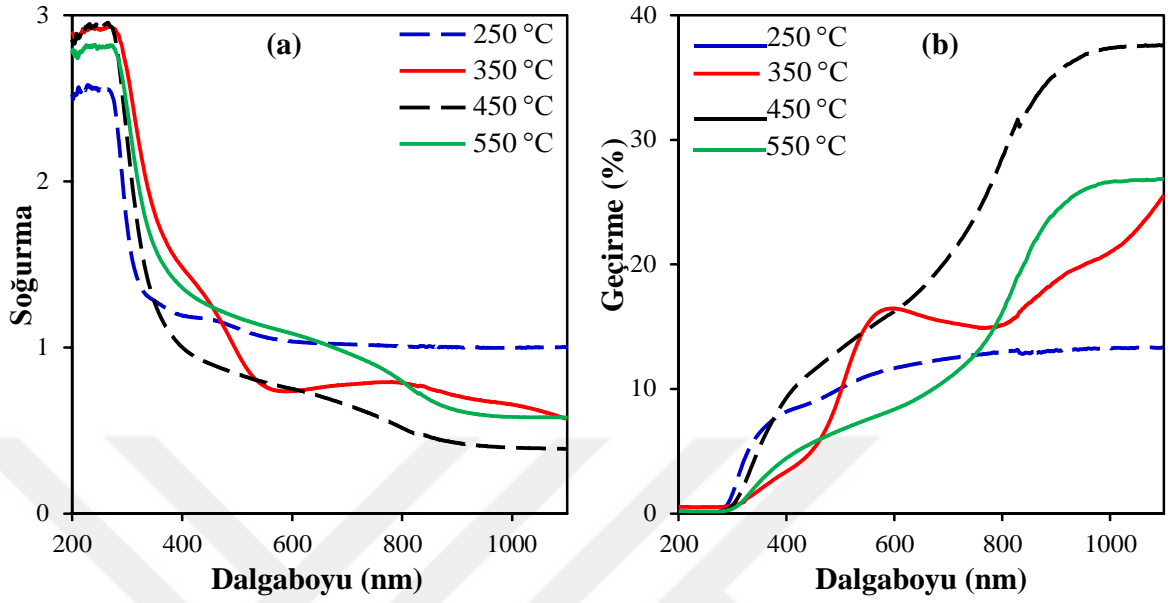
CIGS yarıiletken ince filmler üç kez 3 dk Cu, 8 dk In, 8 dk Ga ve 5 dk Se katmanları ile toplam 30 dk depozite edilmiştir. Şekil 4.22'de 200 mM LiCl, 10 mM CuCl₂, 10 mM InCl₃, 20 mM GaCl₃ ve 20 mM H₂SeO₃ içeren depozisyon çözeltisi akımının zamana göre değİimini verilmiştir.

CIGS yarıiletken ince filmler depozite edildikten sonra laboratuvar atmosferinde dört farklı sıcaklıkta (250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C) 30 dk süre ile tavlanaştır. Tavlama işlemleri sonrasında $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ yarıiletken ince filmlerinin kristal yapıları XRD ile analiz edilmiştir.

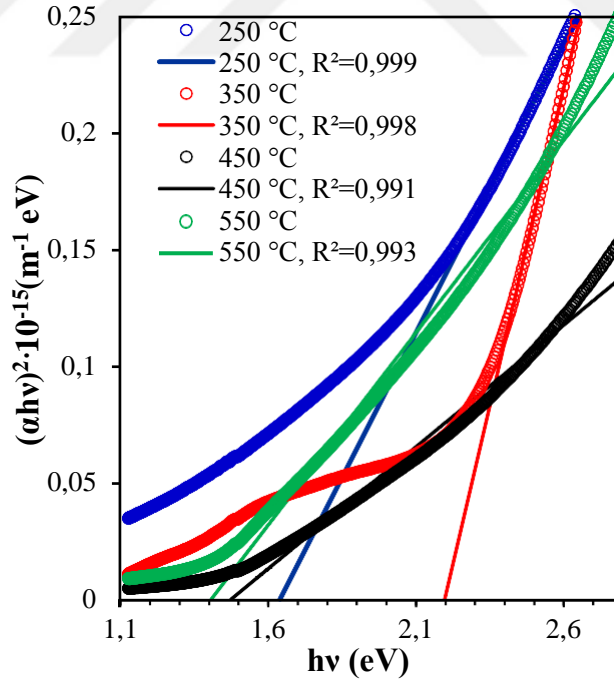
4.3.4. Elektriksel ve Optik Analizler

CIGS ince filmlerin Hall-Efekt sistemi yapılan ölçümlerine göre taşıyıcı konsantrasyonları $1,9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ile $12,5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ arasında değişim göstermektedir. Ayrıca filmlerin p-tipi yarıiletken özellikler gösterdiği tespit edilmiştir. Optik profilometre ile yapılan kalınlık ölçümlerine göre 250 °C’de tavlanan filmin kalınlığı 443 nm, 350 °C’de tavlanan filmin kalınlığı 452 nm, 450 °C’de tavlanan filmin kalınlığı 473 nm ve 550 °C’de tavlanan filmin kalınlığı 511 nm olarak bulunmuştur.

CIGS ince filmlerin 200 nm ile 1100 nm aralığında kaydedilen soğurma ve geçirgenlik spektrumları sırasıyla şekil 4.23’te verilmiştir. 450 °C ve 550 °C’de tavlanan filmler benzer soğurma ve geçirgenlik özellikleri gösterirken, 250 °C ve 350 °C’de tavlanan filmler farklı soğurma ve geçirgenlik özellikler sergilemektedirler. Kesim 4.1.4’te anlatılan yöntemle filmlerin enerji bant aralıkları hesaplanmıştır (şekil 4.24). Buna göre 250 °C’de tavlanan CIGS ince filminin enerji bant aralığı 1,64 eV, 350 °C’de tavlanan CIGS ince filminin enerji bant aralığı 2,19 eV, 450 °C’de tavlanan CIGS ince filminin enerji bant aralığı 1,47 eV ve 550 °C’de tavlanan CIGS ince filminin enerji bant aralığı 1,41 eV olarak hesaplanmıştır.



Şekil 4.23. CIGS ince filmlerin a) soğurma, b) geçirgenlik spektrumları



Şekil 4.24. CIGS ince filmleri için $(\alpha h\nu)^2$ 'nin gelen foton enerjisi $h\nu$ 'ye göre değışimi

Çizelge 4.6'da CIGS ince filmlerin tavlama sıcaklıklarına göre film kalınlıkları, taşıyıcı konsantrasyonları ve enerji bant aralıkları verilmiştir.

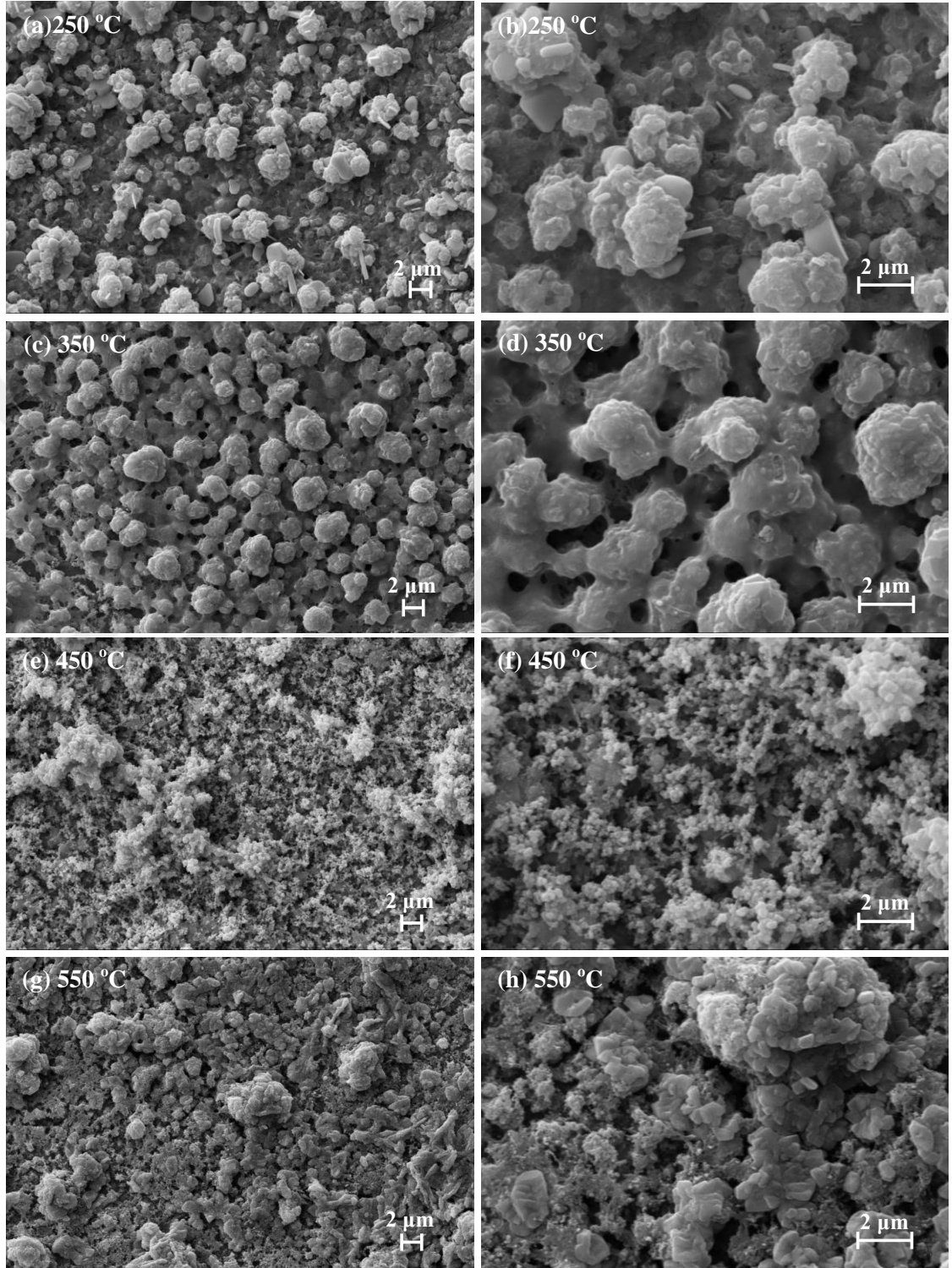
Çizelge 4.6. CIGS ince filmlerin bazı fiziksel parametreleri

Fırınlama Sıcaklığı (°C)	Film kalınlığı (nm)	TaÇıyıcı konsantrasyonu ($\times 10^{16} \text{cm}^{-3}$)	E_g (eV)
250	443	12,5	1,64
350	452	1,93	2,19
450	473	2,51	1,47
550	511	5,50	1,41

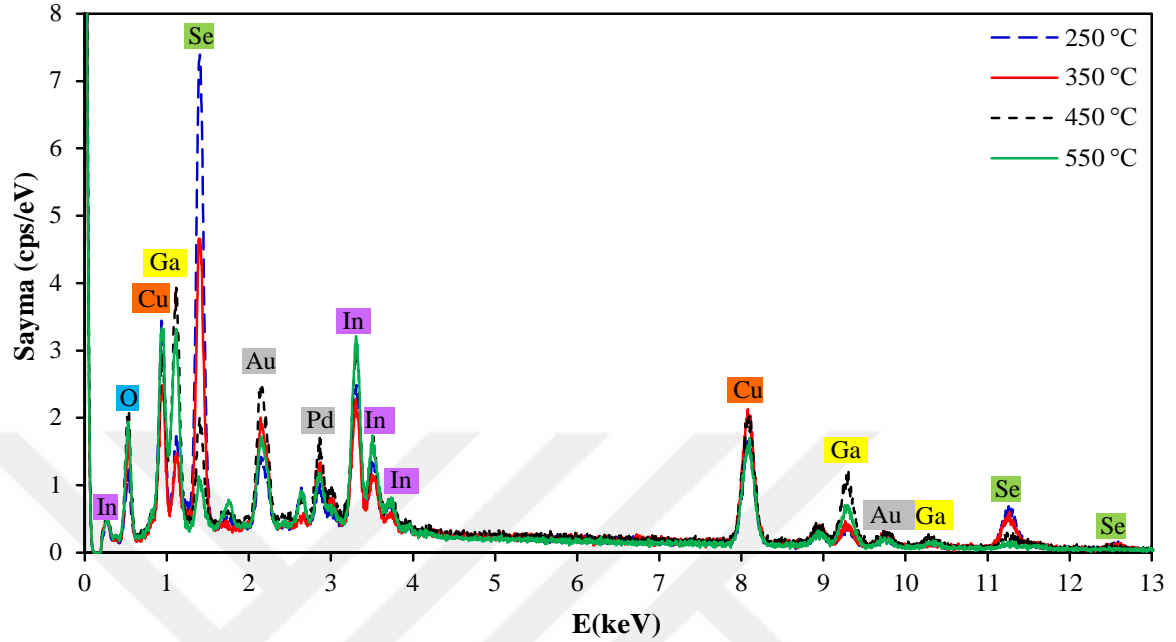
4.3.5. Yapısal Analizler

CIGS ince filmlerin SEM görüntüleri Şekil 4.25’te verilmiştir. 250 °C’de tavlanan ince filmin yüzeyinde küresel boyutlu topaklanmalar olduğu ve bu topaklanmaların altında filmin mat yapıda olduğu görülmüştür. 350 °C’de tavlanan filmde küresel yapıların belirginleştiği ancak filmde boşluklar olduğu tespit edilmiştir. 450 °C’de tavlanan filmde küresel tanecikli yapılar görülmemekle beraber çatlaklar olduğu gözlemlenmiştir. 550 °C’de tavlanan filmde ise yüzey daha yoğun ve yığın halinde ortaya çıkmıştır ve yine filmde çatlaklar olduğu gözlenmiştir.

Şekil 4.26’da CIGS ince filmlerin EDX spektrumu verilmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça Se’un atmosfere sızması sonucu filmlerdeki Se’un kimyasal bileşen oranı giderek azalmıştır. 350 °C’de ve 450 °C’deki filmlerde oluşan boşluklara bu olayın sebep olduğu düşünülmektedir. 450 °C’de tavlanan filmde bu oluşan boşlukların Cu ve Ga difüzyonu sonucu azalmaya başladığı ve 550 °C’de tavlanan filmde ise sözü edilen atomların daha ileri difüzyonuyla boşlukların tamamen kapanamaması sebebiyle çatlakların olduğu düşünülmektedir. Filmlerde oluşan boşluklara oksijen girmesi sonucu tavlama sıcaklığı arttıkça filmlerde oksitlenme meydana gelmiştir. Çizelge 4.7’de filmlerin EDX analizi sonucu elemental bileşen oranları verilmiştir.



Şekil 4.25. ITO alttağlar üzerine depozite edilen ve dört farklı sıcaklıkta tavlanan CIGS ince filmlerin SEM görüntüleri: a,b) 250 °C, c,d) 350 °C, e,f) 450 °C, g,h) 550 °C



Şekil 4.26. CIGS yarıiletken ince filmlerin EDX spektrumu

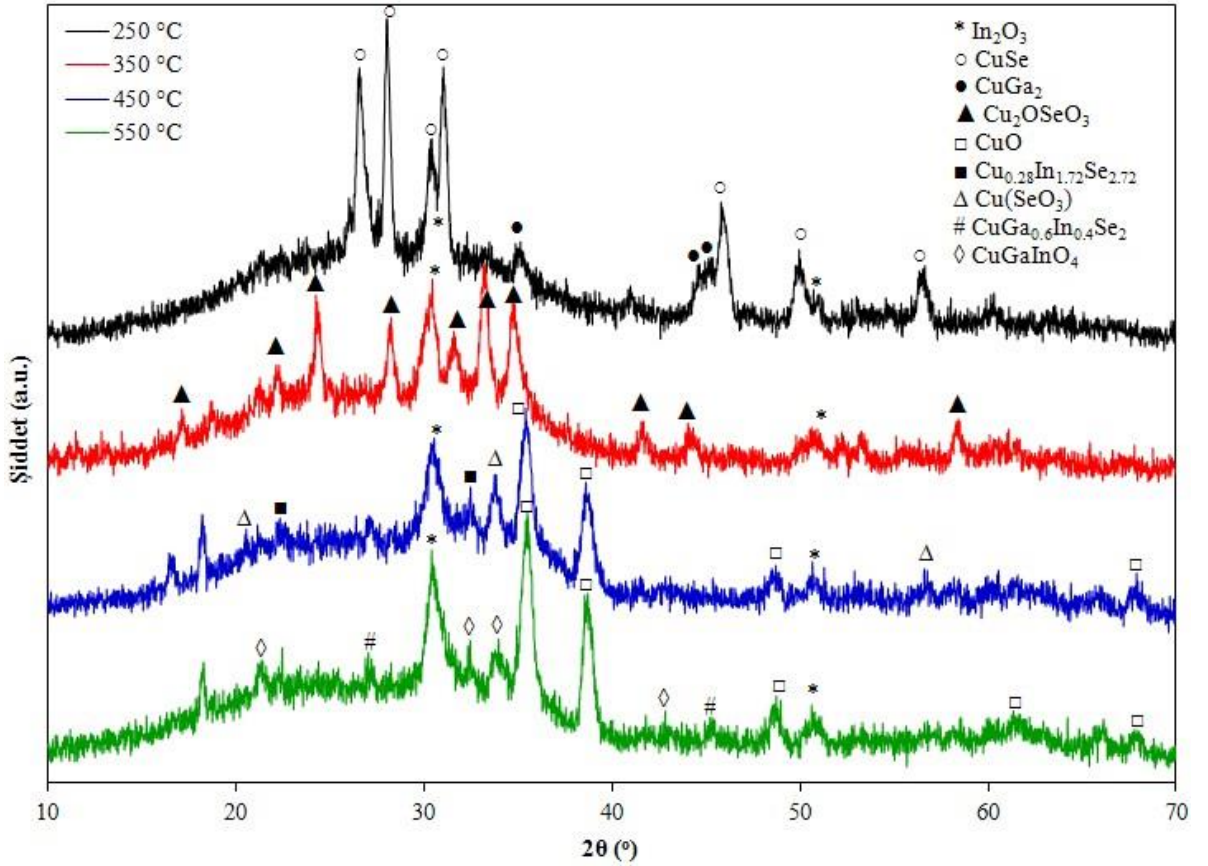
Şekil 4.27’de farklı sıcaklıklarda tavlanan CIGS yarıiletken ince filmlerin XRD desenleri verilmiştir. Filmlerin genel olarak polikristal yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir. Tüm filmlerde gözlenen In_2O_3 fazlarının ITO alttaÇtan kaynaklı olduğu düşünülmektedir. Tavlama sıcaklığı artıÇça filmlerde oksitli fazlardan gelen pikler artıÇ göstermiştir.

Çizelge 4.7. Üretilen CIGS ince filmlerinin EDX analizi ile elde edilen elemental bileÇen oranları

Fırınlama Sıcaklığı (°C)	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)	O (%)
250	25,62	11,66	9,35	46,99	6,38
350	32,03	12,02	10,47	38,50	6,98
450	32,58	13,24	25,06	21,29	7,83
550	33,68	19,50	22,94	14,84	9,04

Çizelge 4.8'de 250 °C'de tavlanan CIGS ince filmin XRD verileri verilmiştir. Filmin ağırlıklı hexagonal CuSe (PDF 03-065-3562) ve tetragonal CuGa₂ (PDF 00-025-0275) kristal yapılarından oluştuğu tespit edilmiştir. CuSe için en şiddetli pikler ~28°, ~46°, ~50° ve ~56° açılarda sırasıyla (1 0 2), (1 1 0), (1 0 8) ve (1 1 6) düzlemlerinden yansımalarla elde edilmiştir. CuGa₂ içinse en şiddetli pikler ~44°, ~35° ve ~45° açılarda sırasıyla (1 0 2), (1 0 1) ve (1 1 0) düzlemlerinden yansımalarla elde edilmiştir.

Çizelge 4.9'da 350 °C'de tavlanan CIGS ince filmin XRD verileri verilmiştir. Filmin Cu₂OSeO₃ (PDF 00-036-0566) kristal yapısına sahip olduğu edilmiştir. En şiddetli pikler ~33°, ~24° ve ~34° açılarda oluşmuştur. Literatürde Cu₂OSeO₃ ile ilgili bu piklerin hangi düzlemlerden yansıdığına dair veriler olmadığından yansıma düzlemleri verilememiştir.



Şekil 4.27. CIGS yarıiletken ince filmlerin XRD desenleri

Çizelge 4.8. 250 °C’de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve l Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.

Kristal Yapı	d	2θ	I	h	k	l	a	b	c
CuSe Bakır Selenid Örgü: Hexagonal	3,35408	26,554	283	1	0	1	3,94800	4,37817	4,37817
	3,17931	28,043	999	1	0	2			
	2,94033	30,375	244	1	0	3			
	2,88083	31,018	515	0	0	6			
	2,00181	45,263	125	1	0	7			
	1,97400	45,937	703	1	1	0			
	1,82649	49,889	410	1	0	8			
	1,70123	53,846	29	2	0	1			
	1,67704	54,687	113	2	0	2			
	1,63891	56,070	34	2	0	3			
	1,62839	56,464	409	1	1	6			
	1,54258	59,915	26	1	0	10			
	1,40556	66,465	29	2	0	7			
	1,34064	70,140	114	2	0	8			
CuGa ₂ Bakır galyum Örgü: Tatragonal	2,82900	31,601	35	1	0	0	2,83000	2,83000	5,83900
	2,54500	35,236	80	1	0	1			
	2,03100	44,577	100	1	0	2			
	2,00000	45,306	80	1	1	0			
	1,41500	65,965	30	2	0	0			
	1,39500	67,034	30	1	1	3			

Çizelge 4.9. 350 °C'de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve l Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.

Kristal Yapı	d	2θ	I	h	k	l	a	b	c
Cu ₂ OSeO ₃ Bakır Oksit Selenat	5,18000	17,104	10						
	4,96000	17,869	10						
	3,99000	22,263	20						
	3,66000	24,299	60						
	3,15500	28,263	50						
	2,97500	30,012	40						
	2,82200	31,681	20						
	2,69000	33,280	100						
	2,57500	34,813	80						
	2,16500	41,685	15						
	2,04800	44,187	15						
	1,75200	52,166	10						
	1,71900	53,245	20						
	1,57900	58,397	25						

Çizelge 4.10'da 450 °C'de tavlanan CIGS yarıiletken ince filmin XRD verileri verilmiştir. Film hexagonal Cu_{0,28}In_{1,72}Se_{2,72}, monoklinik CuO ve triklinik Cu(SeO₃) kristal yapılarından oluşmaktadır. Cu_{0,28}In_{1,72}Se_{2,72} için en Çiddetli pikler ~23° ve ~27° açılarda sırasıyla (0 0 5) ve (0 0 6) düzlemlerinden yansımalarla elde edilmiştir. CuO için ise en Çiddetli pikler ~35° ve ~39° açılarda sırasıyla (1 1 -1) ve (1 1 1) düzlemlerinden yansımalarla oluşmuştur. Cu(SeO₃) kristali için (0 3 0) düzleminden ~34°'de en Çiddetli pik elde edilmiştir.

Çizelge 4.11'de 550 °C'de tavlanan CIGS yarıiletken ince filmin XRD verileri verilmiştir. Filmde oluşan kristal yapılar monoklinik CuO, tetragonal CuGa_{0,6}In_{0,4}Se₂ ve romboedrik CuGaInO₄ olarak elde edilmiştir. CuO kristali için elde edilen en Çiddetli pikler (1 1 1) ve (-1 1 1) düzlemlerinden sırasıyla ~39° ve ~35°'deki yansımalarla elde edilmiştir. CuGa_{0,6}In_{0,4}Se₂ kristali için en Çiddetli pik (1 1 2) düzleminden ~27°'de oluşan yansıma sonucu oluşmuştur. CuGaInO₄ için (1 0 1), (1 0 4) ve (0 1 5) düzlemlerinden sırasıyla ~31°, ~34° ve ~36°'deki yansımalarla elde edilmiştir.

Çizelge 4.10. 450 °C’de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve ℓ Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.

Kristal Yapı	d	2θ	I	h	k	ℓ	a	b	c
Cu _{0,28} In _{1,72} Se _{2,72} Bakır İndiyum Selenid Örgü: Hexagonal	6,49000	13,633	50	0	0	3	9,13900	9,13900	19,65800
	5,06800	17,485	10	1	0	3			
	4,14300	21,430	20	1	0	4			
	3,91700	22,683	100	0	0	5			
	3,51900	25,289	10	1	0	5			
	3,27300	27,224	80	0	0	6			
	2,80500	31,878	60	0	0	7			
	2,45700	36,542	20	0	0	8			
	2,18300	41,325	20	0	0	9			
	1,96400	46,184	10	0	0	10			
	1,89900	47,862	10	2	1	8			
	1,78700	51,069	20	0	0	11			
	1,51300	61,211	10	0	0	13			
	1,40400	66,548	20	0	0	14			
CuO Bakır Oksit Örgü: Monoklinik	2,53236	35,418	37	0	0	2	4,68830	3,42290	5,13190
	2,52367	35,544	100	1	1	-1			
	2,32429	38,709	99	1	1	1			
	2,31315	38,903	21	2	0	0			
	1,86764	48,717	30	2	0	-2			
	1,50600	61,526	20	1	1	-3			
Cu(SeO ₃) Bakır Selenit Örgü: Triklini k	4,31433	20,570	21	0	2	1	4,73300	8,63000	10,65100
	3,95103	22,485	62	0	2	0			
	3,25011	27,420	41	0	0	3			
	3,23391	27,560	42	0	2	-1			
	3,06979	29,065	20	1	2	2			
	2,98545	29,905	37	1	-2	-2			
	2,84840	31,380	73	1	-1	2			
	2,63428	34,005	100	0	3	0			
	2,31877	38,805	27	0	3	-1			
	2,28233	39,450	30	1	2	-2			
	2,12533	42,500	31	0	2	-3			
	1,97549	45,900	39	0	4	0			
	1,77951	51,300	32	0	2	-4			
1,44927	64,215	26	3	-2	-3				

Çizelge 4.11. 550 °C’de tavlanan CIGS ince filminin XRD verileri. Burada d, düzlemler arası uzaklık, 2θ kırınım açısı, I Çiddet, h, k ve ℓ Miller indisleri, a, b ve c örgü sabitleridir.

Kristal Yapı	d	2θ	I	h	k	ℓ	a	b	c
CuO Bakır Oksit Örgü: Monoklinik	2,74992	32,534	68	1	1	0	4,68370	3,42260	5,12880
	2,52893	35,468	385	0	0	2			
	2,52264	35,559	818	-1	1	1			
	2,32171	38,754	999	1	1	1			
	2,30946	38,968	240	2	0	0			
	1,96033	46,276	20	-1	1	2			
	1,86632	48,754	284	-2	0	2			
	1,71130	53,503	98	0	2	0			
	1,57995	58,359	141	2	0	2			
	1,50502	61,570	190	-1	1	3			
	1,41730	65,844	140	0	2	2			
	1,40895	66,284	138	-3	1	1			
	1,37801	67,973	88	1	1	3			
	1,37496	68,144	124	2	2	0			
	Cu Ga _{0,6} In _{0,4} Se ₂ Bakır Galyum İndiyum Selenid Örgü: Tetragonal	3,27400	27,216	100	1	1			
2,48000		36,191	2	2	1	1			
2,00800		45,116	25	2	2	0			
2,00100		45,282	35	2	0	4			
1,71200		53,480	35	3	1	2			
1,70100		53,854	7	1	1	6			
1,45200		64,080	1	3	0	5			
1,42000		65,703	7	4	0	0			
1,40800		66,335	2	0	0	8			
CuGaInO ₄ Bakır Galyum İndiyum Oksit Örgü: Romboedrik	4,13500	21,472	290	0	0	6	3,35400	3,35400	24,81000
	2,88494	30,973	999	1	0	1			
	2,82815	31,611	51	0	1	2			
	2,75667	32,453	592	0	0	9			
	2,63049	34,056	983	1	0	4			
	2,50674	35,792	865	0	1	5			
	2,12000	42,612	154	0	1	8			
	1,88650	48,199	457	1	0	10			
	1,67700	54,688	569	1	1	0			
	1,59499	57,756	103	1	0	13			
	1,51281	61,219	319	0	1	14			
1,43272	65,047	337	1	1	9				

5. SONUÇLAR VE TARTIŞMA

Bu çalışmada CGS ve CIS öncü yarıiletken ince filmler ve CIGS yarıiletken ince filmlerini ITO kaplı cam alttağlar üzerine ED tekniğiyle başarılı bir şekilde kaplanmıştır. CGS öncü yarıiletken ince filmlerin ITO cam alttağlar üzerine depozisyonunda GaCl_3 molar konsantrasyonun filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi araştırılmıştır. Yapılan analizler sonucu 20 mM GaCl_3 içeren depozisyon çözeltisi kullanılarak depozite edilen filmin enerji bant aralığı 1,7 eV, taçyıcı konsantrasyonu $2,32 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve en yüksek Ga kimyasal bileşen oranına sahip olduğu görülmüştür. CGS öncü yarıiletken ince filmlerinin, p-tipi yarıiletken özelliklere sahip olduğu belirlenmiştir.

CIS öncü yarıiletken ince filmlerinin ITO cam alttağlar üzerine depozisyonunda optimum depozisyon potansiyelini belirlemek amacıyla farklı potansiyelerde kaplamalar yapılmıştır. Yapılan analizler sonucu -0,9 V depozisyon potansiyelinde depozite edilen CIS öncü yarıiletken ince filmin % 15,82 Cu, % 41,45 In ve % 42,73 S ile en iyi kimyasal bileşen oranına sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bu filmin taçyıcı konsantrasyonu $2,48 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ve enerji bant aralığının 1,74 eV olarak elde edilmiştir. CIS öncü yarıiletken ince filmlerin p-tipi yarıiletken özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

CIGS yarıiletken ince filmler ITO kaplı cam alttağlar üzerine altı adımlı ard arda Cu, In, Ga ve Se katmanları depozite edilmesiyle oluşturulmuş ve ardından 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de laboratuvar atmosferinde tavlansak kristal özelliklerindeki değişimler araştırılmıştır. XRD analizleri sonucu CIGS ince filmlerin polikristal yapıya sahip oldukları görülmüştür. 550°'de tavlansak filmde sitokiyometrik $\text{CuGa}_{0,6}\text{In}_{0,4}\text{Se}_2$ kristal yapısı elde edilmiştir. Ayrıca 550°'de tavlansak filmin taçyıcı konsantrasyonu $5,50 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ve enerji bant aralığı 1,41 eV olarak elde edilmiştir. CIGS öncü yarıiletken ince filmlerin p-tipi yarıiletken özelliklere sahip olduğu görülmüştür.

Literatürde $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ yarıiletken ince filmlerin ED yöntemiyle kaplanmasında farklı metotlar kullanılmıştır. Yeh ve ark. (2016) ardışık elektrodepozisyon yöntemi ile $\text{Cu}/\text{Ga}/\text{Cu}/\text{In}/\text{Cu}$ katmanlı yapısını Mo kaplı sodyum – cam alttağlar ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) üzerine kaplamışlardır. Metalik alaşım ince film oluşturmak amacıyla bu katmanlı yapıyı ilk olarak $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de 60 dakika tavlamışlardır. Ardından filmleri $250 - 450 \text{ }^\circ\text{C}$ aralığında farklı sıcaklıklarda Se külçeleri kullanarak hızlı tavlama metodu (RTP) ile selenizasyon işlemi uygulamışlardır. Tavlama işlemleri sonrası filmlerde oluşan kristal yapı değişimlerini incelemiştirlerdir. Yeh ve ark. (2016), bakır ve bakır–indiyum bakımından daha zengin fazların galyumca zengin fazlardan daha hızlı oluştuğunu rapor etmişlerdir.

Wang ve ark. (2016) kalkopirit tabanlı güneş pillerinin verimini arttırmak amacıyla Mg katkılı ZnO (ZMO) filmleri ITO kaplı cam alttağlar üzerine $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ve hegzamin içeren çözelti kullanarak $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de birlikte depozisyon yöntemiyle farklı depozisyon potansiyellerinde kaplamışlardır. Depozite edilen filmleri $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de hava atmosferinde tavlama işlemine tabi tutmuşlardır. XRD analizleri (100), (002) ve (101) düzlemlerinde ZMO yapısının oluştuğunu rapor etmişlerdir. ZMO filmlerin enerji bant aralıklarının farklı depozisyon potansiyellerine göre 3,56 eV ile 3,66 eV arasında değiştiğini bildirmişlerdir. Filmlerin optik geçirgenliğinin % 92 olduğunu rapor etmişlerdir. ZMO filmlerin hegzagonal yapısının kalkopirit tabanlı güneş gözelerinin verimini arttırabileceği yorumunda bulunmuşlardır.

Mandati ve ark (2015) iki elektrotlu bir sistem kullanarak puls akımlı elektrodepozisyon yöntemi ile Mo kaplı cam alttağlar üzerine iki aşamalı $\text{Cu} - \text{Ga} - \text{Se}$ ve ardından In depozite ettikten sonra $550 \text{ }^\circ\text{C}$ 'de argon atmosferinde tavlama yaparak CIGS ince filmleri üretmişlerdir. CuCl_2 , GaCl_3 , H_2SeO_3 ve LiCl içeren çözeltiyi kullanarak $\text{Cu} - \text{Ga} - \text{Se}$ öncü filmlerini, InCl_3 ve LiCl içeren çözeltiyi kullanarak da In katmanını depozite etmişlerdir. Depozisyon çözeltilerinin pH değerlerini HCl kullanarak 2,15 ve 2,35 arasında tutmuşlardır. $\text{Cu} - \text{Ga} - \text{Se}$ öncü filmleri için -1,0 V, -1,2 V ve -1,5 V olmak üzere üç farklı depozisyon potansiyelinde, In tabakasını da -1,5 V depozisyon potansiyelinde üretmişlerdir. SEM analizlerine göre $\text{Cu} - \text{Ga} - \text{Se}$ öncü filmleri için en uygun potansiyelin -1,2 V

olduğunu rapor etmişlerdir. Bu depozisyon potansiyelinde kaplanan Cu – Ga – Se filminden hazırlanan CGS/In filmin tavlama sonrası XRD analizi sonuçlarına göre (112) ve (220) düzlemlerinde sitokiyometrik orana en yakın olan $\text{Cu}_{0,97}\text{In}_{0,73}\text{Ga}_{0,27}\text{Se}_{2,03}$ fazına sahip olduğu bildirilmiştir. CIGS ince filmin enerji bant aralığının 1,27 eV olduğunu rapor etmişlerdir.

Ji ve ark. (2015) CIGS filmlerin elektrodepozisyon yöntemiyle üretimini, Mo kaplı ITO alttağlar üzerine CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 ve SeCl_4 içeren BMIm – OTF iyonik sıvısı ve n – propil alkol karışımını elektrolitler kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Depozite edilen filmleri 500 °C’de tavlamışlardır. XRD analizlerine göre filmlerde (112), (211), (220) ve (312) düzlemlerinde CIGS fazlarının oluştuğunu rapor etmişlerdir. Üretilen CGIS filmlerin enerji bant aralıklarının 1,35 eV civarından olduğunu bildirmişlerdir.

Yang ve ark. (2014) SnO_2 /cam alttağlara üç elektrotlu elektrodepozisyon sistemi kullanarak birlikte depozisyon yöntemiyle CIGS ince filmleri üretmişlerdir. CuCl_2 , InCl_3 , GaCl_3 , $\text{H}_2\text{NNaO}_3\text{S}$ ve H_2O_2 içeren depozisyon çözeltisini kullanarak dönüşümlü voltammetri analizleri sonucu depozisyon potansiyelini -0,6 V olarak belirlemişlerdir. CIGS ince filmlerin elektrodepozisyonunda çözeltideki H_2O_2 konsantrasyonunun film kalitesine olan etkisini araştırmışlardır. Hidrojen peroksit konsantrasyonu 0–7,8 mM arasında değiştirerek beş farklı CIGS ince filmleri depozite etmişlerdir. Üretilen filmlerin enerji bant aralıklarının hidrojen peroksit konsantrasyonu arttıkça 0,8 eV ile 1,2 eV arasında değiştiğini rapor etmişlerdir. Düşük H_2O_2 konsantrasyonlarında yoğun ve homojen CIGS ince filmleri oluştuğunu ve konsantrasyon arttıkça filmlerde Ga elemental oranının arttığını ancak düşük iletkenliğe sahip $\text{Ga}(\text{OH})_3$ yapısının depozite olması sonucu film kalitesinin bozulduğunu tespit etmişlerdir.

Duchatelet ve ark. (2013) Mo kaplı cam alttağlar ($5 \times 5 \text{ cm}^2$) üzerine Cu – In – Ga öncü filmlerini 100 mM NaNO_3 , 13,4 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, 15 mM $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ ve 7,5 mM $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ içeren sulu çözelti kullanarak asidik ortamda ve oda sıcaklığında birlikte elektrodepozisyon yöntemiyle üretmişlerdir. Çözelti pH’ını HNO_3 ilavesiyle 1,8 değerinde tutmuşlardır. Cu–

In – Ga öncü filmleri önce 500 – 550 °C’de hidrojen gaz ortamında tavlama ve ardından elemental Se tozu kullanarak 550 – 600 °C’de selenizasyon işlemine tabi tutmuşlardır. Fotovoltaik hücreleri CBD yöntemiyle 50 nm CdS, RF püskürtme yöntemiyle de 80 nm ZnO ve 400 nm pencere katmanı Al katkılı ZnO kaplayarak tamamlamışlardır. XRD analizleri sonucu (204) ve (220) düzlemlerinde polikristal yapıda $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ ve $\text{CuIn}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{Se}_2$ fazlarının oluştuğunu rapor etmişlerdir. $\text{CuIn}_{0,85}\text{Ga}_{0,15}\text{Se}_2$ tabanlı soğurucu ince filmi içeren güneş pili hücresinden % 12,4 verim elde etmişlerdir.

Oliva ve ark. (2013) Mo kaplı cam alttağlar üzerine Cu/In, Cu/Ga ve Cu/In/Ga katmanlı yapılarını ardışık elektrodepozisyon yöntemiyle depozite ettikten sonra bu yapıların üzerine termal buharlaştırma yöntemiyle Se kapladıktan sonra 250 – 550 °C arasında farklı sıcaklıklarda tavlama yaparak bu filmlerdeki kristal oluşumu mekanizmaları üzerine bir çalışma yapmışlardır. Cu/In + Se sisteminin 350 °C ve daha yüksek tavlama sıcaklıklarında CuInSe_2 ve Cu_{2-x}Se yapılarından oluştuğunu bildirmişlerdir. Cu/Ga + Se sisteminin ise düşük sıcaklıklarda ağırlıklı olarak CuGa_2 yapısında olduğunu, 550 °C’de tavlama yapılan filmde ise Cu – Se ve Ga – Se yapılarının ağırlıkta olduğunu ve CuGaSe_2 yapısının oluşumunun ikili yapılara göre daha yavaş olduğunu rapor etmişlerdir. Cu/In/Ga + Se sisteminin Cu/In + Se sistemine benzer olduğunu ve yüksek sıcaklıklarda tavlama yapılan filmlerin çoğunlukla üçlü fazlardan oluştuğunu bildirmişlerdir. Oluşan fazlardaki Ga oranını arttırmak için daha uzun süreli ve daha yüksek sıcaklıklarda tavlama yapılabileceği yorumunu yapmışlardır.

Bhattacharya (2013) iki elektrotlu elektrodepozisyon sistemi kullanarak Mo kaplı cam alttağlar üzerine ardışık depozisyon yöntemiyle Cu/In/Ga katmanlı yapısını depozite ettikten sonra 550 °C’de 45 dakika selenizasyon işlemiyle CIGS ince filmleri üretmiştir. Cu/In/Ga ardışık katmanlı yapının depozisyonunda sabit akım yöntemini kullanmıştır. XRD analizlerine göre tek fazlı CIGS ince filmlerin (112), (204) ve (312) düzlemlerinden pikler elde edildiğini rapor etmiştir. Güneş pili hücresini CBD yöntemiyle 50 nm CdS, RF püskürtme yöntemiyle 60 nm ZnO ve 120 nm Al_2O_3 katkılı ZnO kaplayarak tamamlamıştır. Üretilen CIGS ince film güneş gözelerinin % 11,7 verime sahip olduğunu bildirmiştir.

Lee ve ark. (20012) Cu(InGa)Se₂ ince filmleri elektrodepozisyon yöntemiyle Mo kaplı cam alttağlar üzerine CuCl₂, InCl₃, H₂SeO₃, GaCl₃ ve LiCl içeren çözeltilerden farklı depozisyon potansiyellerinde (-0,5 V ile -0,8 V aralığında) kaplamışlardır. Depozisyon çözeltisi konsantrasyonun ve çözeltiliye eklenen jelatinin film yapısı ve yüzey özelliklerine olan etkisini araştırmışlardır. Depozite edilen filmleri 500 °C'de argon atmosferinde tavlamışlardır. XRD analizlerine göre filmlerde (112), (220) ve (312) düzlemlerinde CIGS kalkopirit yapısı oluştuğunu bildirmişlerdir. Yapılan analizler sonucu depozisyon çözeltisi konsantrasyonun filmlerin yapısı üzerine depozisyon potansiyelinden daha etkili olduğunu rapor etmişlerdir. Depozisyon çözeltisine eklenen jelatinin filmlerde oluşan çatlakları önlediğini ve böylece filmlerin daha iyi yüzey özelliklerine sahip olduklarını vurgulamışlardır.

Bhattacharya ve ark. (2012) bir başka çalışmada iki elektrotlu elektrodepozisyon sistemi kullanarak Mo kaplı cam alttağlar üzerine üç aşamalı olarak CIGS soğurucu ince filmleri üremişlerdir. Sabit akım yöntemiyle ilk olarak CuCl₂, InCl₃, H₂SeO₃, GaCl₃, LiCl ve pH hidron tamponu içeren iki farklı sulu çözeltilerden CIGS katmanı, ikinci aşamada bakır sülfat içeren sulu çözeltilerden Cu katmanı ve son olarak InCl₃ içeren sulu çözeltilerden In katmanı depozite etmişlerdir. Üretilen filmleri 550 °C'de Se atmosferinde tavlamışlardır. XRD analizleri sonucunda (101), (112), (211), (202) ve (116) düzlemlerinde Cu_{0,94}In_{1,04}Ga_{0,07}Se₂ fazının oluştuğunu rapor etmişlerdir. Filmlerdeki Ga elemental oranının oldukça az olduğunu ve film yapısında boşluklar oluştuğunu bildirmişlerdir. Üretilen güneş gözesinin % 10,9 verime sahip olduğunu tespit etmişlerdir.

Ribeaucourt ve ark. (2011) farklı konsantrasyonlarda CuSO₄·5H₂O, Ga₂(SO₄)₃·18H₂O, In₂(SO₄)₃ içeren sulu çözeltilerde birlikte depozisyon yöntemiyle -1,4 V potansiyelde Mo kaplı cam alttağlar üzerine Cu – In – Ga öncü filmlerini üretmiş ve ardından 450 – 600 °C aralığında filmleri Se atmosferinde tavlamışlardır. Elektrodepozisyon deneylerinde yardımcı elektrolit olarak farklı konsantrasyonlarda ve pH'ı 2,2 olan NaCl ve Na₂SO₄ kullanmışlardır. Güneş pili yapısını kimyasal yöntemle 50 nm kalınlıkta CdS ve ardından RF püskürtme yöntemiyle (Radio Frequency Sputtering) 80 nm ZnO ve 400 nm Al₂O₃:ZnO

pencere tabakaları kaplanarak tamamlanmışlardır. XRD ölçümleri ile (112), (204) ve (220) düzlemlerinde $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ fazlarının oluştuğunu rapor etmişlerdir. Elektrodepozisyon ve ardından selenizasyon adımıyla üretilen CIGS soğurucu filmlerin polikristal yapıda olduğunu ancak en yüksek verimin % 9,3 ile 450 °C'de tavlanan CuGaSe_2 kristal soğurucu tabakaya sahip olan filmde elde edildiğini bildirmişlerdir.

Fernández ve Bhattacharya (2005) $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin elektrodepozisyonunda elementlerin tuzlu bileşiklerinin konsantrasyonlarının filmlerin kalitesine olan etkisini araştırmışlardır. Alttağ olarak Mo kaplı cam kullanmışlardır. Depozisyon çözeltilerinde yüksek konsantrasyonlarda CuCl_2 , InCl_3 ve GaCl_3 , düşük konsantrasyonlarda H_2SeO_3 kullandıklarında depozite edilen filmlerde mikro çatlakların oluşumunun azaldığını rapor etmişlerdir. Argon gazı atmosferinde 500 °C'de CIGS ince filmleri tavlama işlemine tabi tutmuşlardır. XRD analizleri sonuçlarına göre filmlerde tek fazda $\text{CuIn}_{0,7}\text{Ga}_{0,3}\text{Se}_2$ sitokiyometrik yapının oluştuğunu bildirmişlerdir.

Leisch ve ark. (2004) $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})_2$ ince filmlerini iki aşamalı bir yöntemle üretmişlerdir. İlk olarak $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ öncü filmleri birlikte elektrodepozisyon yöntemi ile, daha sonra fiziksel buhar depozisyonu (PVD) yöntemi ile In_2S_3 , Ga ve Se katmanlarını Mo kaplı cam alttağlar üzerine kapladılar. Elektrodepozisyon çözeltisi olarak CuCl_2 , GaCl_3 , InCl_3 , H_2SeO_3 ve LiCl içeren 2,0 pH değerine sahip tampon çözeltisini kullandılar. Filmleri 600 °C'de In_2S_3 – Ga karışımı ile birlikte Se atmosferinde fiziksel buhar depozisyonu işlemine tabi tutular. SEM analizlerine göre üretilen filmlerin benzer polikristal özelliklere sahip olduklarını rapor etmişlerdir. In elemental oranının az olduğu öncü filmlerin PVD işlemi sonrası $\text{CuGa}(\text{Se,S})$ yapısına sahip olduğunu, diğer filmlerin ise farklı fazlarda $\text{Cu}(\text{In,Ga})(\text{Se,S})$ yapısından oluştuğunu bildirmişlerdir. Filmlerde S elemental konsantrasyonu arttıkça enerji bant aralıklarının 2,0 eV'a kadar yükseldiğini tespit etmişlerdir.

Bhattacharya ve ark. (2000) $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin üretiminde elektrodepozisyon ve PVD yöntemlerini kullanmışlardır. Mo kaplı cam alttağlar üzerine ilk olarak oda

sıcaklığında birlikte depozisyon ile CuCl_2 , InCl_3 , H_2SeO_3 , GaCl_3 ve LiCl içeren çözeltilerden bakırca zengin $\text{Cu} - \text{In} - \text{Ga} - \text{Se}$ öncü filmlerini $-1,0$ V sabit potansiel altında kaplamışlardır. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ filmlerin elemental oranını ayarlamak amacıyla filmleri üç aşamalı şekilde (250 °C, 350 °C ve 550 °C) PVD işlemi uygulamışlardır. Güneş gözesi yapısını CBD yöntemi ile 50 nm CdS, RF püskürtme yöntemi ile 50 nm ZnO ve 450 nm Al_2O_3 katkılı ZnO yapılarını kaplayarak tamamlamışlardır. Bu şekilde ürettikleri güneş gözelerinden % 15,4 verim elde etmişlerdir.

Calixto ve ark. (1999) CuInSe_2 ve $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ ince filmlerini elektrodepozisyon yöntemini kullanarak Mo kaplı cam alttağlar üzerine birlikte depozisyon ile kaplamışlar ve ardından filmlere 550 °C'de selenizasyon işlemi uygulamışlardır. Çözelti konsantrasyonu, depozisyon sıcaklığı, pH ve depozisyon potansiyeli gibi elektrodepozisyon parametreleri değiştirerek bu parametrelerin film özellikleri üzerine etkilerini araştırmışlardır. CIS ve CIGS filmlerin elektrodepozisyonunda CuCl_2 , InCl_3 , H_2SeO_3 ve GaCl_3 içeren sulu çözeltiler kullanmışlardır. Selenizasyon işlemi ardından gerçekleştirilen SEM analizlerine göre filmlerin yoğun ve tanecikli yapıya sahip olduklarını bildirmişlerdir. XRD analizlerine göre üretilen CIS ve CIGS ince filmlerin CuInSe_2 ve $\text{CuIn}_2\text{Se}_{3,5}$ üçlü fazlarından oluştuklarını rapor etmişlerdir.

Bu çalışmada CIGS yarıiletken ince filmlerin elektrodepozisyon yöntemiyle kaplanmasında, Cu, In, Ga ve Se atomlarının ard arda katmanlı depozite edilmesiyle yeni bir yöntem geliştirilmiştir. Tavlama işlemleri laboratuvar atmosferinde yapılmıştır ve tavlama sıcaklığı artırıldığında filmlerde mikro boşluklar (350° , 450°) ve çatlaklar (550°) oluştuğu görülmüştür. SEM, EDX ve XRD analizleri sonucunda filmlerde oluşan boşlukların tavlama esnasında atmosfere Se sızması sonucu oluştuğu tespit edilmiştir. Oluşan bu boşluklara atmosferden oksijen girmesi sonucu filmlerde oksitli yapılar oluşmuştur. Atmosfere Se sızmasını kontrol etmek için H_2Se gibi zehirli gaz atmosferinde tavlama (selenizasyon) yerine filmlerin argon gibi inert gaz atmosferinde ya da basınçlı küçük dielektrik kaplarda tavlama işlemleri gerçekleştirilebilir.

KAYNAKLAR

Ahmed E., Tomlison R.D., Pilkington R.D., Hill A.E., Ahmed W., Ali N., Hassan I.U. 1998. Significance of Substrate Temperature on the Properties of Flash Evaporated $\text{CuIn}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{Se}_2$ Thin Films. *Thin Solid Films*, 335: 54 – 58.

Anonim, 2016a. International Energy Outlook 2016 (IEO2016). U.S. Energy Information Administration, USA.

Anonim, 2016b. First Solar Achieves Yet Another Cell Conversion Efficiency World Record. <http://investor.firstsolar.com/releasedetail.cfm?ReleaseID=956479>-(EriGim tarihi: 05.01.2017).

Anonim, 2016c. Photovoltaics Report. Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE, USA.

Anonim, 2015. Cyclic Voltammetry http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Cyclic_Voltammetry-(EriGim tarihi: 26.06.2014)

Bhattacharya R.N. 2013. CIGS-based Solar Cells Prepared from Electrodeposited Stacked Cu/In/Ga layers, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 113: 96 – 99.

Bhattacharya R.N., Oh M.K., Kim Y. 2012. CIGS-Based Solar Cells Prepared from Electrodeposited Precursor Films. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 98: 198 – 202.

Bhattacharya R.N. 2009. Chemical Bath Deposition, Electrodeposition and Electroless Deposition of Semiconductors, Superconductors and Oxide Materials: Solution Processing of Inorganic Materials, Ed: Mitzi D.B., John Wiley & Sons, Canada, pp: 199 – 237.

Bhattacharya R.N., Hiltner J.F., Batchelor W., Contreras M., Noufi R.N., Sites J.R. 2000. 15.4% $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ -based Photovoltaic Cells from Solution-Based Precursor Films. *Thin Solid Films*, 361 – 362 (2000) 396 – 399.

Böer K.W. 2013. Handbook of the Physics of Thin-Film Solar Cells. Springer, Berlin, 881 pp.

Calixto M.E., Sebastian P.J., Bhattacharya R.N., Noufi R. 1999. Compositional and Optoelectronic Properties of CIS and CIGS Thin Films Formed by Electrodeposition. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 59: 75 – 84.

Champness C.H., Shih I., Du H. 2003. Features of Bridgman-grown CuInSe_2 , *Thin Solid Films*, 431-432: 68 – 72.

- Chowdhury S., Ichumura M. 2009.** Electrochemical deposition of GaS_xO_y Thin Films. *Japanese Journal of Applied Physics*, 48: 061101.
- Ciobanu M., Wilnurn J.P., Krim M.L., Cliffel D.E. 2007.** Fundamentals: Handbook of electrochemistry, Ed.: Zoski C.G., Elsevier, UK, pp: 3 – 29.
- Dhanwate V.N., Chaure N.B. 2013.** Effect of Growth Potential on the Electrodeposition of CIS Thin Films. *Appl. Nanosci.*, 3: 1 – 5.
- Deng W., Chen D., Xiong Z., Verlinden P.J., Member S., Dong J., Ye F., Li H., Zhu H., Zhong M., Yang Y., Chen Y., Feng Z., Altermatt P. 2014.** 20.8% PERC Solar Cell on 156 mm × 156 mm P-Type Multicrystalline Silicon Substrate. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 6(1): 3 – 9.
- Duchatelet A., Sidalı T., Loones N., Savidand G., Chassaing E., Lincot D. 2013.** 12.4% Efficient $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cell Prepared from One Step Electrodeposited Cu-In-Ga Oxide Precursor Layer. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 119: 241 – 245.
- Ferández A.M., Bhattacharya R.N. 2005.** Electrodeposition of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ Precursor Films: Optimization of Film Composition and Morphology. *Thin Solid Films*, 474: 10 – 13.
- Grätzel M. 2007.** Photovoltaic And Photoelectrochemical Conversion of Solar Energy. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 365: 993 – 1005.
- Jackson P., Hariskos D., Wuerz R., Kiowski O., Bauer A., Friedlmeier T.M., Powalla M. 2015.** Properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Solar Cells with New Record Efficiencies up to 21.7%. *Phys. Status Solidi RRL*, 9(1): 28 – 31.
- Ji S., Lian Y., Zhang J., Yang P., Zhang J., An M. 2015.** Electrodeposition of $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ Thin Films via Pulse Technique from Ionic Liquid Containing N-Propyl Alcohol. *Materials Letters*, 161: 411 – 414.
- Kahlert H. 2002.** Reference Electrodes: Electroanalytical Methods, Ed.: Scholz F., Springer, USA, pp: 261 – 278.
- Kampmann A., Sittinger V., Rechid J., Reineke-Koch R. 2000.** Large Area Electrodeposition of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. *Thin Solid Films*, 361-362: 309 – 313.
- Kayes B.M., Nie H., Twist R., Spruytte S.G., Reinhardt F., Kizilyalli I.C., Higashi G.S. 2011.** 27.6% Conversion Efficiency, a New Record for Single-Junction Solar Cells Under 1 Sun Illumination. *Photovoltaic Specialists Conference (PVSC), 37th IEEE*: 4 – 8.
- Kawakita S., Imaizumi M., Yaōguchi M., Kushiya K., Ohshima T., Itoh H., Matsuda S. 2002.** Annealing Enhancement Effect by Light Illumination on Proton Irradiated $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ Thin-Film Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 41: 797 – 799.

Kissinger P.T. 1983. Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 60: 702 – 706.

Kitai A. 2011. Principles of Solar Cells, LEDs and Diodes, John Wiley & Sons, Canada, pp: 35 – 38.

Kosyachenko L.A. 2011. Thin Film Photovoltaics as a Mainstream of Solar Power Engineering: Solar Cells- Thin-Film Technologies, Ed.: Kosyachenko L.A., InTech, Janeza Trdine 9, 51000 Rijeka, Croatia, pp: 1 – 38.

Lai Y., Liu J., Yang J., Wang B., Liu F., Zhang Z., Li J., Liu Y. 2011. Incorporation Mechanism of Indium and Gallium During Electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film. *Journal of the Electrochemical Society*, 158(12): D704 – D709.

Lee H., Lee J.-H., Hwang Y.-H., Kim Y. 2014. Cyclic Voltammetry Study of Electrodeposition of CuGaSe₂ Thin Films on ITO-glass Substrates. *Current Applied Physics*, 14: 18 – 22.

Lee, H., Yoon, H., Ji, C., Lee, D., Lee, J.H., Yun, J.H., Kim, Y. 2012. Fabrication of CIGS Films by Electrodeposition Method for Photovoltaic Cells. *Journal of Electronic Materials*, 41: 3375 – 3381.

Leisch, J.E., Bhattacharya, R.N., Glenn, T., Turner, J.A. 2004. Preparation and Characterization of Cu(In,Ga)(Se,S)₂ Thin Films from Electrodeposited Precursors for Hydrogen Production. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81: 249 – 259.

Li Z., Zhao X., Donglin X. 2007. Electrodeposition and Characterization of CuInSe₂ Thin Films for Solar Cells. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed.*, 22(1): 140 – 143.

Lincot D., Guillemoles J.F., Taunier S., Guimar D., Sics-Kurdi J., Chaumont A., Roussel O., Ramdani O., Hubert C., Fauvarque J.P., Boredeau N., Parissi L., Panheleux P., Fanouillere P., Naghavi N., Grand P.P., Benfarah M., Mogensen P., Kerrec O. 2004. Chalcopyrite Thin Film Solar Cells by Electrodeposition. *Solar Energy*, 77: 725 – 737.

Lundberg O., Bodegard M., Malmström J., Stolt L. 2003. Influence of the Cu(In,Ga)Se₂ Thickness and Ga Grading on Solar Cell Performance. *Prog. Photovolt: Res. Appl.*, 11: 77 – 88.

Luque, A., Hegedus S. 2011. Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, John Wiley & Sons, Canada, 1179 pp.

Mandati S., Sarada B.V., Dey S.R., Joshi S.V. 2015. Photoelectrochemistry of Cu(In,Ga)Se₂ Thin-Films Fabricated by Sequential Pulsed Electrodeposition. *Journal of Power Sources*, 273: 149 – 157.

Masuko K., Shigematsu M., Hashiguchi T., Fujishima D., Kai M., Yoshimura N., Yamaguchi T., Ichihashi Y., Mishima T., Matsubara N., Yamanishi T., Takahama T., Taguchi M., Maruyama E., Okamoto S. 2014. Achievement of More Than 25% Conversion Efficiency with Crystalline Silicon Heterojunction Solar Cell. *IEEE Journal of Photovoltaics*, 4(6): 1433 – 1435.

Millman J., Halkinas C.C. 1972. Integrated Electronics: Analog and Digital Circuits and Systems. Mcgraw-Hill, USA, 342 pp.

Negami T., Satoh T., Hashimoto Y., Shimakawa S., Hayashi S., Muro M., Inoue H., Kitagawa M. 2002. Production Technology for CIGS Thin Film Solar Cells. *Thin Solid Films*, 403-404: 197 – 203.

Neumann H., Hörig W., Tomlinson R.D., Avgerinos N. 1986. Optical Properties of CuInSe₂ Single Crystals Grown by the Vertical Bridgman Technique. *Cryst. Res. Technol.*, 21(6): 805 – 810.

Oliva F., Broussillou C., Annibaliano M., Frederich N., Grand P.P., Roussy A., Collot P., Bodnar S. 2013. Formation Mechanisms of Cu(In,Ga)Se₂ Solar Cells Prepared from Electrodeposited Precursors. *Thin Solid Films*, 535: 127 – 132.

Pankove J. 1971. Absorption: Process in Semiconductors, Dover Publications, USA, pp: 36 – 63.

Paunovic M., Schlesinger M. 2006. Fundamentals of Electrochemical Deposition, John Wiley and Sons, Canada, 373 pp.

Pierret R. 1996. Semiconductor Device Fundamentals, Addison-Wesley, Reading, MA.

Rau U., Schock W.H. 2015. Clean Electricity from Photovoltaics: Cu(In,Ga)Se₂ and Related Solar Cells, Editörler: Archer M.D., Green M.A., Imperial College Press, London, s. 245 – 305.

Ribeaucourt L., Savidand G., Lincot D, Chassaing E. 2011. Electrochemical Study of One-Step Electrodeposition of Copper–Indium–Gallium Alloys in Acidic Conditions as Precursor Layers for Cu(In,Ga)Se₂ Thin Film Solar Cells. *Electrochimica Acta*, 56: 6628 – 6637.

Ribeaucourt L., Chassaing E., Savidand G., Lincot D. 2011. Syntesis of Cu(In,Ga)Se₂ Absorber Using One – Step Electrodeposition of Cu – In – Ga Precursor. *Thin Solid Films*, 519: 7241 – 7244.

Sai H., Matsui T., Koida T., Matsubara K., Kondo M., Sugiyama S., Katayama H., Takeuchi Y., Yoshida I. 2015. Triple-Junction Thin-Film Silicon Solar Cell Fabricated on Periodically Textured Substrate with a Stabilized Efficiency of 13.6%. *Applied Physics Letters*, 106: 213902.

Saji V.S., Lee S.M., Lee C.W. 2011. CIGS Thin Film Solar Cells by Electrodeposition. *J. Korean Electrochemical Society*, 14(2): 61 – 70.

Sanii F., Giles F.P., Schwartz R. J., Gray J. L. 1992. Contactless Nondestructive Measurement of Built and Surface Recombination Using Frequency-Modulated Free Carrier Absorption. *J. Solid-State Electronics*, 35: 311 – 317.

Schock H.W. 2004. Properties of Chalcopyrite – Based Materials and Film Deposition for Thin – Film Solar Cells: Thin – Film Solar Cells, Editor: Hamakawa Y, Springer, Almany, s. 163 – 182.

Sebastian P.J., Calixto M.E., Bhattacharya R.N., Noufi R. 1999. CIS and CIGS Based Photovoltaic Structures Developed from Electrodeposited Precursors. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 59: 125 – 135.

Shirakata S., Kannaka Y., Hasegawa H., Kariya T., Isomure S. 1999. Properties of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films Prepared by Chemical Spray Pyrolysis. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 38: 4997 – 5002.

Shivagan D.D., Dale P.J., Samantilleke A.P., Peter L.M. 2007. Electrodeposition of Chalcopyrite Films from Ionic Liquid Electrolytes. *Thin Solid Films*, 515: 5899 – 5903.

Smith T.J., Stevenson K.J. 2007. Reference Electrodes: Handbook of electrochemistry, Ed.: Zoski C.G., Elsevier, UK, pp: 73 – 110

Slotboom J. W., De Graff H. C. 1976. Measurement of Bandgap Narrowing in Si Bipolar Transistors. *J. Solid-State Electronics*. 19: 857 – 862.

Sze S.M., Kwok K. 2007. Physics of Semiconductor Devices, John Wiley & Sons, Canada, 763 pp.

Wang M., Yi J., Yang S., Cao Z., Huang X., Li Y., Li H., Zhong J. 2016. Electrodeposition of Mg Doped ZnO Thin Film for the Window Layer of CIGS Solar Cell. *Applied Surface Science*, 382: 217-224.

Yang J., Huang C., Jiang L., Liu F., Lai Y., Li J., Liu Y. 2014. Effects of Hydrogen Peroxide on Electrodeposition of Cu(In,Ga)Se₂ Thin Films and Band Gap Controlling. *Electrochimica Acta*, 142: 208-214.

Yeh M.H., Ho S.J., Wang K.C., Hsu H.R., Chen G.H., Chen H.S. 2016. Toward Low – Cost Large – Area CIGS Thin Film II: Out – of – Plane Compositional Variations of Sequentially Electrodeposited Cu/In/Cu/Ga/Cu Stacked Layers Selenized in Rapid Thermal Process. *Solar Energy*, 129: 116 – 125.

Yukawa T, Kuwabara K., Koumoto K. 1996. Electrodeposition of CuInS₂ from Aqueous Solution Part 1: Electrodeposition of Cu-S Film. *Thin solid films*, 280: 160 – 162.



ÖZGEÇMİŞ

Adı Soyadı : Hasan YILDIRIM
Doğum Yeri ve Tarihi : Mihaliççık 09/11/1984
Yabancı Dili : İngilizce

Eğitim Durumu
Lise : Ünye Anadolu Lisesi 2002
Lisans : Uludağ Üniversitesi 2011

Çalıştığı Kurum ve Yıl : Ermaksan Makine Sanayi ve Ticaret A.ş 2017
İletişim : yildirim84hasan@gmail.com
Yayınları :

Yildirim H., Peksoz A. 2016. The Effect of Ga Content on the Properties of CuGaS Precursor Thin films Produced by electrochemical Co-deposition. *Journal of Material Science: Materials in Electronics* (DOI: 10.1007/s10854-016-6298-z).

Firat Y.E., Yildirim H., Erturk K., Peksoz A. 2016. Ultrasonic Spray Pyrolysis Copper Sulfide Thin Films for Solar Cell Applications. *Journal of Scanning Microscopies*. (DOI: 10.1155/2017/2625132)

Firat Y.E., Yildirim H., Peksoz A. 2015. Nuclear-Electron Overhauser Effect in MC800 Liquid Asphalt Solutions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 37: 1349-1359