

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİZİKSEL KAPLAMA TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ İNCE
FİLMERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

Sare AKGÖZ

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

MAYIS 2015

İSTANBUL TEKNİK ÜNİVERSİTESİ ★ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**FİZİKSEL KAPLAMA TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ İNCE
FİLMERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**Sare AKGÖZ
(509121114)**

Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı

Fizik Mühendisliği Programı

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Hakan KARAAĞAÇ

MAYIS 2015

İTÜ, Fen Bilimleri Enstitüsü'nün 509121114 numaralı Yüksek Lisans Öğrencisi **Sare AKGÖZ**, ilgili yönetmeliklerin belirlediği gerekli tüm şartları yerine getirdikten sonra hazırladığı “**FİZİKSEL KAPLAMA TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ İNCE FİLMLERİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ**” başlıklı tezini aşağıda imzaları olan jüri önünde başarı ile sunmuştur.

Tez Danışmanı : **Doç. Dr. Hakan KARAAĞAÇ**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Jüri Üyeleri : **Doç. Dr. Selçuk AKTÜRK**
İstanbul Teknik Üniversitesi

Doç. Dr. Kadir GÖKŞEN
Düzce Üniversitesi

Teslim Tarihi : **4 Mayıs 2015**
Savunma Tarihi : **25 Mayıs 2015**

Aileme ve Tom'a,

ÖNSÖZ

Çalışmalarım sırasında öncelikle bilgi, yardım, deneyim ve önerileriyle maddi ve manevi olarak beni her türlü destekleyen değerli danışmanım Doç Dr. Hakan Karaağaç'a teşekkürü bir borç bilirim.

Eğitim hayatım boyunca her zaman yanımda olan ve maddi ve manevi olarak beni destekleyen aileme teşekkürlerimi sunarım.

Yüksek lisans eğitimim esnasında beni yönlendiren ve destekleyen sevgili hocam Prof. Dr. Fatma Zehra TEPEHAN'a teşekkür ederim.

Ayrıca çalışmalarım sırasında hem deneyim ve yardımlarıyla hem de içten arkadaşlığıyla yanımda olan ve bana destek veren Elif PEKSU'ya teşekkürü ayrıca bir borç bilirim.

Çalışmalarım esnasında bilgi, deneyim ve yardımlarıyla bana destek olan Tansu ERSOY'a, Hasan Hüseyin GÜLLÜ'ye ve ODTÜ Günam çalışanlarına ayrıca teşekkür ediyorum.

Son olarak İTÜ yüksek lisans eğitimimin bu kadar eğlenceli ve güzel geçmesini sağlayan, manevi olarak beni destekleyen ve her zaman yanımda olan değerli arkadaşlarım Nima BAVİLİ, Yavuz İŞÇİ, Yağız MOROVA ve Eren KARGI'ya teşekkür ediyorum.

Mayıs 2015

Sare Akgöz
(Fizikçi)

İÇİNDEKİLER

Sayfa

ÖNSÖZ.....	vii
İÇİNDEKİLER	ix
KISALTMALAR	xi
ÇİZELGE LİSTESİ.....	xiii
ŞEKİL LİSTESİ.....	xv
ÖZET.....	xix
SUMMARY	xxi
1. GİRİŞ	1
1.1 Materyal Özellikleri	2
1.1.1 Kalkopirit yapısı.....	2
1.1.2 CIGS materyallerinin özellikleri	4
1.2 Önceki Çalışmalar	5
1.3 Mevcut Çalışma.....	7
2. TEORİK İNCELEME	9
2.1 İnce Film Kaplama Teknikleri	9
2.2 Kristal Büyütme Teknikleri.....	15
2.2.1 Briggman-Stockbarger metodu	17
2.3 Materyal Karakterizasyon Teknikleri.....	18
2.3.1 Yapısal analiz yöntemleri.....	18
2.3.1.1 X-ışınları kırınımı yöntemi	18
2.3.2 Mikroskopik teknikler	20
2.3.2.1 Taramalı elektron mikroskopisi (SEM)	20
2.3.2.2 EDAX (Energy Dispersive X-ray Analysis)	21
2.3.3 Yüzey analiz teknikleri	23
2.3.3.1 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy).....	23
2.3.4 Optiksel analiz teknikleri	25
2.3.4.1 Optiksel soğurma	26
2.3.5 Elektriksel ölçüm teknikleri	30
3. DENEYSEL ÇALIŞMA	35
3.1 CIGS Kristalinin Büyütülmesi	35
3.2 CIGS Filmlerin Kaplanması.....	36
3.2.2 CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ ince filmlerin kaplanması	37
3.3 CIGS Filmlerin Karakterizasyonu.....	38
4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA	45
4.1 Isısal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ İnce Filmler	45
4.2 Isısal Buharlaştırma ile Üretilen Tek Faz CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ İnce Filmler	66
4.3 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle Üretilen CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ İnce Filmler	80
5. SONUÇLAR	103

KAYNAKLAR.....	109
ÖZGEÇMİŞ.....	113

KISALTMALAR

AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu (Atomic Force Microscopy)
CdS	: Kadmiyum Sülfür
CdTe	: Kadmiyum Tellür
CGS	: CuGaSe ₂
CIGS	: CuIn _{1-x} Ga _x Se ₂
CIS	: CuInSe ₂
EDAX	: Enerji Dağılımlı X-ışını Analizi
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu (Scanning Electron Microscopy)
XPS	: X-ışını Fotoelektron Spektroskopisi
XRD	: X-ışını kırınımı (X-ray Diffraction)

ÇİZELGE LİSTESİ

Sayfa

Çizelge 1. 1 : Bazı üçlü bileşiklerin (ternary) literatürde bildirilmiş bazı optiksel ve yapısal parametreleri.	4
Çizelge 2. 1 : Kuantum numaraları ve notasyonları arasındaki ilişki.....	25
Çizelge 4. 1 : $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ kristal tozundaki içerik elementlerin yüzdesel atomik dağılımı.....	46
Çizelge 4. 2 : Isıtılmamış (as-grown) ve tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzdesel atomik dağılımı.....	48
Çizelge 4. 3 : 450°C 'de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmin dört-nokta prob tekniğiyle ölçülen elektriksel değerleri.....	62
Çizelge 4. 4 : $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmleri için hesaplanan enerji bant değerleri.	65
Çizelge 4. 5 : As-grown $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin farklı bölgelerinden alınan içerik yüzde element oranları.....	68
Çizelge 4. 6 : 250°C 'de tavllanmış filmlerin sıcaklık bölgelerine göre aktivasyon enerjileri.....	75
Çizelge 4. 7 : Isıtılmamış örnek için aktivasyon enerjileri.....	76
Çizelge 4. 8 : Fotoiletkenlik ölçümünden alınan oda sıcaklığındaki elektriksel bazı ölçümler.....	76
Çizelge 4. 9 : Isıtılmamış ve 450°C 'de tavllanmış filmlerin enerji bant aralığı değerleri.....	79
Çizelge 4. 10 : $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ kristalinde elementerin atomik olarak yüzdesel dağılımı.....	81
Çizelge 4. 11 : Isıtılmamış ve tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin yüzdesel atomik dağılımı.....	83
Çizelge 4. 12 : Isıtılmamış ve 350°C 'de tavllanmış örnekler için sıcaklık bölgesine aktivasyon enerjileri.....	95
Çizelge 4. 13 : 450°C 'de tavllanmış örnek için sıcaklık bölgelerine göre aktivasyon enerjileri.....	98
Çizelge 4. 14 : Isıtılmamış ile 350°C ve 450°C 'de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin, öz direnç ve iletkenlik değerleri.....	98
Çizelge 4. 15 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklarda tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin ölçülen enerji bant aralığı değerleri.....	102

ŞEKİL LİSTESİ

Sayfa

Şekil 1. 1	: a) Zinc-blende yapısındaki HgTe, b) Kalkopirit yapısı (ABC ₂).	2
Şekil 1. 2	: CIGS kristal yapısı.	4
Şekil 2. 1	: İnce film büyütme modelleri: (a) Frank-Van der Merwe (tabaka), (b) Weber (adacık), (c) Stranski- Krostanov (tabaka+adacık).	10
Şekil 2. 2	: Isısal buharlaştırma işleminin şematik gösterimi.	12
Şekil 2. 3	: Elektron demeti ile buharlaştırma işleminin şematik gösterimi.	13
Şekil 2. 4	: Direkt akım sıçratma işlemi şematik gösterimi.	14
Şekil 2. 5	: DC magnetron sıçratma işlemi şematik gösterimi.	14
Şekil 2. 6	: RF sıçratma işlemi şematik gösterimi.	15
Şekil 2. 7	: Atomların dizilişine göre katı çeşitleri	16
Şekil 2. 8	: Bridgman-Stockbarger Yöntemi.	17
Şekil 2. 9	: XRD sistemi şematik gösterimi.	18
Şekil 2. 10	: Bragg yasası şematik gösterimi.	19
Şekil 2. 11	: SEM cihazı şematik gösterimi.	21
Şekil 2. 12	: AFM cihazı şematik gösterimi.	22
Şekil 2. 13	: XPS sistemi şematik gösterimi.	24
Şekil 2. 14	: Işın ile materyalin etkileşimi.	26
Şekil 2. 15	: Direkt ve indirek geçişler	27
Şekil 2. 16	: Dört-nokta metodu şematik gösterimi.	31
Şekil 3. 1	: Orta Doğu Teknik Üniversitesi fizik bölümü kristal büyütme laboratuvarında yer alan dikey Bridgman-Stockbarger sistemi.	35
Şekil 3. 2	: İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) fizik mühendisliği bölümü ince film araştırma laboratuvarında bulunan Leybold-Heraeus / Univex 300 model ısısal buharlaştırma cihazı.	36
Şekil 3. 3	: Odtü Fizik bölümünde bulunan elektron demeti buharlaştırma sistemi.	37
Şekil 3. 4	: İTÜ ince film araştırma laboratuvarında bulunan Agilent - 8453E model UV-VISIBLE fotospektrometre.	39
Şekil 3. 5	: İTÜ ince film araştırma laboratuvarında bulunan Aquila Instruments model NKD 7000 - Optik Ölçüm ve Analiz Cihazı.	39
Şekil 3. 6	: İTÜ ince film araştırma laboratuvarında yer alan Shimadzu/SPM-95000J3 model atomik kuvvet mikroskobu.	43
Şekil 4. 1	: CuIn _{0,9} Ga _{0,1} Se ₂ kristal tozunun EDAX sonuçları.	45
Şekil 4. 2	: Isıtılmamış CuIn _{0,9} Ga _{0,1} Se ₂ ince filmin Edax görüntüsü.	47
Şekil 4. 3	: (a) Isıtılmamış, (b) 250°C, (c) 350°C ve (d) 450°C de tavlanmış filmlerin SEM görüntüleri.	49
Şekil 4. 4	: (a) Isıtılmamış, (b) 250°C, (c) 350°C ve (d) 450°C de tavlanmış filmlerin daha uzaktan alınmış SEM görüntüleri.	50
Şekil 4. 5	: CuIn _{0,9} Ga _{0,1} Se ₂ kristal tozu XRD sonuçları.	51

Şekil 4. 6 : CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin ısıtılmamış ve 150°C, 250°C, 350°C ve 450°C de tavllanmış ince film örnekleri için XRD sonuçları.	52
Şekil 4. 7 : (a) Isıtılmamış, (b) 150°C, (c) 250°C, (d) 350°C ve (e) 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri.	54
Şekil 4. 8 : (a) Isıtılmamış, (b) 150°C, (c) 250°C (d) 350°C ve (e) 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.	55
Şekil 4. 9 : (a) Isıtılmamış, (b) 150°C, (c) 250°C (d) 350°C ve (e) 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin tanecik boyutlarının değişimi.	57
Şekil 4. 10 : CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ısıtılmamış filmin XPS sonuçları.	58
Şekil 4. 11 : 250°C’de tavlanan CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmin XPS sonuçları.	59
Şekil 4. 12 : 350°C’de tavlanan CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmin XPS sonuçları.	60
Şekil 4. 13 : 450°C’de tavlanan CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmin XPS sonuçları.	60
Şekil 4. 14 : Dört dakika boyunca argon ile bombardıman edilen ısıtılmamış, 250°C, 350°C ve 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin XPS sonuçları... ..	61
Şekil 4. 15 : CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ince filmlerin geçirgenlik sonuçları.	62
Şekil 4. 16 : CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ince filmlerin refleksans sonuçları.	65
Şekil 4. 17 : Örneğin SEM ölçümü alınan bölgeleri.	66
Şekil 4. 18 : Run 5 ısıtılmamış CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ince filmlerin sol bölgesinden alınan Edax görüntüleri.	67
Şekil 4. 19 : Run 5 ısıtılmamış CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ince filmlerin sağ bölgesinden alınan Edax görüntüleri.	68
Şekil 4. 20 : Run 5 ısıtılmamış CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ince filmlerin orta bölgesinden alınan Edax görüntüleri.	68
Şekil 4. 21 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklarda tavllanmış Run 5 CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin XRD sonuçları.	69
Şekil 4. 22 : (a) Isıtılmamış, (b) 150°C, (c) 250°C ve (d) 350°C’de tavllanmış Run5 CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri.	70
Şekil 4. 23 : (a) Isıtılmamış, (b) 150°C, (c) 250°C ve (d) 350°C’de tavllanmış Run5 CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.	71
Şekil 4. 24 : (a) Isıtılmamış (as-grown) ve (b) 150°C’de tavllanmış filmlerde bulunan uzunlamasına yapıların boyutları.	72
Şekil 4. 25 : (a) Isıtılmamış (as-grown), (b) 250°C ve (c) 350°C’de tavllanmış filmlerin tanecik boyutları.	73
Şekil 4. 26 : Run5 üretimi için 250°C’de tavllanmış örneğin fotoiletkenlik ölçümü.	75
Şekil 4. 27 : Run 5 CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ince filmlerin ısıtılmamış ve tavllanmış filmler için geçirgenlik sonuçları.	77
Şekil 4. 28 : Run 5 CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ ince filmlerin ısıtılmamış ve tavllanmış filmler için yansıtma sonuçları.	78
Şekil 4. 29 : Isıtılmamış ve 450°C’de tavllanmış filmlerin dalgaboyuna göre geçirgenlikleri (ısıtılmamış örnek için band gap grafiği ek olarak grafik içerisinde verilmiştir).	79
Şekil 4. 30 : CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ kristali edax spektrumu.	81
Şekil 4. 31 : As-grown CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ ince filmin Edax görüntüsü.	83
Şekil 4. 32 : (a) Isıtılmamış, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C ve (e) 550°C’de tavlanan CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ ince filmlerde elementlerin renklendirilmiş haritayla gösterilen dağılımları.	84
Şekil 4. 33 : (a) Isıtılmamış, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C ve (e) 550°C’de tavllanmış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmlerin SEM görüntüleri.	85

Şekil 4. 34 : (a) Isıtılmamış, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C ve (e) 550°C’de tavllanmış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmlerin SEM görüntüleri.....	86
Şekil 4. 35 : CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ kristal tozunun XRD grafiği.	87
Şekil 4. 36 : CuIn _{0.9} Ga _{0.1} Se ₂ filmlerin ısıtılmamış ve 250°C, 350°C, 450°C ve 550°C’de tavllanmış ince film örnekleri için XRD sonuçları.	88
Şekil 4. 37 : (a)Isıtılmamış, (b) 150°C, (c) 250°C, (d) 350°C ve (e) 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.	90
Şekil 4. 38 : (a) Isıtılmamış (b) 150°C, (c) 350°C ve (d) 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri.	91
Şekil 4. 39 : (a) Isıtılmamış, (b) 450°C’de tavllanmış filmlerin AFM görüntüleri.....	92
Şekil 4. 40 : Isıtılmamış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmin fotoiletkenlik grafiği.	94
Şekil 4. 41 : 350°C’de tavllanmış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmin fotoiletkenlik grafiği.....	95
Şekil 4. 42 : 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmin fotoiletkenlik grafiği.....	96
Şekil 4. 43 : Isıtılmamış ile 350°C ve 450°C’de tavllanmış CuIn _{0.5} Ga _{0.5} Se ₂ filmlerin karanlık iletkenlikleri.	97
Şekil 4. 44 : Isıtılmamışve belirli sıcaklıklada tavllanmış filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyu ile değişimi.	99
Şekil 4. 45 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklada tavllanmış filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyu ile değişimi.	100

FİZİKSEL KAPLAMA TEKNİKLERİYLE ÜRETİLEN $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ İNCE FİLMLEİN YAPISAL, ELEKTRİKSEL VE OPTİKSEL ÖZELLİKLERİ

ÖZET

Bu çalışmada, tavlamanın etkisinin cam alttaşlar üzerine biriktirilen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x=0, 1$ ve $x=0.5$) ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini nasıl etkilediği ayrıntılı bir şekilde incelenmiştir.

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ filmler, ısısal buharlaştırma ve elektron demeti gibi fiziksel kaplama yöntemleriyle üretilmiştir. $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin üretimi için, farklı kalınlık ve biriktirme oranları gibi değişen parametreler uygulanarak hem ısısal buharlaştırma hem de elektron-demeti teknikleri kullanılmıştır. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmler için ise yalnızca elektron demeti tekniği kullanıldı. Kaplama esnasında filmlerin kalınlıkları, kalınlık monitörü aracılığıyla kontrol edildi ve daha sonra DEKTAK profilometre ile filmlerin kalınlıkları belirlendi. Bu değerler $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmler için 500 ve 700nm olarak belirlenirken, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmler için 1µm olarak ölçüldü.

Cam alttaşlar üzerine üretilen filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlemek için çok çeşitli karakterizasyon teknikleri kullanıldı.

Filmlerin optiksel özelliklerini incelemek amacıyla, geçirgenlik ve yansıma ölçümleri UV-VISIBLE ve NKD fotospektrometreleri kullanılarak 300-1100 nm dalga boyu aralıklarında gerçekleştirildi. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin enerji bant değerleri, elde edilen geçirgenlik ve yansıma değerleri kullanılarak, soğurma katsayısı ve foton enerjisi arasındaki ilişki ile hesaplandı. Ayrıca, yine bu ilişki kullanılarak, tavlama işleminin filmlerin enerji bant değerlerini nasıl değiştirdiği incelendi. Çoklu faz olarak üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin enerji bant değerleri ısıtılmamış ile 450°C sıcaklığa kadar tavllanmış filmler için 1.43-1.69 eV aralığında bulundu. Tekli faz olarak üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin enerji bant değerleri ise ısıtılmamış film için 1.14 eV ve 450°C'de tavllanmış film için 1.25 eV olarak belirlendi.

Üretilen filmlerin yapısal özelliklerini ve film içerisinde bulunan fazları incelemek amacıyla X-ışın kırınımı tekniği kullanıldı. Hem çoklu faz hem de tek fazda üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin ısıtılmamış ve 150°C'de tavllanmış örneklerinin amorf yapıda olduğu, amorf yapıdan çoklu kristalin yapıya geçişin ise 250°C'de gerçekleştiği belirlendi. Tavlama sıcaklığı arttıkça kristalin yapıda önemli derecede iyileşmelerin olduğu, pik şiddetlerinin belirli düzlem yönelimlerinde değişimlerinden anlaşıldı.

Üretilen filmlerin yüzeyini ve morfolojisini incelemek amacıyla, taramalı elektron mikroskopisi (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizleri (EDAX), atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ve X-ışını foto-elektron spektroskopisi ölçümleri gerçekleştirildi. EDAX ölçümleri, $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ materyallerin hem kaynak olarak kullanılan tozun hem de ısıtılmamış filmin stokiometrik olmadığını gösterdi. Ayrıca, yapıda bulunan elementler (Cu, In, Ga, Se), tavlama sıcaklığı arttıkça önemli derecede değişimler göstermiştir. SEM ölçümleri hem ısıtılmamış hem de tavllanmış filmlerin yüzeyinde

çeşitli topaklanmaların olduğunu ve bu yapıların tavlama sıcaklığı ile birlikte önemli derecede değiştiğini göstermiştir. Bu değişimler ayrıca, AFM sonuçlarıyla uyum içerisindedir.

Filmlerin foto-elektriksel karakterizasyonu için , 80-400K sıcaklık aralığında sıcaklığa bağımlı iletkenlik ve foto-iletkenlik ölçümleri gerçekleştirildi. İletkenliğin sıcaklığa göre değişim grafiğinin eğimleri kullanılarak $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ filmlerin aktivasyon enerjileri belirlendi. Ayrıca filmlerin oda sıcaklığındaki özdirenç değerleri, 4-nokta prob tekniği ile hesaplandı.

Tek faz olarak üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmler için, sıcaklığa bağımlı foto-iletkenlik ölçümleri, ısıtılmamış ve 250°C 'de tavllanmış filmler için çeşitli ışık şiddetleri (17, 34, 55, 81 and 113 mW/cm^2) altında gerçekleştirildi. Ölçüm sonuçları, 250°C 'de tavllanmış filmde ışık şiddeti arttıkça iletkenlikte sistemli bir artışı olduğunu gösterdi. Isıtılmamış filmde ise ışık şiddeti artımı iletkenlikte büyük bir değişim yapmamıştır. Isıtılmamış ve 250°C 'de tavllanmış filmlerin oda sıcaklığındaki özdirençlerinin sırasıyla $6,1 \times 10^{-3}$ ve $6,5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ olduğu belirlendi.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmler cam alttaşlar üzerine elektron demeti yöntemi kullanılarak üretildi. Kaplama esnasında $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ tozu kaynak materyal olarak kullanıldı. Filmlerin kalınlıkları yaklaşık $1 \mu\text{m}$ olarak belirlendi.

Daha önceden bahsedilen karakterizasyon teknikleri, elektron demeti yöntemiyle üretilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlemek amacıyla uygulandı. EDAX ölçüm analizleri, kaynak tozun neredeyse istenen stokiyometriye sahip olduğunu gösterdi. Üretilen filmlerde ise bu stokiyometriden önemli derecede sapmalar meydana geldiği gözlenmiştir. Cu elementinin atomik yüzdesi ısıtılmamış film için %0,38 civarında bulunmuştur. Tavlama işlemleri esnasında, filmde bulunan elementlerin filmdeki atomik yüzdelerinde önemli dalgalanmalar gözlemlenmiştir.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin XRD spektrumlarında, $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, In_4Se_3 , GaSe , In_2Se_3 ve Se fazlarının olduğu ve baskın pikin (1 0 3) yönelimindeki GaSe fazına ait olduğu görülmüştür.

XRD sonuçları ayrıca, ısıtılmamış filmin amorf yapıda olduğunu ve çoklu kristal yapıya geçişin 250°C tavlama sıcaklığında meydana geldiğini göstermiştir. En yoğun kristalin yapı 350°C tavlama sıcaklığındaki filmlerde görülmüştür.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmler için sıcaklığa bağımlı foto-iletkenlik ölçümleri ısıtılmamış ile 350°C ve 450°C 'de tavllanmış filmler için daha önce bahsedilen ışık şiddetleri için gerçekleştirildi. Sonuçlar, ısıtılmamış ve tavllanmış tüm $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerdeki ışık şiddeti arttıkça iletkenlikte önemli derecede artışın olduğunu göstermiştir. Filmlerin oda sıcaklığındaki özdirenç değerleri ısıtılmamış, 350°C ve 450°C 'de tavllanmış filmler için sırasıyla 6.76×10^7 , 3.38×10^7 ve $2.19 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak belirlendi.

Geçirgenlik ve yansıma değerleri dikkate alındığında, ısıtılmamış ve tavllanmış filmlerin enerji bant değerlerinde dalgalanmalar olduğu görüldü. Soğurma katsayısı ile foton enerjisi arasındaki ilişki kullanılarak enerji bant değerleri, ısıtılmamış 150°C , 250°C , 350°C , 450°C ve 550°C 'de tavllanmış filmler için sırasıyla 1.72, 1.78, 1.80, 1.81, 1.91 ve 1.92 eV olarak bulundu.

STRUCTURAL, ELECTRICAL AND OPTICAL PROPERTIES OF CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ THIN FILMS FABRICATED BY PHYSICAL DEPOSITION TECHNIQUES

SUMMARY

In this study, the effect of annealing on structural, electrical and optical properties of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (for x=0, 1 and x=0.5) thin films deposited on glass substrates have been investigated in detail.

CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films were produced using physical vapor deposition techniques, such as thermal and electron beam deposition techniques. For the deposition of CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ thin films, both e-beam and thermal evaporation techniques were used based on various deposition parameters such as thickness and evaporation rate. On the other hand, for the deposition of CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ thin films, only the e-beam technique was preferred. The thickness of the deposited films was simultaneously monitored through thickness monitor during the deposition cycle and subsequently checked by surface profilometer (DEKTAK), which was found to be around 500 and 700 nm for CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ thin films, 1 μ m for CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂.

A number of characterization techniques have been employed in order to reveal the structural, electrical and optical properties of the films deposited on glass substrates.

CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ thin films were deposited onto glass substrates at room temperature using thermal evaporation technique. During the deposition cycle, polycrystalline powder of CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ was used as an evaporation source. Thickness of the films were found to be around 500 and 700 nm for different two depositions.

To determine the optical properties of the films, the transmission and reflectance measurements were carried out by using UV-VIS and NKD photospectrometers in the 300-1100 nm wavelength range. Based on the recorded reflectance and transmittance data, the band gap of the CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ thin films were determined through the relation between absorption coefficient and photon energy. In addition, the effect of annealing on the band gap of the films was deduced with the help of the aforementioned relation.

Based on transmittance and reflectance measurement results, it was observed that there was a fluctuation in both following the films at different annealing temperatures. From the absorption and photon energy relation, energy band gaps were extracted. Energy band gaps were found to be as 1.14 and 1.25 eV for the as-grown and the film annealed at 450°C temperature for single phase CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ thin films, respectively. For the multi-phase CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ thin films, the energy band gaps were found to be as 1.43, 1.50, 1.58, 1.66 and 1.69 for as-grown, and films annealed at 150°C, 250°C, 350°C and 450°C, respectively.

In order to investigate the structural properties and the nature of existing phases in the structure of the deposited films X-ray diffraction (XRD) measurements were performed.

For $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ films, XRD measurements revealed that as-grown and the film annealed at 150°C had amorphous structure. Transition from amorphous state to polycrystalline state took place at 250°C annealing temperature. It was observed that with increasing annealing temperature there was a dramatic improvement in the crystallinity, deduced from the variation of peak intensity for certain plane directions.

To determine the morphology and chemical nature of the surface of the deposited films, scanning electron microscopy (SEM) equipped with energy-dispersive-X-ray analysis (EDAX) unit, atomic force microscopy (AFM), and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) measurements were conducted.

For $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ films, EDAX results showed that both the poly-crystalline powder used as evaporation source during deposition cycle and the deposited $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ thin films were not stoichiometric, and there was a remarkable variation in the atomic percentage of constituent elements (Cu, In, Ga, and Se) following the post-annealing treatment.

SEM measurements showed that the surface of both as-grown and annealed $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ films were consisted of large agglomerations, the number and size of which changed dramatically with annealing temperatures. These modifications with annealing temperature were also verified by AFM measurements, showing a good agreement between two different measurement results.

For the photo-electrical characterization of the films, temperature dependent conductivity and photoconductivity measurements were performed in the 80-400 K temperature range. From the conductivity versus temperature plot the activation energies of the $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ films were evaluated. In addition, the resistivities of deposited films were measured through four-point-probe at room temperature.

For single phase $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ thin films, temperature dependent photoconductivity measurements were conducted for as-grown and the film annealed at 250°C temperature under different light illumination intensities (17, 34, 55, 81 and 113 mW/cm^2). Measurement results showed that with increasing illumination intensity there was a systematic increase in conductivity for annealed film. However, it was not the case for the as-grown films. Room temperature resistivities of as-grown and the film annealed at 250°C were calculated to be $6,1 \times 10^{-3}$ and $6,5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, respectively.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ thin films were deposited onto glass substrated at room temperature using electron beam technique. During the deposition cycle, poly-crystalline powder of $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ was used as an evaporation source. Thickness of the films were found to be around 1000 nm.

The aforementioned characterization measurements were conducted for the $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ thin film deposited by e-beam technique to investigate the structural, electrical and optical properties.

EDAX results showed that source powder was nearly stoichiometric. In addition, it was observed that there was a deviation in stoichiometry of deposited films. The atomic percentage of Cu (copper) in the composition was found to be around %0,38

for as-grown film. Following the post-annealing process, a significant fluctuation in atomic percentage of constituent elements was observed.

SEM measurements showed that the surface of both as-grown and annealed $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ films were consisted of large agglomerations, the number and size of which changed dramatically with annealing temperatures. These modifications with annealing temperature were also verified by AFM measurements, showing a good agreement between two different measurement results.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, In_4Se_3 , GaSe , In_2Se_3 and Se phases were resolved from the XRD spectra of the $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ films. Dominant peak was associated with GaSe phase with (1 0 3) preferred orientation.

XRD results also revealed that as-grown films had an amorphous structure and transition to polycrystalline structure were starting at 250°C annealing temperature. Most intense crystalline form was observed for the film annealed at 450°C .

Temperature dependent photoconductivity measurements were performed for as-grown and $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ thin films annealed at 350°C and 450°C under the aforementioned light intensities. Results showed that there was a remarkable increase in conductivity following the increase in illumination intensity for all $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ thin films. Room temperature conductivities of this films were calculated to be 6.76×10^7 , 3.38×10^7 and $2.19 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$ for as-grown, the film annealed at 350 °C and 450 °C, respectively.

Based on transmittance and reflectance measurement results, it was observed that there was a fluctuation in both following the films at different annealing temperatures. From the absorption and photon energy relation, energy band gaps were extracted, which were found to be as 1.72, 1.78, 1.80, 1.81, 1.91 and 1.92 eV for as-grown and films annealed at 150°C, 250°C, 350°C, 450°C and 550°C, respectively.

1. GİRİŞ

Güneş enerjisi, kaynağını doğrudan güneşten almasından dolayı gelecek vaat eden bir alternatif enerji kaynağıdır. Dünyanın üst atmosferine yaklaşık 174 petawatt güneş ışını ulaşmaktadır [1]. Gelen bu ışınların bir kısmı ışık spektrumunun görünür bölgesinde, bir kısmı kızıl ötesi bölgesinde, küçük bir bölümü de mor ötesi bölgesinde yer alır [2].

Dünyaya ulaşan bu enerji, fotovoltaik aygıtlarla güneş enerjisinden elektrik enerjisine çevrilebilir. Bu işlem için de güneş pilleri kullanılır. Temel olarak bir güneş pili, soğurma katmanı vasıtasıyla ışığı soğurarak elektron boşluk çiftlerini oluşturur [3]. Soğurma katmanı olarak görev yapan materyal kendi enerji bant aralığından daha büyük enerjili bir ışığı soğurduğu zaman, oluşan elektron boşluk çiftleri taşıyıcı görevi yapar ve p-n eklemine iç elektrik (Built-in Electric Field) alan tarafından ayrıştırılarak karşı-elektrotlarca dış devredeki yüke aktarılır [3].

Günümüzde silikon tabanlı güneş pilleri (birinci nesil) güneş enerjisi pazarının büyük bir bölümünü elinde bulundurmasına rağmen, son dönemlerde ince film tabanlı güneş pilleri (ikinci nesil) de bu pazarda kendini göstermeye başlamıştır. İnce film tabanlı güneş pilleri için en fazla çalışılan materyaller arasında CdS, CdTe, amorf silisyum, bakır indiyum galyum diSelenid ($Cu(In,Ga)Se_2$, (CIGS))bulunmaktadır [4].

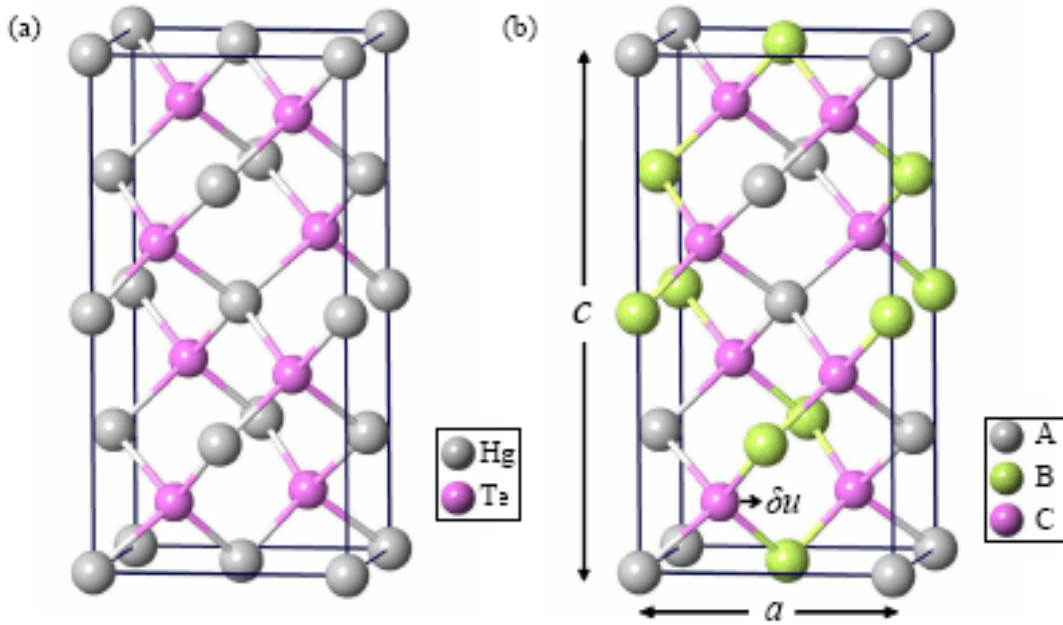
Bu araştırmada, $CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ ince filmlerinin, oluşturulması planlanan yüksek verimlilikli CIGS tabanlı güneş pillerinin yapısında soğurma katmanı olarak kullanılmak üzere yapısal, optiksel ve elektriksel özelliklerin araştırılması hedeflenmiştir.

$CuIn_{1-x}Ga_xSe_2$ elektriksel-optiksel özelliklerinin (devingenlik, yasak bant aralığı ve doğası gibi) güneş pili yapımı için uygun olması sebebiyle tercih edilmiştir.

1.1 Materyal Özellikleri

1.1.1 Kalkopirit yapısı

Kalkopirit (Chalcopyrite) adı, bakır içeren piritten gelmektedir ve en çok bilinen üyesi $CuFeS_2$ 'dir. Kalkopirit materyallerin yapısı çinko-sülfür (zinc-blende) olarak bilinen materyalin yapısına ve tetragonal kristal sisteme sahiptir. $A^I B^{III} C^{VI}_2$ materyalleri, II-VI zinc-blende bileşiklerinin üçlü analog yapısı olarak düşünülebilir. Burada $A=Cu, Ag, B=Al, In, Ga, Tl, C=S, Se, Te$ elementleri temsil etmektedir. Örnek bir Zinc-blende ve kalkopirit yapısı Şekil 1.1'de verilmiştir [5].



Şekil 1.1 : a) Zinc-blende yapısındaki HgTe, b) Kalkopirit yapısı (ABC₂).

Böyle bir yapıda, A ve B 'ye ait her bir katyon atomu, dört adet C anyon atomuyla tetrahedral ($a=b \neq c$ dir ve $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$) olarak bağlanır. Her bir C atomu ise, iki adet A ve iki adet B atomuna tetrahedral olarak bağlanır. Atomlar arasındaki bağlanma, çoğunlukla kovalent sp^3 hibrit bağ doğasında oluşur.

Kalkopirit yapısında c/a oranı yaklaşık ikidir ve zinc-blende'in süper örgüsü (super lattice) olarak düşünülür[6].

Kalkopirit yapısındaki tetragonal birim hücre, atom dizilimlerinden kaynaklanan ve c eksenini boyunca oluşan tetragonal bozuklukla karakterize edilir [7]. Tetragonal bozukluk η , $\eta=c/2a$ olarak tanımlanır. Anyon kayma parametresi μ ise, anyon atomlarının ne kadar yer değiştirdiğini belirtir. Bu parametre, $A-C$ ve $B-C$ atomları arasındaki kimyasal etkileşime bağlıdır. Kayma parametresi μ , şu şekilde hesaplanır; VI atomlarının I ve III atomlarına göre pozisyonunu belirten parametre σ olmak üzere;

$$\sigma = 0.5 - 0.25 \left(\frac{c^2}{2a^2} - 1 \right)^{1/2} \quad (1.1)$$

$$R_{I-VI} = 0.125a \left(64\sigma^2 + 4 + \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (1.2)$$

$$R_{III-VI} = 0.125a \left(64(0.5 - \sigma)^2 + 4 + \left(\frac{c}{a} \right)^2 \right)^{1/2} \quad (1.3)$$

Burada R_{I-VI} ve R_{III-VI} , sırasıyla $A-C$ ve $B-C$ atomları arasındaki bağ uzunluklarıdır. Bu ifadeler kullanılarak, anyon kayma parametresi μ , şu formülle hesaplanabilir;

$$\mu = \frac{1}{4} + \left(\frac{R_{I-VI}^2 - R_{III-VI}^2}{a^2} \right) \quad (1.4)$$

Bu parametreler, kalkopirit materyallerin yapısal ve elektriksel özelliklerini belirlemede anahtar rol oynamaktadır.

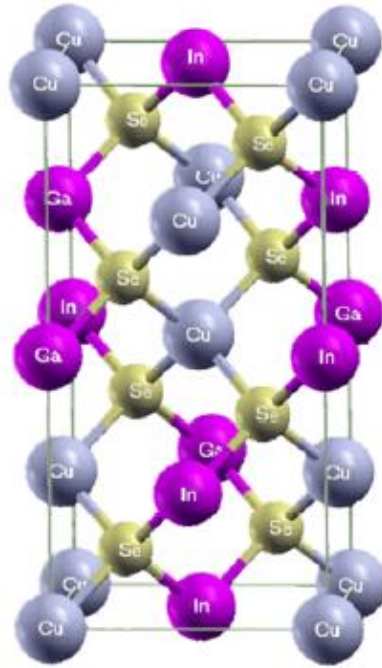
Kalkopirit yapısına sahip, bilinen bazı materyallerin yapısal ve elektriksel özellikleri Çizelge 1.1 de verilmiştir [7].

Çizelge 1. 1 : Bazı üçlü bileşiklerin (ternary) literatürde bildirilmiş bazı optiksel ve yapısal parametreleri.

Üçlü faz	a (Å)	c/a	μ	E_g (eV)	Referans
CuAlTe ₂	5.964	1.975	0.250	2.06	8
CuGaSe ₂	5.596	1.966	0.243	1.68	9
CuInSe ₂	5.782	2.009	0.235	1.04	10
AgGaSe ₂	5.985	1.793	0.278	1.83	10
AgInSe ₂	6.090	1.916	0.250	1.24	8
AgGaTe ₂	6.283	1.897	0.260	1.20	8

1.1.2 CIGS materyallerinin özellikleri

Bu çalışma kapsamında üretilen CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ materyali, yukarıda detaylı olarak tanımlanan *I-III-VI₂* bileşik ailesinin fotovoltaik uygulamalar için en önemli üyesini oluşturmaktadır [11]. CIGS'in sahip olduğu kristal yapı Şekil 1.2'de gösterilmiştir [11].



Şekil 1. 2 : CIGS kristal yapısı.

Şekil 1.2’de de gösterildiği gibi, atomlar tetrahedral olarak bağlıdır. Se atomlarının In/Ga atomlarına iki, Cu atomlarına iki bağı vardır. Her bir Cu ve In/Ga atomları da Se atomuna dört bağla bağlanır.

Direk geçişli bant aralığına (direct-band gap) sahip olan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ materyallerin enerji bant değerleri ($x=0$ için CIS) 1.04eV ve ($x=1$ için CGS) 1.68eV arasında değişmektedir [12]. Soğurma katsayısı ise çok yüksek olup yaklaşık 10^5 cm^{-1} civarındadır [13]. Bu yüzden, güneş pili yapımında soğurucu katman olarak kullanılması çok uygundur.

CIGS materyaller, güneş pili yapımı için uygun özellikler gösterir. Yüksek soğurma katsayısına sahip olması ve enerji bant aralığının güneş spektrumuna uyması, güneş pili yapımında soğurucu katman olarak kullanılmalara olanak sağlamıştır.

Bir çok kaplama tekniğiyle üretilebilen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmler, ucuz camlar ya da esnek tabanlar üzerine, çeşitli kaplama teknikleri kullanılarak kolayca kaplanabilmektedir.

1.2 Önceki Çalışmalar

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemek için şu ana kadar çeşitli çalışmalar yapılmıştır.

M. Venkatachalam et al. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin yapısal özelliklerinin tavlama işlemiyle birlikte nasıl değiştiğini 2008 yılında incelemiştir [14]. Bu çalışmada filmlerin üretimi için elektron demeti yöntemi kullanılmış ve $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x=0.15$, 0.20 ve 0.25 için) filmlerinin özellikleri araştırılmıştır. Filmlerin XRD analizlerine bakıldığında, oda sıcaklığında üretilen filmlerin amorf yapıda olduğu görülmüştür. Filmler 200°C ’de tavlendiğinde filmler üzerinde küçük şiddeli piklerin oluştuğu görülmüş, 400°C ’de tavlanan filmlerde ise bu piklerin 200°C ’de tavllanmış filmlere göre daha şiddetli oldukları görülmüş, böylece artan sıcaklığın filmdeki bozuklukları azaltarak kristalin yapıyı arttırdığı anlaşılmıştır.

Tokio Nakata et al. CIGS ince filmlerin soğurucu katman olarak kullanıldığı güneş pilleri üzerinde bir çalışma yapmıştır [15]. Bu çalışmada CIGS ince filmler lazer-destekli MBE ve üçlü-aşama (three stage) yöntemleriyle üretilmiş ve filmlerin karşılaştırılması yapılmıştır. Filmlerin yapısal analizlerinde (1 1 2) yöneliminde olan pikler, lazer-destekli MBE yöntemiyle kaplanan filmlerde daha baskın olarak ortaya

çıkması, bunun sebebi olarak ise lazer ışık şiddetinin, atomların ya da moleküllerin yüzey göçünü artırdığı, daha yüksek kinetik enerjiye sahip olan atom ya da moleküllerin daha stabil bir örgü (lattice) düzlemi oluşturabileceğinden kaynaklandığı tahmin edilmiştir. Her iki yöntemde de Ga oranı arttıkça (2 2 0/2 0 4) düzlemine ait piklerin şiddetlendiği görülmüştür. Bunun da Ga atomlarının yüzey göçünün veya film içerisindeki difüzyonunun durmasından kaynaklandığı varsayılmıştır. Çalışmada, lazer-destekli üretimin CIGS filmlerin kristalin yapısını iyileştirdiği ve hücre (cell) performansını artırdığı görülmüştür.

Zhou Yu et al. RF sızratma yöntemiyle üretilen CIGS ince filmlerin elektriksel, yapısal ve optiksel özelliklerini altta sıcaklığının nasıl değiştirdiğini incelemiştir [16]. 150°C, 350°C ve 550°C sıcaklığındaki alttaşlar üzerine kaplanmış ve tüm sıcaklıklarda baskın pikin (1 1 2) yöneliminde $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ fazına ait olduğu belirlenmiştir. 500°C'deki alttaş üzerine kaplanan filmde bu yönelimin daha baskın olarak ortaya çıktığı görülmüş, bunun sebebi olarak ise verilen ısısal enerjinin tanecik boyutlarını artırdığı tahmin edilmiştir. SEM görüntüleri de alttaş sıcaklığı arttıkça tanecik boyutlarının artırdığını göstermiştir. Filmlerin enerji bant değerleri 150°C, 350°C ve 500°C'deki alttaşlara kaplanan filmler için sırasıyla 0.99, 1.02 ve 1.27 eV olarak belirlenmiştir. Filmlerin beklenen değerden düşük bir bant aralığına sahip olması, üretilen filmlerin istenen stokiyostride olmaması, metal-zengini ve Se-fakiri bir yapıda olmasına bağlanmıştır. Filmlerin sıcaklığa bağlı iletkenlik ölçümleri gerçekleştirilmiş ve tüm sıcaklıklardaki filmler için sıcaklık arttıkça iletkenliğin de arttığı görülmüştür.

M. G. Faraj et al. solüsyon bazlı olarak ürettiği $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ($x=0.3-0.6$) ince filmlerde Ga konsantrasyonunun filmin elektriksel ve yapısal özelliklerini nasıl değiştirdiğini incelemiştir [17]. Filmlerin XRD analizlerinde $x=3$ için öncelikli piklerin (2 0 4/2 2 0) ve (0 0 8/4 0 0) yöneliminde $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ fazına ait olduğu, $x=4-6$ aralığında ise baskın piklerin (2 0 4/2 2 0) ve (0 0 8/4 0 0) yöneliminde $\text{CuIn}_{0.6}\text{Ga}_{0.4}\text{Se}_2$ ve $\text{CuIn}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_2$ fazlarına ait olduğu görülmüştür. Filmlerde (1 1 2) yönelimindeki piklerin ise kullanılan PET alttaşın aynı 2θ açısında verdiği pikle birleştiği düşünülmüştür. Üretilen filmlerin öz direnç değerleri $x=0.3$ için 1.004, $x=0.4$ için 1.468, $x=5$ için 5.913, $x=6$ için 7.178 $\Omega\cdot\text{cm}$ olarak bulunmuştur.

Congkang Xu et al. üçlü aşama (three stage) yöntemiyle CIGS ince filmleri güneş pili yapımında soğurucu katman olarak üretmiştir [18]. Filmlerde kompozisyonel olarak

Cu/(In+Ga) oranının 0.8-0.9 ve Ga/(In+Ga) oranının 0.2-0.3 aralığında elde edilmesi amaçlanmıştır. Üretilen filmlerin öz direnç değerleri $17.2 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak hesaplanmıştır. S. Agilan et al. sıcak duvar-biriktirme (hot wall-deposition) yöntemiyle üretilen CuInSe_2 ($x=0$) ince filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini incelemiştir [19]. Bu yöntemde CIS külçe materyali sıcak bir tüp içerisine koyulmuş ve tüp ısıtılarak materyalin buharlaşarak alttaş üzerine birikmesi sağlanmıştır. Farklı alttaş sıcaklıklarında yapılan üretimlerde, alttaş sıcaklığı arttıkça CIS fazına ait olan (112) yönelimindeki pik şiddetinin arttığı görülmüştür. Filmlerin SEM görüntüleri oda sıcaklığında ve 673 K olan alttaşlar üzerine kaplanmış filmlerden alınmış ve filmdeki tanecik boyutları oda sıcaklığındaki alttaş için 95 nm olarak hesaplanırken, 673 K'de bulunan alttaş üzerindeki filmde 350 nm olarak hesaplanmıştır. Alttaş sıcaklığının tanecik boyutlarını artırdığı görülmüştür. Filmlerin enerji bant aralık değerleri farklı sıcaklıklardaki alttaşlar üzerine biriktirilen CIS filmler için, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği elde edilip eğrinin lineer bölgesinin $h\nu$ eksenini kestiği nokta tespit edilerek bulunmuş ve bu değerlerin farklı alttaş sıcaklıklarına göre 0.85 ve 1.04 eV arasında değiştiği tespit edilmiştir.

1.3 Mevcut Çalışma

Bu çalışmada, farklı İndiyum ve Galyum konsantrasyonlarının $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri üzerindeki etkisi belirli sıcaklıklarda tavlama işlemi uygulanarak incelenmiştir.

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ filmleri için $x=0.5$ ve $x=1$ değerleri saptanarak sırasıyla $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ve $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmleri üretildi. $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerinin üretiminde daha önceden kullanılmayan tek kaynaktan ısısal buharlaştırma yöntemi ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ materyali için elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanılmıştır.

Önceden 3-bölgeli Bridgman sistemi kullanılarak çoklu-kristali elde edilen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ toz haline getirilerek mikroskop camlarının üzerine ısısal buharlaştırma ve elektron-demeti (e-beam) yöntemleriyle kaplanarak optiksel, yapısal ve elektriksel özellikleri tavlama işlemi uygulanarak incelendi.

Beş ana bölümden oluşan bu tezde, ikinci bölümde ince film kaplama, kristal büyütme ve karakterizasyon teknikleriyle ilgili teorik bilgi verilmekte, üçüncü bölümde deneysel çalışmanın yapıldığı sistemler ve uygulanan parametreler anlatılmakta,

dördüncü bölümde elde edilen veriler ve grafikler sunularak, elde edilen sonuçlar tartışılmakta, beşinci bölümde ise genel olarak elde edilen veriler ve yapılan çalışmalar değerlendirilerek sonuca bağlanmaktadır.

2. TEORİK İNCELEME

2.1 İnce Film Kaplama Teknikleri

İnce film teknolojisi, mikro-elektronik, opto-elektronik ve telekominikasyon gibi birçok endüstri alanının gelişmesinde son derece önemli bir yere sahiptir [20]. Günümüzde ince filmlerin önemi ve kullanım alanları hızlanarak artmakta olup, birçok opto-elektronik aygıtın üretilmesinde temel bileşenlerler olarak kullanılmaktadır.

İnce film, büyütülme tekniği ve süresine bağlı olarak kalınlığı birkaç angströmden (Angstrom) bir kaç mikrometreye kadar değişebilen iki-boyutlu katmanlar olarak tanımlanmaktadır. Filmlerin özellikleri, büyütüldükleri hacimsel (bulk) materyalden çok farklı özellikler sergileyebilir. Filmin gösterdiği özellikler, büyütülme tekniğine ve şartlarına bağlı olarak farklılıklar gösterebilir.

İnce film katmanının büyütülmesi genel olarak;

1. Üzerine kaplama yapılacak olan alltaşın (substrate) hazırlanması
2. Kaplanacak materyalin kaynaktan ayrıştırılarak üzerine kaplanacak olan alltaşa taşınması
3. Alltaşa taşınan materyalin fiziksel olarak doğrudan ya da kimyasal reaksiyon bazlı bir işlemle alltaş üzerinde biriktirilmesi

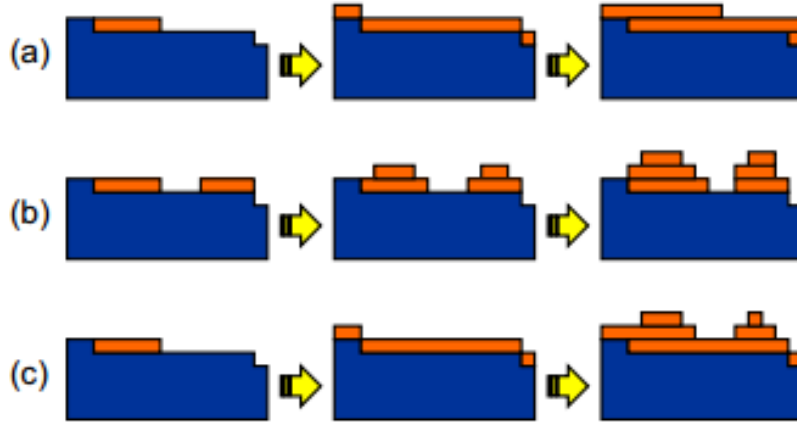
olarak sıralanabilir.

Tabanlı olarak ince film büyütme mekanizmaları olan bu aşamalar birkaç modelle tanımlanabilir. Bunlardan birkaçı Şekil 2.1’de gösterilmiştir; Weber (adacık büyütme) [21], Frank-Van der Merwe (tabaka büyütme) [22] ve Stranski-Krostanov (tabaka+adacık büyütme) [23].

Oluşturulan filmin kalitesi ve özelliklerini, kullanılan yöntem kadar, kaplama sırasında kullanılan büyütme parametreleri de etkiler. Dolayısıyla

- Alltaş sıcaklığı ve cinsi,

- Kaynak ve alttaş mesafesi
- Kullanılan materyallerin kirlilik derecesi (impurity level)
- Vakum mertebesi



Şekil 2. 1 : İnce film büyütme modelleri: (a) Frank-Van der Merwe (tabaka), (b) Weber (adacık), (c) Stranski- Krostanov (tabaka+adacık) [24].

gibi parametreler kaplanacak filmlerin yapısal, elektriksel ve optiksel özelliklerini belirlemede son derece önemli bir etkisi mevcuttur.

İnce film kaplama teknikleri;

- Katı fazdan büyütme
- Sıvı fazdan büyütme
- Gaz fazından büyütme

olarak üç ana gruba ayrılabilir. Çalışmalarımız sırasında kullandığımız elektron-demeti (e-beam) ve ısısal buharlaştırma (thermal evaporation) kaplama yöntemleri fiziksel buharlaştırma kaplama (Physical vapor deposition, PVD) kategorisinde tanımlanır. Ayrıca sıklıkla kullanılan bazı kimyasal buharlaştırma ile kaplama (Chemical vapor deposition, CVD) yöntemleri de mevcuttur.

CVD yöntemi, gaz halinde bulunan kimyasalların alttaş üzerinde reaksiyona girerek film oluşturulması esasına dayanır. Vakum çemberinin içerisine öncül (pre-cursors) gaz ya da gazlar gönderilir. Isıtılan alttaşlarla temas eden bu gazlar, alttaş üzerinde

reaksiyona girmesiyle alttaş üzerinde film birikimi sağlanır [25]. Reaksiyon sonucu oluşan yan (by-product) gazlar ise çemberde bulunan egzoz sistemiyle dışarı atılır.

Sistemde genel olarak kaynaklar (buharlaştırılan materyal), gazları dağıtın ya da karıştıran bir taşıyıcı gaz, ısıtılan bir alttaş, reaksiyon çemberi ve sistemi nötralize etmek için egzoz sistemi bulunur.

Geniş alanlara kaplama olanağı sunan ve uygulama alanları oldukça geniş olan bu yöntem, seçilen öncül gazlar, reaktör veya yapılan uygulamaya göre çeşitli isimlerle adlandırılabilir [20]:

- Metal-Organik Kimyasal Buhar Biriktirme (MOCVD)
- Plazma-Artırmalı Kimyasal Buhar Biriktirme (PECVD)
- Düşük Basınçlı Kimyasal Buhar Biriktirme (LPCVD)
- Atmosfer Basınçlı Kimyasal Buhar Biriktirme (APCVD)

Bahsedilen bu yöntemlerin çoğu tek-düze (uniform), tekrarlanabilir (repeatable), düzgün filmlerin eldesi ve kolayca katkılanmayı sağlaması gibi avantajları olsa da, yüksek sıcaklıklara (>500 C) ihtiyaç duyulması, kullanılan gazların toksik, yanıcı ve zarar verici özellikte olması gibi bir çok dezavantajları da söz konusudur [26].

Fiziksel buhar biriktirme yöntemi (PVD), genel olarak bir vakum çemberi içerisinde kaynak materyalin buharlaştırılması esasına dayanır. Kaynak materyalden koparılan atomlar ya da iyonlar, bir vakum ortamıyla alttaş üzerine gönderilir ve taneciklerin alttaş yüzeyine tutunmasıyla film oluşumu gerçekleşir. Kaynak materyal ve alttaş kullanım seçeneklerinin fazla olması, filmin alttaş üzerine iyi yapışması, kaplama parametreleri değiştirilerek filmin yapısında kolaylıkla değişiklik yapılabilmesi gibi avantajları olan bu yöntemin, düşük kaplama oranları, düşük film kalınlığı ve yüksek kirlilik ihtiva etmesi gibi dezavantajları da söz konusudur.

Kullanılan kaynak materyalin alttaş üzerine gönderilmek üzere buharlaştırılmasında çok çeşitli işlemler kullanılabilir. Kullanılan bu işlemlere göre fiziksel buhar biriktirme yöntemi bazı alt başlıklara ayrılabilir.

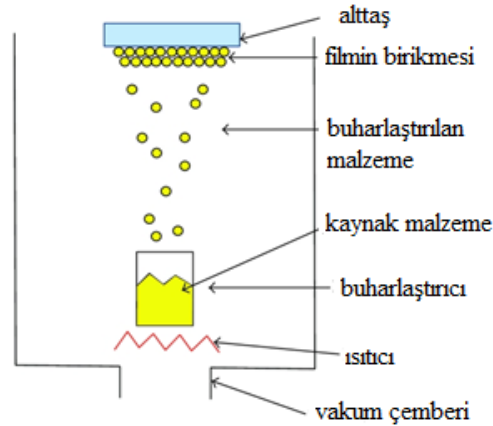
Fiziksel buhar biriktirme yöntemi şu alt başlıklar altında toplanabilir [20]:

- Buharlaştırma (evaporation)
 - Isısal buharlaştırma (thermal evaporation)

- Elektron demeti ile buharlaştırma (electron-beam deposition)
- Sıçratma (sputtering)
 - Direkt akım sıçratma (DC sputtering)
 - Direkt akım magnetron sıçratma (DC magnetron sputtering)
 - Radyo frekansında sıçratma (Radio-frequency (RF) sputtering)

Isısal buharlaştırma işleminde sistem bir vakum ortamı, buharlaştırılacak olan kaynak materyal ve üzerine biriktirilecek olan alttaş materyalden oluşur. Kaynak materyal, etrafına teller sarılı olan potaların içerisine yerleştirilir. Teller içerisinden geçirilen akım ile ısıtılarak kaynak materyalin buharlaştırılması sağlanır. Buhar hale gelen taneciklerin alttaş üzerine vakum ortamında saçılmaya (scattering) ya da reaksiyona girmeden ulaşmaları sağlanır. Potaya göre daha soğuk olan alttaşa ulaşan tanecikler burada yoğunlaşarak film yapısını oluştururlar.

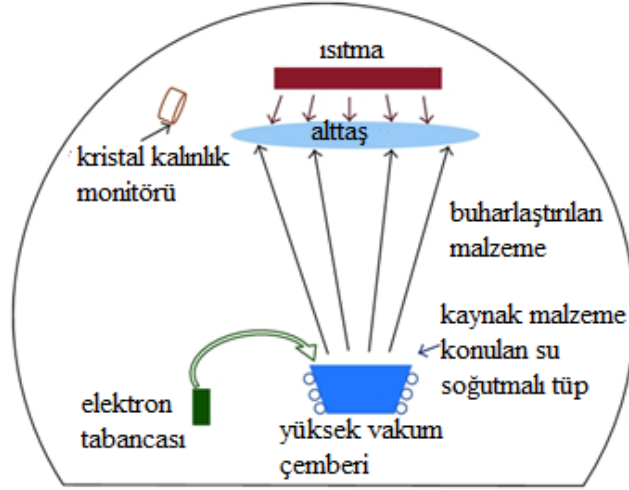
Isısal buharlaştırma işlemi şematik olarak Şekil 2.2’de gösterilmektedir.



Şekil 2. 2 : Isısal buharlaştırma işleminin şematik gösterimi [27].

Bu yöntemin basit ve ucuz olması gibi avantajlarının yanında, bazı dezavantajları da mevcuttur. Bunlardan bazıları; çok yüksek erime sıcaklığına sahip kaynak materyallerin ısıtılması sırasında potanın erime veya pota materyaliyle etkileşime girilme olasılığı ve kaplama oranının kontrolünün zor olmasıdır [20].

Sıklıkla kullanılan diğere bir buharlaştırma işlemi olan elektron demeti (e-beam) ile buharlaştırma yonteminde ise sistem genel olarak Şekil 2.3 te de gosterildiği gibi bir vakum ortamı, kaynağın içerisine koyulduğu pota ve bir elektron tabancasından oluşur [28].



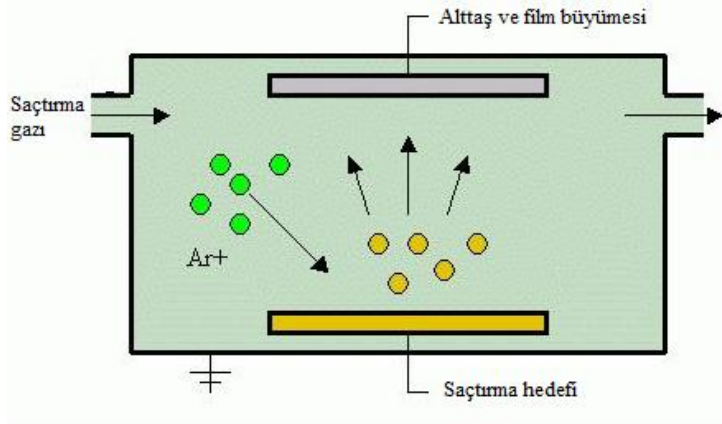
Şekil 2. 3 : Elektron demeti ile buharlaştırma işleminin Şematik gosterimi.

Elektron tabancasının içerisindeki flaman dan akım geçirilerek ısınması sağlanır ve yeterince ısınan flaman elektron yaymaya başlar. Yayılan bu elektronlar manyetik bir alan yardımıyla pota içerisindeki materyale doğru yonlendirilir. Yüksek enerjili elektron bombardımanına maruz kalan kaynak materyal ısınarak buharlaşır ve alttaş üzerine taşınmasıyla film oluşumu başlar.

Bu yontemin en bũyũk avantajlarından biri yüksek erime sıcaklığına sahip kaynak materyallerin buharlaştırılmasına imkan vermesidir. Genel olarak 4000 °C'ye kadar erime sıcaklığı olan materyaller buharlaştırılabilir [29]. Kaplama oranlarını hassas bir Şekilde kontrol imkanı vermesi en bũyũk avantajları arasında gsterilmektedir. Fakat kaplama için yüksek gũç sarfiyatı gereksinimi ve yaydığı X-ışınları gibi bazı hususlar bu yontemin dezavantajları arasındadır.

Sıçratma tekniğiyle fiziksel buhar biriktirme yontemleri ise kaynak materyalin yüksek enerjili atom ya da iyonlarla bombardıman edilerek, kaynak materyalden tanecik kopartılması ve alttaş üzerine biriktirilmesi esasına dayanır.

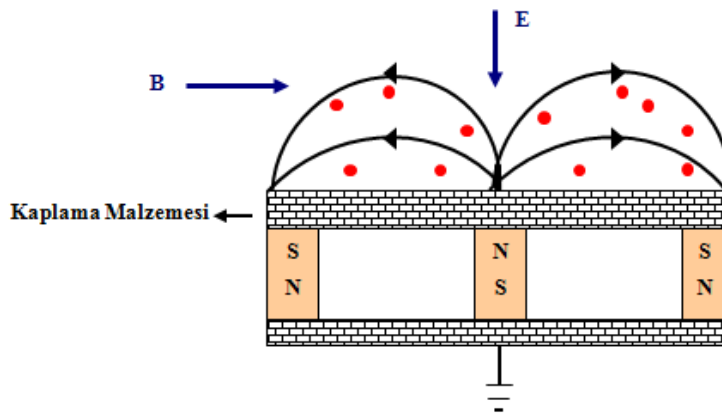
Şekil 2.4 te gösterilen direk akım (DC) sıçırma işleminde, kaynak materyal katota, alttaş ise anoda yerleştirilir. Vakum ortamında ise iyonize edilmiş bir asal gaz (örneğin argon) iyonları bulunur. Elektrotlar arasına gerilim verildiğinde argon iyonları kaynağı bombardıman eder. Yüklü parçacıklar hedef materyale çarptığında, yüzeyden nötr atomlar, az sayıda yüklü atomlar ve serbest elektronlar saçılır. Saçılan nötr atomların alttaş üzerinde toplanmasıyla film oluşumu sağlanır.



Şekil 2. 4 : Direkt akım (DC) sıçırma işlemi şematik gösterimi [30].

DC magnetron sıçırma işleminde ise kaynak materyal mıknatıslardan oluşan tutucunun üzerine yerleştirilir. Böylece manyetik bir alan oluşturulur. Katot üzerinde bulunan kaynak materyalinin önünde oluşan plazma ortamı, uygulanan paralel manyetik alanla yoğunluğunu artırarak sıçırma oranı artırılır [31].

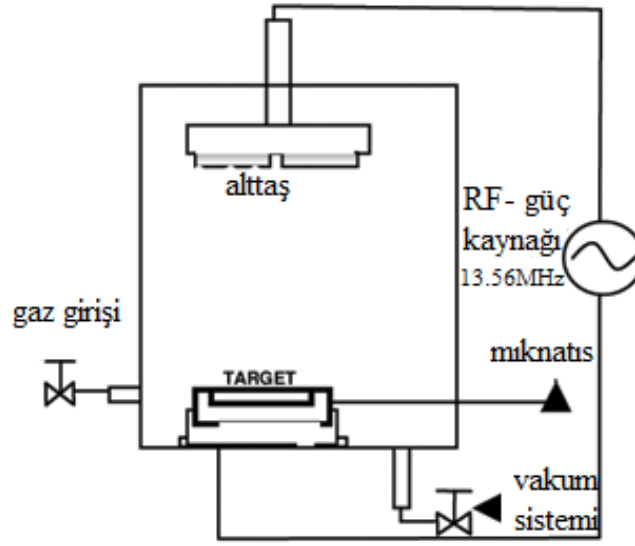
DC magnetron sıçırma sistemi şematik olarak Şekil 2.5'te gösterilmiştir.



Şekil 2. 5 : DC magnetron sıçırma işlemi şematik gösterimi [32].

Radyo frekansında (RF) sıçratma işleminde ise sistem, vakum ortamı, kaynak materyal, alttaş ve RF güç kaynağından oluşur. Sisteme Argon gibi asal bir gaz verilir. RF güç kaynağı açıldığında plazma ortamına radyo dalgaları göndererek gazı iyonize eder. İyonlar hedefle bombardıman edildiğinde kaynaktan kopan atomlar alttaş üzerinde birikerek ince film oluşumunu sağlarlar [33].

RF sıçratma işleminin şematik gösterimi Şekil 2.6'da verilmiştir.



Şekil 2. 6 : RF sıçratma işlemi şematik gösterimi [34].

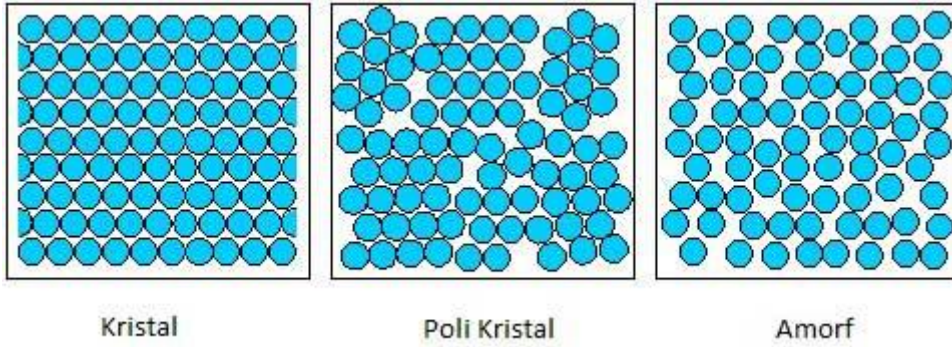
2.2 Kristal Büyütme Teknikleri

Materyaller içerdikleri düzenli bölgelerin büyüklüğü ile karakterize edilirler. Şekil 2.7'de gösterildiği gibi katılar kristal, polikristal (çoklu-kristal) ve amorf olmak üzere üç farklı yapıda bulunabilirler.

Kristal yapılarda atom ya da moleküller düzenli ve periyodik iken amorf yapılarda herhangi bir diziliş düzeni söz konusu değildir. Polikristal yapılar ise çeşitli boyutta ve dizilişte kısa erimli düzenli bölgeler içerirler.

Yarı iletkenlerin günümüzdeki teknolojik önemi dikkate alındığında, yarıiletkenler üzerinde yapılan araştırmaların ilk basamağını istenilen bileşiğe ait tek kristallerin

sentezlenip büyütülmesi oluşturur. Kristal büyütme olarak adlandırılan bu işlem, yüksek saflıkta tek kristalin büyütülmesini amaçlar.



Şekil 2. 7 : Atomların dizilişine göre katı çeşitleri [35].

Kristal büyütme işlemi genel olarak iki ana sınıfta toplanabilir;

1. İnce tabaka (epitaksiyel) büyütme
2. Külçe (bulk) kristal büyütme

Birçok elektronik elemanlarda kullanılan materyaller, külçe kristallerden üretilirler.

Külçe tek kristallerin kristalizasyonu 3 şekilde gerçekleştirilir. Bunlar katıdan katıya, sıvıdan katıya ve gazdan katıya geçişlerdir. Sıvıdan katıya geçişler ise, eriyikten ve çözeltiden katıya geçiş olarak ikiye ayrılır.

Katıdan katıya büyütme: Bu işlem katı fazdan katı faza geçişi içerir.

Çözeltiden katıya geçiş: Çözünürlüğü yüksek olan materyallerin sulu çözeltilerden katılaşma işlemi yapılır.

Eriyikten katıya büyütme: Sıvı fazdan katı faza geçici içerir. Tek kristallerin üretiminde kullanılan oldukça yaygın bir yöntemdir. Sıvı fazdan katı faza geçişi içeren birçok yöntem vardır. Bu yöntemde kristaller, sıcaklığı erime noktasının altına düşürülen bir eriyikten oluşturulurlar.

Gazdan katıya geçiş: Gaz fazından katı faza geçişi içerir. Bu işlem sıvı fazdan geçmeden, direk olarak süblimleşmeyle oluşur. Gaz fazı reaksiyonlarında buhar, büyüyen alanda taşınır ve yüzeydeki gazlar arasındaki kimyasal reaksiyonlardan dolayı bir çökelti ürünü olarak büyür.

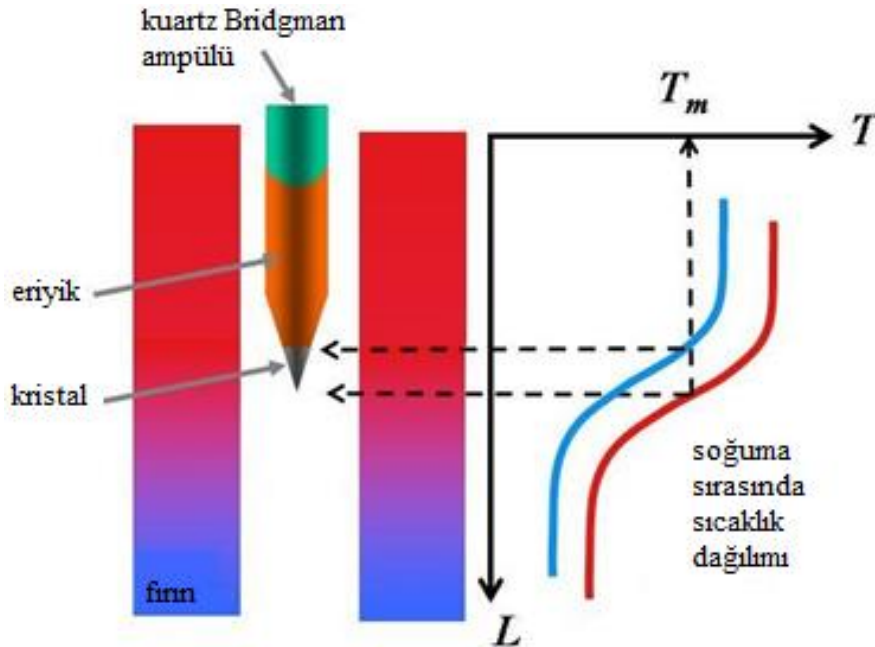
Eriyikten kristalleştirme en çok kullanılan yöntemdir [36]. Bu metotla metallerin, organik maddelerin, bileşiklerin ve yüksek erime noktalı materyallerin geniş boyutlu kristalleri büyütülebilir. Eriyikten kristal büyütme metotları aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir [37].

- Bridgman-Stockbarger Metodu
- Czochralski Metodu
- Yüzer bölge metodu
- Lely metodu

2.2.1 Bridgman-Stockbarger metodu

Bu metotta, tüm ısıtma ve soğutma işlemleri esnasında materyal yüksek sıcaklığa dayanıklı bir tüp (crucible) içerisinde tutulur. Materyal ampül içerisine yerleştirilir. Ampül, fırının sıcak eriyik bölgesindedir. Ampülün alt ucunda soğuma başladığı zaman sıcaklık, erime sıcaklıklarının altına düştüğünde kristalleşme başlar. Bridgman-Stockbarger sistemi Şekil 2.8’de gösterilmiştir.

Bu yöntemde kristalin şeklini içerisinde bulunduğu tüp (crucible) belirler [38]. Bridgman-Stockbarger tekniğinin temel avantajı; kristaller potanın şeklini alacağı için, istenilen ölçülerde silindirik külçelerin büyütülebilmesidir.



Şekil 2. 8 : Bridgman-Stockbarger Yöntemi [39].

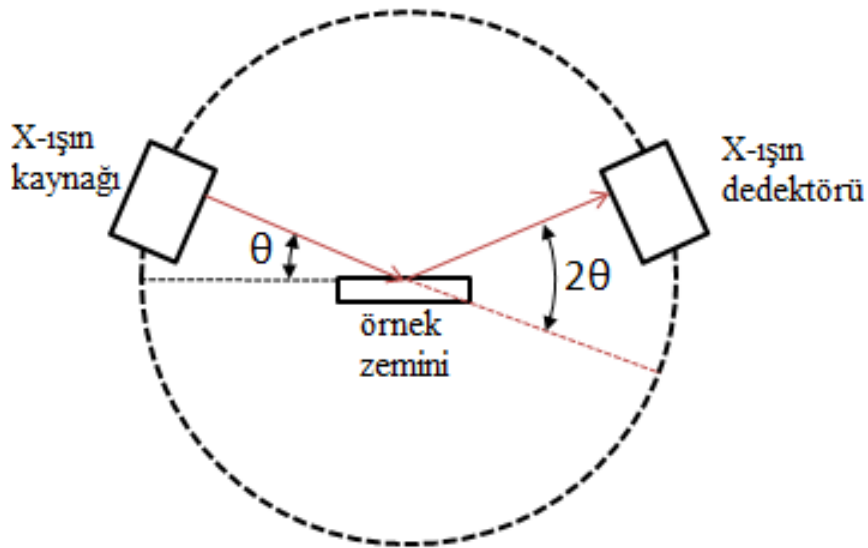
2.3 Materyal Karakterizasyon Teknikleri

2.3.1 Yapısal analiz yöntemleri

Yapısal analiz yöntemleri ile bir materyalin kristal, polikristal ya da amorf olup olmadığı, materyalin içerisinde bulunan fazlar, tanecik (grain) boyutları gibi önemli bilgiler elde edilebilir. Yapısal analiz yöntemleri içerisinde XRD, nötron difraksiyon analizi, Raman spektroskopisi gibi yöntemler bulunur. Bu çalışmada yapısal analiz için X ışınları kırınımı (XRD) yöntemi kullanılmıştır.

2.3.1.1 X-ışınları kırınımı yöntemi

Sıklıkla kullanılan XRD (X-ray Diffraction) yapı analizi yönteminde, materyal X ışınları ile bombardıman edilir ve saçılan X ışınları dedektörle toplanarak saçılan X ışınlarının şiddetleri ile saçılma açısı grafiği oluşturularak kaydedilir. XRD sistemi Şekil 2.9’da gösterilmiştir.

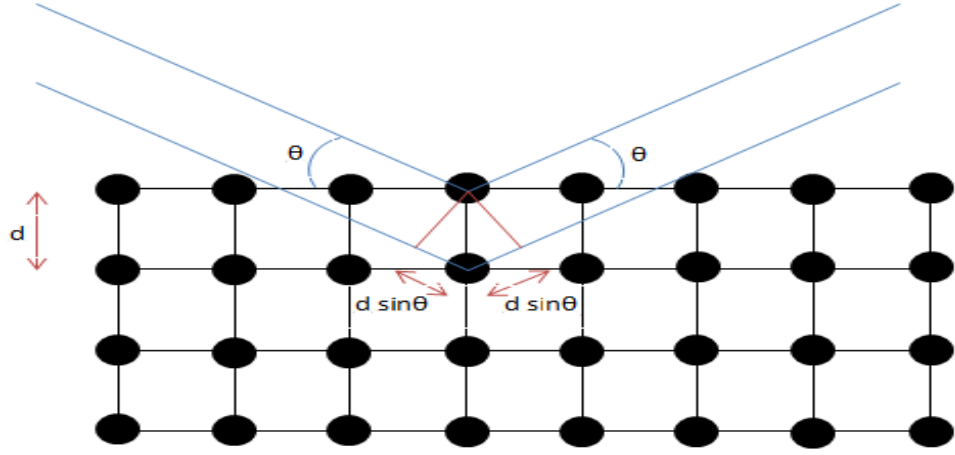


Şekil 2.9 : XRD sistemi şematik gösterimi [40].

XRD yöneminde, saçılan ışınlar denklem 2.1’de gösterilen Bragg yasasına uygun olarak saçılırlar [41];

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (2.1)$$

Burada n kırınımına uğrayan dalganın mertebesi, λ dalga boyu, d düzlemler arası mesafe, ve θ Bragg açısını ifade eder. Bragg yasasına göre, gelen demet, yansıtıcı düzlemin normaline ve difraksiyon demeti aynı düzlemedir. Difraksiyon demeti ile geçirilen demet arasındaki açı daima 2θ 'dir [42].



Şekil 2. 10 : Bragg yasası şematik gösterimi [43].

Kristal haldeki bir materyalde kırınım farklı düzlemlerden (hkl) oluşur. Burada h , k ve l miller indisleri olarak tanımlanır. Belirtilen bu indislere bağlı olarak düzlemler arasındaki mesafe (d) her bir kristal sistemi için ayrı ayrı formülize edilebilir. Örneğin, kübik bir kristalde d parametresi,

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2.2)$$

olarak verilir[42]. Tetragonal bir sistemde ise;

$$d = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2 \left(\frac{a^2}{c^2}\right)}} \quad (2.3)$$

olarak verilir[42]. Burada a ve c örgü (lattice) sabitleridir. Elde edilen kırınım desenindeki piklerin (peaks) bulunduğu açılar, şiddetleri ve genişliklerinden

materyal ile ilgili çok önemli bilgiler elde edilebilir. Piklerin bulunduğu 2θ açıları ve d değerleri JCPDS (joint committee on powder diffraction standards) kartlarıyla karşılaştırılarak, piklerin hangi fazlara ait olduğu bulunabilir [20]. Ayrıca maksimum genişliğin yarıya indiği eğrinin genişliği (Full-Width-at Half-Maximum, (FWHM)) kullanılarak kristaldeki tanecik boyutları (crystal grains) denklem 2.4'te gösterilen Scherrer bağıntısı ile hesaplanabilir [42].

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (2.4)$$

Burada d tanecik boyutunu, λ ışının dalga boyunu, B yarı genişliği, θ_B kırınım açısını ifade eder.

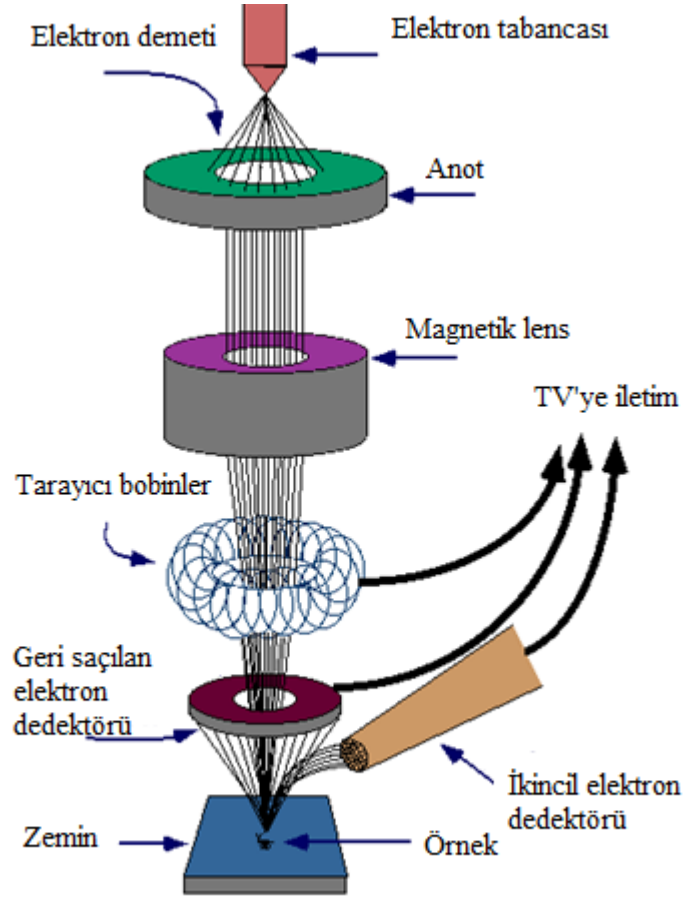
2.3.2 Mikroskopik teknikler

Mikroskopik karakterizasyon teknikleriyle materyal hakkında çok değerli bilgiler edinilebilir. Optiksel mikroskopi, elektron mikroskobu ve taramalı probe mikroskobu mikroskopik teknikler arasında bulunmaktadır. En çok kullanılan mikroskopik teknikler, taramalı elektron mikroskobisi (Scanning electron microscopy, SEM) ve tünellemeli elektron mikroskobisidir (Transmission electron microscopy, TEM).

2.3.2.1 Taramalı elektron mikroskobisi (SEM)

Taramalı elektron mikroskobisi, materyallerin morfolojik özelliklerini yüksek çözünürlükte belirlemek için kullanılan bir ölçüm sistemidir. Materyalin yüzeyi yüksek enerjili elektronlar tarafından tarandığında, elektron ve materyal arasında bir çok etkileşme gerçekleşir. Materyal elektron çarptığında, elektronların bazıları geri saçılabilir, auger elektronları, X ışınları veya ikincil elektronlar ortaya çıkabilir ya da materyal çok ince ise gelen elektron materyal içerisinden geçebilir [44]. Tüm bu etkileşimler materyal hakkında önemli bilgiler taşır. Taramalı elektron mikroskopi tekniğinde, yüksek enerjili elektronlar film yüzeyini tararlar. Çıkan ikincil elektronlar ve geri saçılan elektronlar algılanarak bir katot ışın tüpü üzerine düşürülür. Materyalin çeşitli bölgelerindeki farklı yayınımlardan kontrast oluşur.

SEM cihazı Şekil 2.11'de de gösterildiği gibi genel olarak kapalı bir çember içerisinde bir elektron tabancası, çeşitli sensörler ve bunları ekrana iletecek bir elektronik sistemden oluşur.



Şekil 2. 11 : SEM cihazı şematik gösterimi [45].

2.3.2.2 EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-rays)

Materyal yüksek enerjili elektronlarda bombardıman edildiğinde, materyal yüzeyinden bazı elektronlar kopar. Kopan bu elektronlar atom çekirdeğine yakın orbitallerden, kararlılığı korumak için üst seviyelerden bir elektronun oluşan boşluğa geçmesi gerekir. Üst seviyedeki bu elektronlar daha yüksek enerjiye sahip olduklarından, kopan elektronun yerine geçebilmek için enerjilerinin bir kısmını X ışını olarak yayarlar. Bu yöntemde, yayılan X ışınları bir dedektörle toplanır ve X ışınlarının şiddetlerinden, materyal içerisindeki elementler kalitatif olarak belirlenebilir. Ortaya çıkan bu X ışınlarının şiddeti ve dalgaboyu, atom için karakteristik bir özellik taşır ve alışverişte bulunulan orbitaller ilgili de bilgi verir [46]. Materyal yüzeyinin tamamının taranmasıyla, materyalin hangi elementlerden oluştuğu yüzdesel olarak belirlenebilir. Yalnızca istenilen elemente ait X ışınlarının seçilmesi

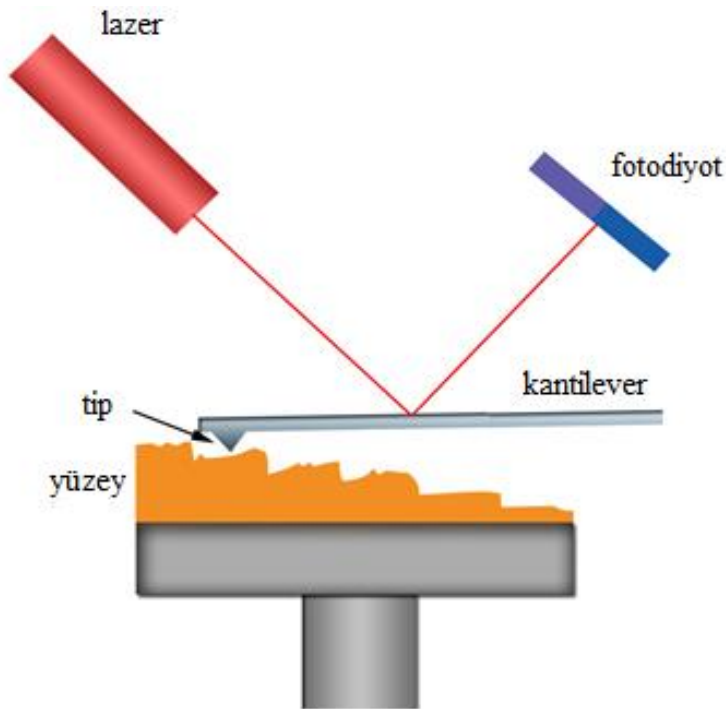
ve renklendirilmesiyle, elementlerin yüzey üzerindeki haritası (elemental mapping) oluşturulabilir.

2.3.2.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM)

Atomik kuvvet mikroskobu (atomic force microscopy, AFM), materyallerin yüzeyi ile ilgili topografik bilgi almak için kullanılan bir ölçüm tekniğidir. Tekniğin en önemli avantajlarından biri, yalnızca iletken materyallerde değil, aynı zamanda yalıtkan materyallerde de topografik görüntü alınabilmesidir.

Atomik kuvvet mikroskobu, kantilever ve kantileverin ucunda bulunan keskin bir tip içerir. Topografik görüntü almak için, tipin kullanılacağı mod ayarlanarak materyal üzerinde gezdirilir. Kantileverin hareketi, harekete duyarlı bir fotodedektör tarafından kaydedilerek bilgisayara aktarılır ve bilgisayardan ekran görüntüsü alınır. Cihazın şematik gösterimi Şekil 2.12’de verilmiştir.

AFM kantileverleri birkaç modda çalıştırılabilir [47]. Kontakt modda tip, materyal yüzeyine değerek tarama yapar ve kantileverin geri sapsından ya da tipi aynı pozisyonda tutmak için gerekli olan sinyalden yüzeyin topografik görüntüsü çıkartılır.



Şekil 2. 12 : AFM cihazı şematik gösterimi [48].

Kontakt olmayan modda ise tip, materyal yüzeyine değmez. Bunun yerine kantilever rezonans frekansında salınım yapar. Van der Waals çekici kuvvetlerinin rezonans frekansında yaptığı değişim kaydedilerek görüntü alınır.

Üçüncü mod olan tıklatma (tapping) modunda ise kantilever tutturulan piezoelektrik bir element tarafından kantilever, kontakt olmayan moda benzer şekilde rezonans frekansı civarında yukarı ve aşağı salınım yapar. Fakat bu modda, kontakt olmayan modun tersine, salınım genliği 10 nm'nin üzerindedir. Tip yüzeye yaklaştıkça çekici kuvvetler artar ve rezonans frekansının düşmesine sebep olurlar. Elektronik sistem, tipin yüksekliğini kontrol etmek için piezoelektrik elementi kullanır ve kantileverin tam bir salınım yapması için gerekli yükseklikte tutulmasını sağlar. Böylece tipin materyal üzerine dokunuşlarından AFM görüntüsü elde edilir.

2.3.3 Yüzey analiz teknikleri

Tüm katı materyaller çevreleriyle yüzeyleri aracılığıyla etkileşir. Bu etkileşimin doğasını, bileşiğin yüzeydeki fiziksel ve kimyasal özellikleri belirler. Yarı iletken materyallerin kullanımı için de yüzey analizini belirlemek, yarı iletken teknolojisinin gelişimi için büyük önem taşımaktadır. Birçok yüzey analiz metodu bulunmaktadır. Bunlardan bazıları, Auger elektron spektroskopisi (AES), X-ışını elektron spektroskopisi (XPS), ikincil iyon kütle spektrometresi (SIMS), Rutherford geri saçılma spektrometresi (RBS)'dir [49].

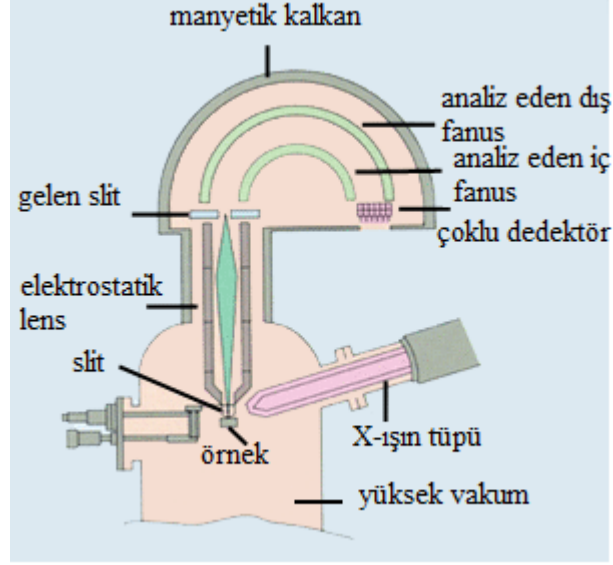
Bu yöntemler sayesinde, materyal yüzeyindeki ya da yüzeye yakın bölgelerdeki (~ 10 nm) element ya da bileşik kompozisyonları belirlenebilir, kimyasal bağlar saptanabilir.

Bu çalışmada kaplanan filmlerin yüzey özelliklerinin belirlenmesi için, XPS yöntemi kullanılmıştır.

2.3.3.1 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

X ışını fotoelektron spektroskopisi (XPS), materyal yüzeyinin X ışınlarıyla bombardıman edilerek çıkan karakteristik fotoelektronların algılanması ve enerji analizlerinin yapılması esasına dayanır. Yayılan bu fotoelektronlar, materyalin kimyasal bileşenlerine dair son derece önemli bilgiler içerir.

XPS sisteminin şematik gösterimi Şekil 2.13'te verilmiştir.



Şekil 2.13 : XPS sistemi şematik gösterimi [50].

Belirli bir elektronun belirli bir atoma bağlanma enerjisi Einstein fotoelektrik eşitliğiyle verilir [51];

$$E_b = hv - E_k - W \quad (2.5)$$

Burada E_b elektronun atoma bağlanma enerjisi, E_k fotoelektronun kinetik enerjisi, hv gelen X ışınındaki fotonun enerjisi, W ise spektrometre iş fonksiyonudur. Bu eşitlikle bağlanma enerjisi bilinen bir elektronun kinetik enerjisi hesaplanabilir ya da kinetik enerjisi bilinen bir elektronun bağlanma enerjisi bulunabilir. Bağlanma enerjileri, atomlar için karakteristiktir ve bu ölçümle bir materyalin hangi elementlerden ya da bileşiklerden oluştuğu saptanabilir.

XPS ile bağlanma enerjileri, katıların bant yapıları, materyalin yüzeyindeki ya da yüzeye yakın yerlerdeki elementler ve yüzde değerleri ve materyalde yer alan içerik elementlerin birbiriyle yapmış oldukları kimyasal bağlar yüksek bir hassasiyetle belirlenebilir.

Elektronun çevresiyle olan Coulomb etkileşimlerinden dolayı, bir elektronun bağlanma enerjisinde çevresinin etkisi büyüktür. Bu etkileşimler bağlanma enerjisinde kaymaya sebep olur. Bu kaymalardan atomun çevresindeki diğer atomlarla kurduğu kimyasal bağlar tayin edilebilir.

XPS spektrumunda fotoelektronlar, Spectroscopists notasyonu ya da X-ray notasyonlarıyla tanımlanırlar. Bu notasyonlar Çizelge 2.1 de verilmiştir [51].

Burada n kuantum numarasını, l orbitel açısal momentumu, s spin açısal momentumu ve j ise toplam açısal momentumu ifade eder. Orbitel açısal momentum l , Spectroscopists notasyonunda s, p, d, f yerine genellikle $0, 1, 2, 3, 4$ şeklinde ifade edilir.

Uyarılan atomun tekrar kararlı duruma geçmesi için, boşalan elektronun yerine üst seviyeden bir elektron, ikincil elektronlar (Auger) yayımlayarak geçer. Böylece atom kararlı hale gelir. Örneğin K kabuğundan boşalan elektronun yerine L kabuğundan bir elektron yine L kabuğunda ikincil elektron yayımlayarak geçiyorsa, XPS spektrumunda bu durum KLL olarak gözükür. Böylece XPS spektrumu, yalnızca elementler hakkında bilgi vermez, aynı zamanda elektronun bulunduğu ve geçişler sırasında etkileştiği orbitaller hakkında da bilgi verir.

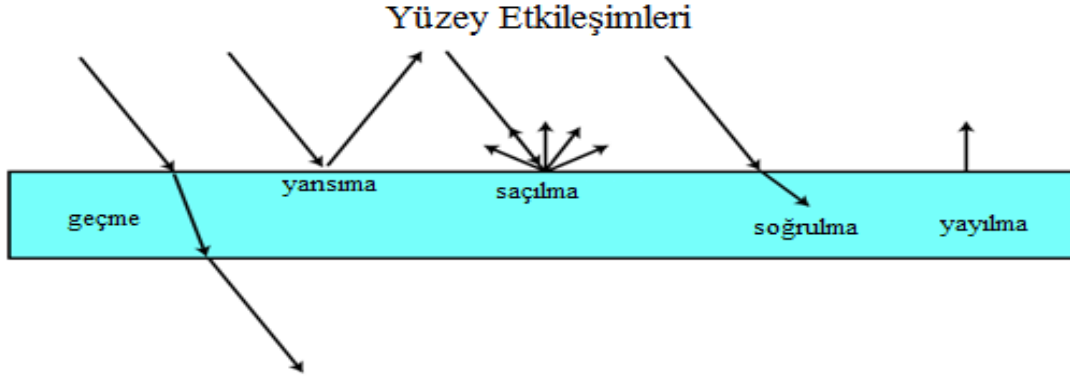
Çizelge 2. 1 : Kuantum numaraları ve notasyonları arasındaki ilişki.

n	Kuantum Numaraları			Spectroscopists' notasyonu	X-ray notasyonu
	l	s	j		
1	0	+1/2, -1/2	1/2	1s _{1/2}	K
2	0	+1/2, -1/2	1/2	2s _{1/2}	L ₁
2	1	+1/2	1/2	2p _{1/2}	L ₂
2	1	-1/2	3/2	2p _{3/2}	L ₃
3	0	+1/2, -1/2	1/2	3s _{1/2}	M ₁
3	1	+1/2	1/2	3p _{1/2}	M ₂
3	1	-1/2	3/2	3p _{3/2}	M ₃
3	2	+1/2	3/2	3d _{3/2}	M ₄
3	2	-1/2	5/2	3d _{5/2}	M ₅

2.3.4 Optiksel analiz teknikleri

Bir materyal üzerine ışık düşürüldüğünde, çeşitli etkileşimler meydana gelebilir. Işık Şekil 2.13'te de gösterildiği gibi yüzeye geldiğinde yüzey tarafından saçılabilir, soğrulabilir, materyal içerisinden geçebilir ya da yansiyabilir.

Materyallerin optiksel özelliklerin tayini, güneş enerjisi, optoelektronik, mikroelektronik, optiksel sensörler gibi birçok uygulama alanın gelişimi için önemlidir. Optiksel ölçüm tekniklerinin, materyale zarar vermemesi, geniş bir dalgaboyu yelpazesinde (kızılötesi, görünür bölge, mor ötesi ışın bölgeleri için) uygulamalarının olması, ve örneklerin kontaktsız olarak kullanılabilmesi gibi bir çok avantajları vardır.



Şekil 2. 14 : Işın ile materyalin etkileşimi [52].

Temel optiksel ölçüm teknikleri arasında, optiksel mikroskopi, optiksel soğurma, Raman spektroskopisi, fotoluminesans, elipsometri ve modülasyon teknikleri bulunmaktadır. Bu çalışmada optiksel soğurma tekniği kullanılmıştır.

2.3.4.1 Optiksel soğurma

Yarı iletken materyallerin soğurma katsayılarını belirlemek, materyalin bant yapısıyla ilgili önemli bilgiler sunar. Bir ışın materyal ile etkileştiğinde, gelen ışının enerjisine bağlı olarak materyalde soğrulabilir. Gelen fotonun enerjisi materyalin bant aralığı enerjisinden büyük veya eşitse, soğurulan bu enerji valans banttaki bir elektronu iletkenlik bandına geçirebilir [49].

Eğer gelen fotonun enerjisi bant enerji değerinden az miktarda küçükse soğurma, eksitonlar (excitons) ya da kirlilik-kökenli (impurity related) ve yasak enerji aralığında yer alan enerji seviyelerinden iletkenlik bandına ya da kendi aralarındaki geçişlerden kaynaklanır. Bu şekilde oluşan soğurma, düşük enerjilerde gerçekleşir.

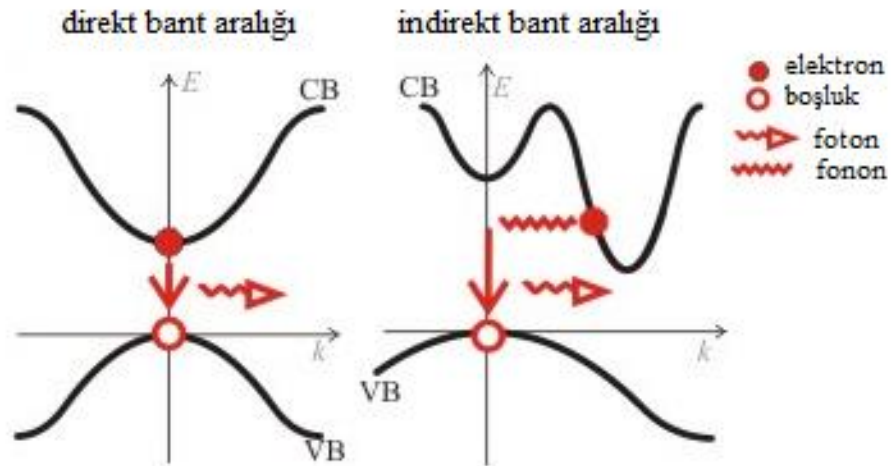
Bir foton, elektronu uyarıp valans bandından iletkenlik bandına geçmesini sağladığında, enerji ve momentum korunmalıdır. Valans bandının maksimumu ile iletkenlik bandının minimumu aynı k momentum vektörel değerinde ise geçiş, direk

geçiş olarak adlandırılır ve yarı iletkenin *direk geçişli bant aralığına* (direct band gap) sahip olduğu söylenir. Eğer iletkenlik bandının minimumu ile valans bandının maksimumu aynı k momentum vektörel değerinde değil ise, yarı iletken materyal indirekt geçişlidir ve materyalin *indirekt geçişli bant aralığına* (indirect band gap) sahip olduğu söylenir. İndirekt geçişli materyallerde, valans bandındaki bir elektronun farklı k değerindeki iletkenlik bandının maksimumuna ulaşabilmesi için kristal örgüsüne momentum transfer etmesi gerekir. Bu da bir *fonon* salınımıyla meydana gelir. Direk ve indirek geçişlerin şematik gösterimi Şekil 2.15'te verilmiştir.

Soğurma katsayısı α ile gösterilir ve geçirgenlik (transmittance) ve yansıma (reflectance) değerleri ile hesaplanabilir. I_0 gelen ışığın şiddeti ve I geçen ışığın şiddeti olmak üzere $T=I/I_0$ şu şekilde yazılabilir [49];

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2 \alpha d)} \quad (2.6)$$

Burada α (cm^{-1}) soğurma katsayısı, d materyalin kalınlığı, T geçirgenlik ve R yansımayı ifade eder. (αd) 'nin çok büyük olduğu değerler için formül şu forma indirgenir;



Şekil 2. 15 : Direkt ve indirek geçişler [53].

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) \quad (2.7)$$

Yansımanın ihmal edildiği durumlarda ise soğurma katsayısı Formül 2.8 kullanılarak hesaplanabilir.

$$T = \exp(-\alpha d) \quad (2.8)$$

Buradan α çekilirse, formül;

$$\alpha = -\frac{1}{d} \ln T \quad (2.9)$$

halini alır.

Soğurma katsayısı α ,

$$\alpha(h\nu) = A \sum P_{if} n_i n_f \quad (2.10)$$

formülüyle hesaplanabilir. Burada P_{if} geçiş olasılığını, n_i ilk durumdaki elektron yoğunluğunu, n_f ise son durumdaki elektron yoğunluğunu ifade eder. Durum enerjisi,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.11)$$

ile verilir. Böylece elektron enerjisi E_e ve boşluk (hole) enerjisi E_h şu şekilde yazılabilir;

$$E_e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*}, \quad E_h = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (2.12)$$

Eşitlik 2.11 ve 2.12 kullanılarak geçiş enerjisi

$$h\nu - E_g = E_e + E_h = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_r^*} \quad (2.13)$$

olarak verilir. Burada E_g enerji aralığı m_r^* ise indirgenmiş etkin kütedir.

İndirgenmiş etkin kütle m_r^* şu şekilde verilir;

$$m_r^* = \frac{m_e^* m_h^*}{(m_e^* + m_h^*)} \quad (2.14)$$

Durumlar yoğunluğu genel formülü şu şekilde verilir;

$$N(E) = (2\pi^2 \hbar^3)^{-1} (2m^*)^{3/2} E^{1/2} dE \quad (2.15)$$

Bu eşitlik 2.13 formülünde yerine yazıldığında, valans ve iletkenlik bandındaki direkt geçişler için soğurma katsayısı;

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (2.16)$$

olarak verilir. Burada A bir sabit ($A \sim 10^4$), E_g ise enerji bant aralığıdır.

İndirekt geçişlerde ise, momentum korunumu için bir fonon soğrulur ya da yayınlanır. İndirekt geçişler için soğurma katsayısı bir fononun soğrulduğu durumlarda,

$$\alpha_a(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g + E_p)^2}{\exp\left(\frac{E_p}{k_B T}\right) - 1} \quad (2.17)$$

olarak verilir. Burada E_p fonon enerjisi, k_B Boltzman sabiti ve T mutlak sıcaklıktır.

Bir fonon yayınlanarak yapılan indirekt geçişte ise soğurma katsayısı şu şekilde verilir;

$$\alpha_e(h\nu) = \frac{A(h\nu - E_g - E_p)^2}{1 - \exp\left(-\frac{E_p}{k_B T}\right)} \quad (2.18)$$

Böylece, $h\nu > E_g + E_p$ durumunda, soğurma katsayısı 2.19 eşitliğiyle hesaplanabilir [49].

$$\alpha(h\nu) = \alpha_a(h\nu) + \alpha_e(h\nu) \quad (2.19)$$

2.3.5 Elektriksel ölçüm teknikleri

Yarı iletken materyaller için çok önemli bir parametre olan elektriksel iletkenlik, four point probe (dört nokta) ya da Van der Pauw teknikleri kullanılarak elde edilebilir. Yarı iletken materyallerde, hem elektronlar hem de elektron boşluk çiftleri iletkenliğe katkı sağlar. Bu yüzden elektriksel iletkenlik genel olarak şu bağıntıyla verilir [49];

$$\sigma = ne\mu_e + pe\mu_h \quad (2.20)$$

Burada n serbest elektron konsantrasyonu, p boşluk konsantrasyonu, μ ise bunlara ait devingenliktir (mobility).

İntrinsik (intrinsic) yarı iletkenler için elektron ve boşluk konsantrasyonları eşittir ve şu şekilde verilir;

$$n = p = sbt * T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.21)$$

Burada T mutlak sıcaklık, E_g enerji bant aralığı, k_B Boltzman sabitleridir. 2.21 eşitliği 2.20 eşitliğinde yerine konulursa;

$$\sigma = sbt * e * (\mu_e + \mu_p) * T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.22)$$

elde edilir. Eşitlik daha düzenli bir şekilde yazılırsa;

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (2.23)$$

olarak verilir. Burada σ_0 üstel öncesi faktörü, T mutlak sıcaklık ve E_g enerji bant değeridir. $\ln\sigma$ ve T^{-1} grafiği çizildiğinde, grafiğin eğimi kullanılarak E_g değeri bulunabilir.

Elektriksel iletkenlik ile rezistans arasında şu şekilde bir ilişki vardır;

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.24)$$

Bu çalışmada rezistans ölçümleri 4-nokta prob tekniğiyle yapılmıştır

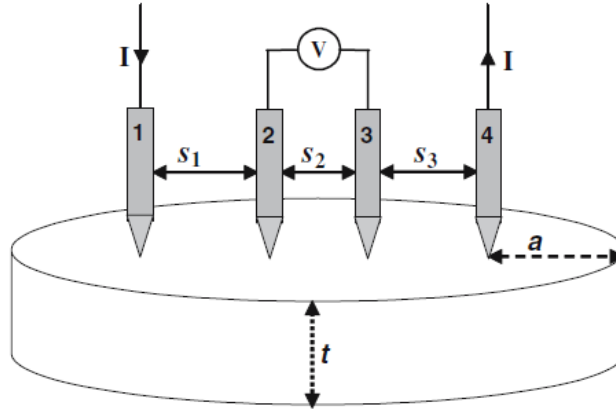
2.3.5.1 Dört-nokta prob metodu

Dört-nokta prob metodu (Four-point probe method), özdirenç ölçümlerinde en çok kullanılan yöntemlerden biridir. Dört-nokta prob metodunda, iki prob akımı taşıırken diğer iki prob voltaja duyarlıdır. Metod Şekil 2.16'da gösterilmiştir.

Dört prob metoduyla özdirenç tayini şu şekilde yapılır: 1 ve 4 numaralı problardan akım geçirilerek, 2 ve 3 numaralı problardan voltaj (V) okunur. Voltaj ve akım arasındaki ilişki şu şekilde ifade edilebilir;

$$V = \frac{\rho I}{2\pi r} \quad (2.25)$$

Burada r , akım taşıyan elektrottan uzaklık, ρ ise özdirençtir [47].



Şekil 2.16 : Dört-nokta metodu şematik gösterimi [54].

Problar arası mesafeler s_1 , s_2 ve s_3 olmak üzere, 2. ve 3. proba düşen voltajlar sırasıyla;

$$V_2 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1} - \frac{1}{s_2 + s_3} \right) \quad (2.26)$$

$$V_3 = \frac{\rho I}{2\pi} \left(\frac{1}{s_1 + s_2} - \frac{1}{s_3} \right) \quad (2.27)$$

Ölçülen toplam voltaj, $V = V_2 - V_3$ olur ve özdirenç için eşitlik şu hali alır;

$$\rho = \frac{2\pi V/I}{\left(\frac{1}{s_1} + \frac{1}{s_3} - \frac{1}{s_2 + s_3} - \frac{1}{s_1 + s_2}\right)} \quad (2.28)$$

Problar arası mesafelerin eşit olduğu düşünülürse, $s=s_1=s_2=s_3$ olduğu durumda eşitlik şu hali alır;

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I}\right) \quad (2.29)$$

Bu eşitlik yarı-sonsuz (semi-infinite) materyaller için geçerlidir. Bu materyallerde filmin kalınlığı ve yüzeyi çok geniştir.

Sonlu materyallerde, eşitlik şu şekilde verilir;

$$\rho = 2\pi s \left(\frac{V}{I}\right) f \quad (2.30)$$

Burada F , örneğin geometrisine bağlı olan bir düzeltme faktörüdür. F , örnek kalınlığı, çapı, sıcaklığı, probun kenarlara yakınlığı gibi parametrelere düzeltme getirir.

Yalıtkan bir alttaş üzerine biriktirilen yarı iletken filmler için ve $t < s/2$ şartı sağlandığında düzeltme faktörü şu şekilde verilir;

$$f = \frac{(t/s)}{2\ln 2} \quad (2.31)$$

Böylece 2.30 eşitliği şu hali alır;

$$\rho = 4.532t \frac{V}{I} \quad (2.32)$$

2.3.5.2 Fotoiletkenlik

Bir materyalin, ışığa duyarlılığını ve ışık altında nasıl tepki verdiğini belirlemek için fotoiletkenlik ölçümü ideal bir seçenektir. Dolayısıyla fotoiletkenlik ölçümü güneş pili yapımında yer alacak olan bir soğurma katmanının güneş spektrumuna duyarlılığını ve eğer duyarlıysa hangi dalga boyu aralığında olduğunun tespiti için son derece önemli bir karakterizasyon tekniğidir.

Enerjileri, materyalin bant aralığı enerjisinden (band gap energy) yüksek olan fotonlar materyal üzerine düştüğünde, elektron boşluk çiftleri (electron-hole pairs) oluşturup materyalin iletkenliğine katkı sağlarlar. Enerjisi, materyalin bant aralığı enerjisinden daha düşük olan fotonlar ise, yasak enerji bant aralığında bulunan “impurity” seviyelerini uyararak iletkenliğe katkı sağlarlar.

Elektron-boşluk çiftleri (e-h çiftleri) üretildiğinde, daha önceden de belirtildiği üzere, (2.20) eşitliğinde gösterilen karanlık (dark) iletkenlik [49],

$$\sigma_0 = n_0 e \mu_e + p_0 e \mu_h \quad (2.33)$$

$$\Delta\sigma = e(\Delta n \mu_e + \Delta p \mu_h) \quad (2.34)$$

kadar artar. Burada Δn ve Δp sırasıyla ışık altında yaratılan elektron ve boşluk çiftlerinin konsantrasyonudur.

İntrinsik bir yarı iletkende, iletim bandında (conduction band) üretilen elektronların sayısı, valans bandında üretilen boşluk sayısına eşittir. Bu yüzden elektron ve boşluk çiftlerinin yoğunlukları $\Delta n = \Delta p$ şeklinde eşit olur ve 2.34 eşitliği şu hale indirgenir:

$$\Delta\sigma = e\Delta n(\mu_e + \mu_h) \quad (2.35)$$

Fotoiletkenliği etkileyen parametrelerden biri de fotoüretim (photogenerated) oranı G 'dir. Fotoüretim oranı G , soğrulan her bir foton için elektrodarda toplanan taşıyıcıların sayısı olarak tanımlanır.

Yalnızca n-tipi taşıyıcı ile geçişler düşünüldüğünde, karanlık iletkenlik, aydınlık iletkenlik ve iletkenlik değişimi sırasıyla şu eşitliklerle verilir;

$$\sigma_0 = n_0 e \mu_e \quad (2.36)$$

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)e(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (2.37)$$

$$\Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)e\Delta\mu + e\Delta n\mu_0 \quad (2.38)$$

Burada n_0 ve μ_0 , başlangıç taşıyıcı yoğunluğu ve mobilitesi, Δn taşıyıcı yoğunluk değişimi, $\Delta\mu$ taşıyıcı mobilite değişimidir. Taşıyıcı yoğunluğundaki değişim Δn genel olarak şu formülle verilir;

$$\Delta n = G\tau_n \quad (2.39)$$

Burada G ve τ_n sırasıyla foto-üretim oranı ve serbest elektron yarı ömrüdür. Böylece ışık altında iletkenlikte meydana gelen değişim şu hali alır;

$$\Delta\sigma = e\Delta\mu n + eG\tau_n\mu_0 \quad (2.40)$$

3. DENEYSEL ÇALIŞMA

Bu bölümde, filmlerin üretim aşamaları ve elektriksel, optiksel ve yapısal karakterizasyonları için kullanılan ölçüm sistemleri kısaca tanıtılmıştır.

3.1 CIGS Kristalinin Büyütülmesi

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmleri, Bridgman yöntemiyle büyütülen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ kristalinin külçesinden alınan bir parçanın toz haline getirildikten sonra kaynak olarak kullanılmasıyla kaplanmıştır.

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ çoklu kristali, Orta Doğu Teknik Üniversitesi fizik bölümü kristal büyütme laboratuvarında yer alan Bridgman-Stockbarger kristal büyütme sistemi kullanılarak büyütüldü. Kristal büyütme işlemi için, Crystalox MSD-4000 model üç-bölgeli dikey Bridgman-Stockbarger kristal büyütme sistemi kullanıldı. Kullanılan bu cihaz Şekil 3.1’de gösterilmiştir [20].



Şekil 3. 1 : Orta Doğu Teknik Üniversitesi fizik bölümü kristal büyütme laboratuvarında yer alan dikey Bridgman-Stockbarger sistemi.

CIGS kristali, eriyikten, 200 mm uzunluğunda ve 16 mm çapında temizliği yapılmış tüç bölgesi kuartz ampüller vasıtasıyla büyütüldü. Bileşiğin içerik elementleri kuartz bir ampüle yerleştirildikten sonra bir vakum sistemine bağlanarak basınç 10^{-5} torr değerine getirildi. Daha sonra kuartz tüp vakuma bağlı olan ucundan kapatılarak dışarıdan izole edildi. Ağzı kapatılmış olan tüp belirli bir açıda tutulmuş olan tek bölgesi bir yatay fırında yaklaşık $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 4 gün boyunca tutularak sinterlenmesi sağlandı. Sinterleme aşamasından sonra kuartz tüp önceden sıcaklık profili çıkarılmış olan Bridgman sistemin en üst bölgesine dik duracak şekilde yerleştirildi. Sistemde yer alan 3 farklı bölgenin birbirinden bağımsız olarak kontrol edilmesiyle farklı sıcaklık değerlerine yavaşça getirildi. Daha sonra tüp fırının en sıcak bölgesi olan üst bölgeden en düşük sıcaklıkta tutulan en alttaki bölgeye saatte 1 mm'lik bir hızla hareket ettirildi. Sıcaklık gradyanı cm başına 10 K olarak belirlendi. 105 saatlik bir büyütme aşaması sonucu çoklu kristal külçe elde edildi.

3.2 CIGS Filmlerin Kaplanması

3.2.1 $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin kaplanması

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmler, İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) fizik mühendisliği bölümü ince film araştırma laboratuvarında bulunan Leybold-Heraeus / Univex 300 model ısısal buharlaştırma sistemiyle kaplandı. Kullanılan sistem Şekil 3.2'de gösterilmiştir.



Şekil 3. 2 : İstanbul Teknik Üniversitesi (İTÜ) fizik mühendisliği bölümü ince film araştırma laboratuvarında bulunan Leybold-Heraeus / Univex 300 model ısısal buharlaştırma cihazı.

Kaplama işleminde alttaş materyal olarak mikroskop camları kullanıldı. Camlar uygun biçimde kesilerek aseton, alkol ve saf su aşamalarından geçirilerek temizlendi. Daha sonra hem basamak oluşturmak hem de elektriksel ölçümlerinin alınabilmesi için uygun geometrideki bakır maskeler camların üzerine tutturuldu. Maskelenmiş camlar cihaz içerisindeki alttaş tutucuya yerleştirildi.

Kayık şeklindeki molibdenyum potanın içerisine kristal halinden dövülerek toz haline getirilmiş olan kaynak toz yerleştirildi. Pota ile alttaş tutucu aynı hizaya getirildi. Potaya verilen akım sonucu olarak kaynak toz $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ buharlaştırıldı.

Kaplama esnasında basınç 10^{-5} torr değerinde tutuldu ve yaklaşık 700 nm kalınlığına ulaşıldığında manuel olarak *shutter* kapatıldı.

3.2.2 $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin kaplanması

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmler, normal mikroskop camları üzerine elektron demeti buharlaştırma yöntemi kullanılarak kaplandı. Kaplama işlemi ODTÜ Fizik Bölümü ince film laboratuvarında bulunan ve Şekil 3.3'te gösterilen elektron demeti buharlaştırma sistemi ile gerçekleştirildi.



Şekil 3. 3 : Odtü Fizik bölümünde bulunan elektron demeti buharlaştırma sistemi [20].

Bu sistem bir elektron tabancası, kaynak materyalin içerisine konulduğu pota, çıkan elektron demetlerini yönlendirmek için kullanılan bir elektromagnet, vakum çemberi, alttaş tutucu, turbo-moleküler pompa ve kaynak ile alttaş tutucu arasında bulunan *shutter*'dan oluşur.

Dövülerek toz haline getirilmiş $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ materyaller grafit pota (crucible) içerisine yerleştirildi. Alttaş tutucuya ise istenilen geometrilere maskelene yapılmış camlar yerleştirildi. Elektron tabancasından çıkan elektronlarla bombardıman edilen kaynak buharlaştırılarak alttaşlar üzerine kaplama yapılması sağlandı.

Kaplama parametreleri olarak şunlar kullanıldı;

- Kaplama hızı: 5-10 Å/s
- Süre: 20 dakika
- Son kalınlık: 600 nm
- Üretim öncesi vakum: 2.32×10^{-5} Torr

Filmlerin kalınlığı elektron demeti buharlaştırma cihazında yer alan kalınlık ölçer ile anlık olarak izlenebildi. Ayrıca daha sonra Dektak profilometre ile yapılan kalınlık ölçümlerinde filmlerin kalınlıklarının yaklaşık 1µm oldukları belirlendi

3.3 CIGS Filmlerin Karakterizasyonu

Üretilen CIGS ince filmler, daha önceden de belirtildiği gibi optiksel, yapısal, elektriksel ve yüzeysel olarak incelendi. Bu bölümde, karakterizasyon aşamasında kullanılan sistemler ve kullanılan büyütme parametreleri kısaca aktarılacaktır.

3.3.1 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin optiksel karakterizasyonu

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin optiksel karakterizasyonu, İTÜ ince film araştırma laboratuvarında gerçekleştirildi. Karakterizasyon için Agilent-8453E model UV-Visible Spektrofotometre ve Aquila Instruments model NKD 7000 - Optik Ölçüm ve Analiz Cihazı kullanıldı.

Filmlerin enerji bant aralıkları UV-VISIBLE fotospektrometre kullanılarak elde edilen geçirgenlik spektrumundan faydalanılarak hesaplandı. NKD cihazında ise filmlerin yansıma ölçümleri gerçekleştirildi. İTÜ ince film laboratuvarında bulunan bu cihazlar Şekil 3.3 ve 3.4'te gösterilmiştir.



Şekil 3. 4 : İTÜ ince film araştırma laboratuvarında bulunan Agilent - 8453E model UV-VIS fotospektrometre.



Şekil 3. 5 : İTÜ ince film araştırma laboratuvarında bulunan Aquila Instruments model NKD 7000 - Optik Ölçüm ve Analiz Cihazı.

Şekil 3.4'te görülen UV-VIS fotospektrometre bir ışık kaynağı, bir dedektör ve ölçümlerin kaydedildiği bir bilgisayar sisteminden oluşmaktadır. Şekil 3.5'te görülen NKD sistemi ise bir ışık kaynağı, verilerin kaydedildiği ve görüldüğü bir bilgisayar sistemi, geçen ışığı alan bir dedektör ve yansıyan ışığı alan bir dedektörden meydana gelmektedir.

$\text{CuIn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Se}_2$ ve $\text{CuIn}_{0,5}\text{Ga}_{0,5}\text{Se}_2$ ince filmler daha önce belirtilen yöntemlerle üretildikten sonra geçirgenlik ve yansımaya değerlerinin ölçülmesi, soğurma

katsayılarının belirlenmesi ve enerji bant değerlerinin hesaplanması için UV-VIS ve NKD sistemlerinde karakterizasyonları yapılmıştır.

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmler, ısıtılmamış (as-grown) filmin özelliklerinin nasıl değiştiğini incelemek için 150 °C, 250 °C, 350 °C ve 450 °C’de azot gazı ortamında 30 dakika tavlandı. Isıtılmamış ve tavllanmış filmlerin geçirgenlik değerleri UV-VIS fotospektrometre ile 400-1100 nm dalga boyu arasında ölçüldü. Geçirgenlik değerleri kullanılarak soğurma katsayıları ve enerji bant aralığı değerleri teorik bölümde anlatıldığı gibi hesaplandı.

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yansımaya değerleri ise ısıtılmamış ve 150 °C, 250 °C, 350 °C ve 450 °C’de azot gazı ortamında 30 dakika tavllanmış filmler için NKD cihazında 400 ile 1000 nm dalgaboyu aralığında ölçüldü.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmler ise 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C’de azot gazı ortamında 30 dakika tavlansarak, ısıtılmamış film özelliklerinin nasıl değiştiği incelendi. Tavllanmış ve ısıtılmamış filmlerin geçirgenlik değerleri yine UV-VIS fotospektrometre ile 400-1100 nm dalga boyu arasında ölçüldü. Geçirgenlik değerleri kullanılarak soğurma katsayıları ve enerji bant aralığı değerleri hesaplandı.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin yansımaya değerleri ise ısıtılmamış ve 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C’de azot gazı ortamında 30 dakika tavllanmış filmler için NKD cihazında 400 ile 1000 nm dalgaboyu aralığında ölçüldü.

3.3.2 $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin foto-elektriksel karakterizasyonu

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin foto-elektriksel karakterizasyonu için fotoiletkenlik ölçümleri yapılmıştır. Foto-iletkenlik ölçümleri bir kriostata (Janis Liquid Nitrogen VPF serisi) yerleştirilen örneklerin belirli ışık şiddetleri altında akım-voltaj değerlerinin kaydedilmesiyle sıvı azot sıcaklığından başlayıp 400 K’e kadar 10 K sıcaklık artırımıyla gerçekleştirildi. Işık kaynağı olarak 12 Watt halojen lamba kullanıldı. Lambanın ışık şiddeti, 50 mA ile 90 mA arasında 10 mA aralıklarla akım geçirilerek değiştirildi. IL Ford 1700 radyometreyle ışık şiddetleri ölçüldü. Akım kaynağı olarak Keithley 220 akım kaynağı kullanıldı ve Keithley 2001 multimetreyle ölçüldü. Bias voltajı da yine Keithley 2001 multimetre ile uygulandı. LabVIEW bilgisayar yazılım programıyla veriler kaydedildi.

Ölçümler için, maskeler kullanılarak yonca simetrisi verilmiş örnekler kullanıldı. Yonca simetrisi, örnekte lineer ve simetrik bir akım-voltaj eğrisi elde etmek için kullanılmaktadır. Örneklerin uçlarına ısısız kaplamayla indiyum kontaktlar alındı. Bu kontaktlar alınmadan önce filmlerin üzeri bakır maskelerle uygun şekilde kapatılarak, cihaz içerisinde indiyumun yalnızca uçlara birikecek şekilde kaplanması sağlandı. Maskelenmiş filmler alttaş tutucuya yerleştirildi. Pota içerisine konulan indiyum, pota etrafına sarılı tungsten teller yardımıyla 10^{-6} mbar ve 90 volt AC voltaj altında kaplandı.

Foto-iletkenlik ölçümleri ısıtılmamış ve 350 °C ile 450 °C sıcaklıklarında ısıtılmış olan $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmleri için karanlık ve 17, 34, 55, 81 ve 113 mW/cm^2 ışık şiddetleri altında gerçekleştirildi. Teorik bölümde anlatıldığı gibi, $\text{Ln}\sigma-1000/T$ grafiğinde ortaya çıkan linear bölgelerin eğimi kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplandı

Foto-iletkenlik ölçümleri , ısıtılmamış ve 250 °C ile 350 °C sıcaklıklarda tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmleri için de aynı sıcaklık aralığı ve ışık şiddetleri için gerçekleştirildi.. Benzer şekilde, $\text{Ln}\sigma-1000/T$ grafiğinden faydalanılarak aktivasyon enerjileri belirlendi.

3.3.3 Yapısal, kompozisyonel ve yüzelsel karakterizasyon

3.3.3.1 X-ışın kırınım analizleri

Üretilen $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin yapısal analizi X-ışın kırınım (XRD) ölçümleri ile gerçekleştirildi. Ölçümler 1.54059 Å dalgaboyundaki $\text{CuK}\alpha$ radyasyonuna sahip Rigaku Miniflex XRD sistemi ile gerçekleştirildi. Tüm filmler için ölçümler 10° ve 90° (2θ) açıları arasında yapıldı. Çıkan pikler ICDD sistemin veritabanında yer alan (The International Centre for Diffraction Data) kartları ile karşılaştırılarak ait oldukları fazlar belirlendi.

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin XRD analizleri, ısıtılmamış ve 150 °C , 250 °C, 350 °C ve 450 °C'de tavllanmış örnekler için gerçekleştirildi. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ bileşiği için XRD analizleri 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de tavllanmış örnekler için yapıldı.

Bridgman sistemi ile büyütülmüş olan $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ külçelerin yapı analizi için külçeden alınan bir miktar çoklu kristal dövülerek çok ince toz haline getirildi. Daha

sonra örnek tutucuya hazırlanan bu toz aseton ile hamurlaştırılarak düz bir katman olarak yerleştirildi ve XRD ölçümleri gerçekleştirildi.

3.3.3.2 Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve enerji dağılımlı X-ışın analizi (EDAX) ölçümleri

Filmlerin SEM ve EDAX ölçümlerinin bir kısmı ODTÜ merkez laboratuvarında gerçekleştirilirken bir kısmı da İTÜ-MEMTEK ve İTÜ-Nanoteknoloji merkezinde gerçekleştirildi.

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerde, ısıl işlem görmemiş ve 250 °C, 350 °C, 450 °C’de tavllanmış örneklerin SEM ve EDAX ölçümleri, ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan JSM-6400 SEM cihazıyla gerçekleştirildi. Ayrıca ısıl işlem görmemiş bir örnek Nanoteknoloji merkezinde bulunan SEM cihazıyla alınmış ve sonuçlar karşılaştırılmıştır.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin ise SEM ve EDAX ölçümleri İTÜ-MEMTEK’te bulunan FEI - Quanta FEG 250 model SEM cihazıyla gerçekleştirildi. Bu ölçümler, ısıl işlem görmemiş ve 200 °C, 300 °C, 400 °C ve 550 °C’de tavllanmış örnekler için yüklenmeyi önlemek adına üzerlerine altın kaplanarak yapıldı. Ayrıca bu örneklerin EDAX ölçümleri renklendirilmiş haritayla kaydedildi.

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ kristal tozlarının SEM ve EDAX ölçümleri İTÜ-MEMTEK’te gerçekleştirildi. Kristal toz ve ince filmlerin elementsel içerik analizi ölçümlerinin neredeyse tamamında daha derinden sinyal alabilmek için 30 kV elektron demet enerjisi kullanıldı. Yüzeğe yakın bölgelerdeki içerik element analizi için ise 20 kV elektron demet enerjisi kullanılmıştır.

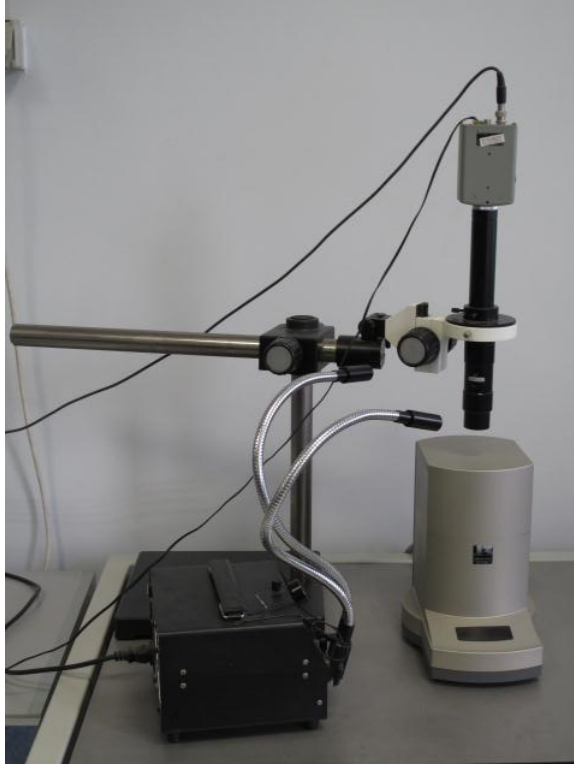
3.3.3.3 X-ışın foto-elektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri

$\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ ince filmlerin XPS analizleri yalnızca $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ örnekleri için ODTÜ merkez laboratuvarında bulunan XPS sistemi ile gerçekleştirildi. XPS analizleri ısıl işlem görmemiş ve 250 °C, 350 °C ve 450 °C’de tavllanmış örnekler için yapıldı.

2000 eV enerjide 2 dakika ve 4 dakika argon bombardımanına tutulan filmlerde, yapıda istenmeyen karbon ve oksijen oranlarının düşürülmesi sağlandı. Filmlerde bulunan elementlerin bağlanma enerjileri incelendi.

3.3.3.4 Atomik Kuvvet Mikroskobu (AFM) ölçümleri

CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ ince filmlerin yüzey analizi İTÜ ince film laboratuvarında bulunan Shimadzu/SPM-95000J3 model atomik kuvvet mikroskobu'yla (AFM) gerçekleştirildi. Cihazın görüntüsü Şekil 3.6'da verilmiştir.



Şekil 3. 6 : İTÜ ince film araştırma laboratuvarında yer alan Shimadzu/SPM-95000J3 model atomik kuvvet mikroskobu.

Tüm filmlerin AFM ölçümleri dinamik (tapping, dynamic) modda gerçekleştirildi. Her bir film için çeşitli yakınlıklarda görüntüler alınarak değerlendirmeleri yapıldı.

CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ ince filmlerin AFM analizleri ısı işlem görmemiş ve 150 °C, 250 °C, 350 °C ve 450 °C de tavllanmış filmler için gerçekleştirildi. CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ ince filmlerde ise analizler, 150 °C, 250 °C, 350 °C, 450 °C ve 550 °C'de tavllanmış filmler için yapıldı. Sonuçlar XRD ve SEM sonuçlarıyla kıyaslanarak tutarlılıkları incelendi.

4. SONUÇLAR ve TARTIŞMA

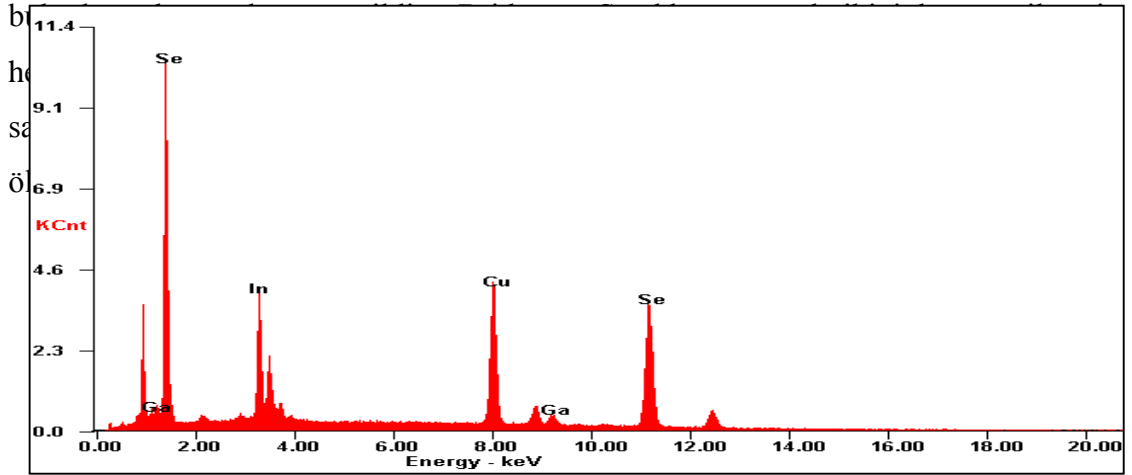
4.1 Isısal Buharlaştırma Yöntemi ile Üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ İnce Filmler

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmler ısısal buharlaştırma işlemiyle corning cam alttaşlar üzerine kaplandı. Çoklu kristal toz kaplama esnasında kaynak olarak kullanıldı. Üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin optiksel, elektriksel, yapısal ve yüzeysel analizleri, ısıtılmamış ve 150°C - 450°C sıcaklıkları arasında tavllanmış örnekler için gerçekleştirildi. Tavlama işleminin filmin fiziksel ve kimyasal özelliklerini nasıl etkilediği detaylı olarak incelendi. Üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin ortalama kalınlıkları 500 nm olarak belirlendi..

4.1.1 Filmlerin yapısal, içeriksel ve yüzeysel karakterizasyonu

4.1.1.1 SEM ve EDAX ölçüm analizleri

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmler, daha önceden de belirtildiği gibi çoklu kristal tozun



Şekil 4. 1 : $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ kristal tozunun elementsel içerik spektrumu.

Kaynak materyal olarak kullanılan tozda bulunan elementlerin kompozisyonel yüzdeleri Çizelge 4.1’de verilmiştir. Çizelge 4.1’den de görüldüğü gibi Cu ve Ga için neredeyse istenen oran elde edilmişken Se istenen orandan daha fazla, In elementi ise

istenilen orandan daha azdır. Başka bir deyişle büyütülen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ çoklu kristalin Se-zengini ve In-fakiri bir içeriğe sahip olduğu tespit edildi.

Çizelge 4. 1 : $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ kristal tozundaki içerik elementlerin yüzdesel atomik dağılımı.

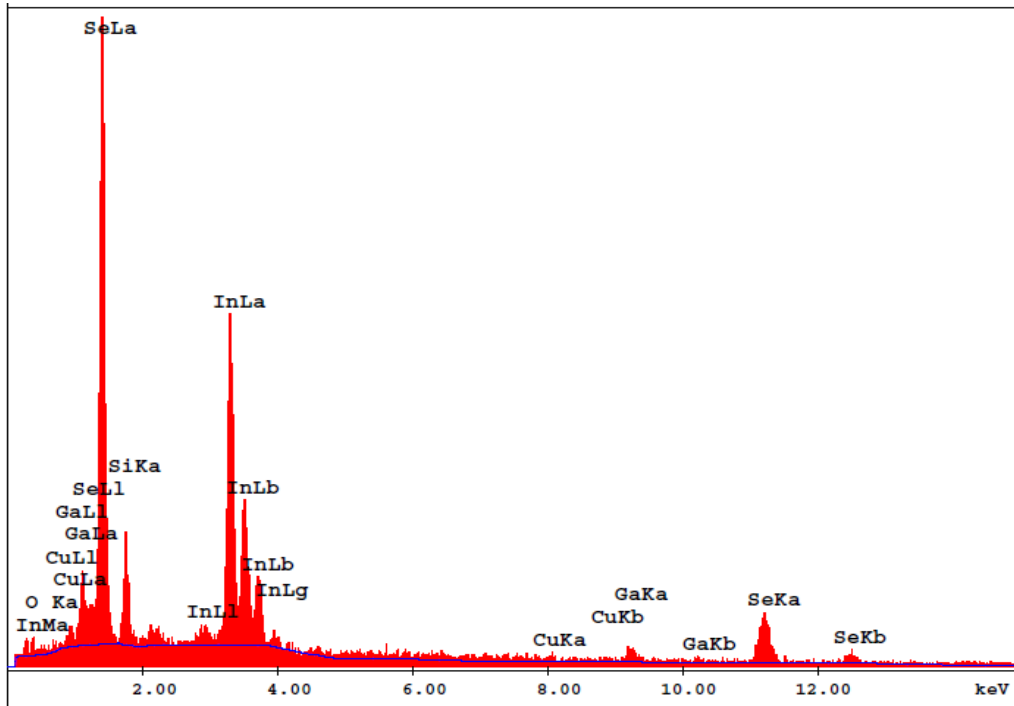
Örnek	Cu (%)	In(%)	Ga(%)	Se(%)
Hedef Materyal	25.00	22.50	2.50	50.00
Büyütülen Materyal	26.77	14.58	02.53	56.12

Isısal buharlaştırma işleminde en çok karşılaşılan zorluklarından biri istenilen stokiometriye sahip filmlerin üretilmesi için stokiometrik bir buhar fazı oluşturulma gereksinimidir. Farklı buhar basınçlarına sahip elementler içeren materyallerden stokiometrik yapıda filmlerin kaplanması son derece karışık işlemler gerektirmektedir. Özellikle 3'lü yada 4'lü bileşiklerin tek kaynaktan buharlaştırılmaları neticesinde stokiometrik içeriğe sahip ince filmlerin başarılması, en büyük sorunlardan birini teşkil etmektedir. Dolayısıyla üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerde karşılaşılabilecek olası stokiometriadaki sapmalar normal karşılanabilir.

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin üretilmesinde kaynak materyal olarak kullanılan toz , Çizelge 4.1'de verilen elementsel atomik yüzdelere de açıkça görüleceği üzere beklenen stokiometrik oranda değildir. $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin ısıtılmamış ve 250 °C, 350 °C ve 450 °C'de tavllanmış filmlerin içerik element analiz sonuçları Çizelge 4.2'de verilmiştir. Çizelge 4.2'den de görüldüğü gibi, bakır (Cu) kaynak tozda %26.77 oranında bulunuyorken, ısısal kaplama işlemi sonrası üretilen ısıtılmamış filmde ise bu oranın %1.74'e düştüğü görülmektedir. Tavlanan filmlerde ise Cu oranı, ısıtılmamış filmde ölçülen Cu oranından daha fazladır. Filmler 250°C ve 350°C sıcaklıklarında tavlendiğinde Cu yüzdesel oranı hafifçe artarken, 450°C'de tavllanmış filmde bu oran biraz daha düşmektedir. İndiyum (In) ise kaynak tozda %14.58 oranında bulunuyorken ısıtılmamış filmde bu oran iki katından fazla olarak artmış ve %33.03 oranına çıkmıştır. Kaplama işlemi sonrası ısıtılmamış filmde Galyum (Ga) %2.53 oranından %5.87 oranına çıkmış, Selen (Se) ise %56.12 oranından %59.36

oranına çıkmıştır. Isıtılmamış filmlerde içeriğin başlangıç kaynak materyale göre farklı olması kaynak tozun tek bir bottan buharlaştırılması nedeniyle ve içerik elementleri olan Cu, In, Ga ve Se'nin buhar basınçların birbirinden son derece farklı olmasından ötürü stokiyometrik buharlaşmanın oluşturulamamış olmasından kaynaklanmaktadır. Kaplanan filmlerin içerik olarak Se-zengini olması bu elementin sahip olduğu yüksek buhar basıncından kaynaklanmaktadır. İçerikteki Cu eksikliği kaplama işlemi esnasında bu elementin buharlaşma akısının son derece düşük olduğunu ortaya koymaktadır. Üretim sonrası uygulanan tavlama işlemi ile beraber Çizelge 4.2'de görülen içerik elementlerin yüzdesindeki değişim, yapıdaki elementlerin farklı ısısal işlem sonrası ya yüzeyden ayrılması (Se elementi gibi) ya da belirli derinlikten yüzeye doğru difüz etme (segregation) (Cu elementi gibi) mekanizmaları ile açıklanabilir.

Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmin 20 kV'ta hızlandırılmış elektron demeti ile alınmış (EDAX) içerik element spektrumu Şekil 4.2'de gösterilmiştir. Spektrumdan da açıkça görüleceği üzere $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ bileşiğinde beklenen bütün içerik elementlerine (Cu, In, Ga, ve Se) ait karakteristik pikler yer almaktadır.



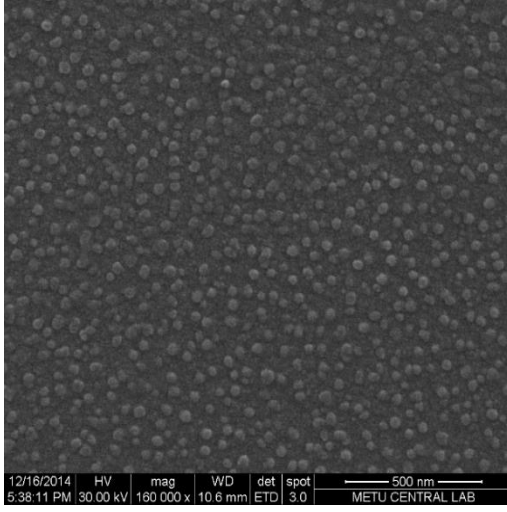
Şekil 4. 2 : Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmin EDAX ile kaydedilmiş elementsel içerik spektrumu.

Çizelge 4. 2 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklarda tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzdesel atomik dağılımı.

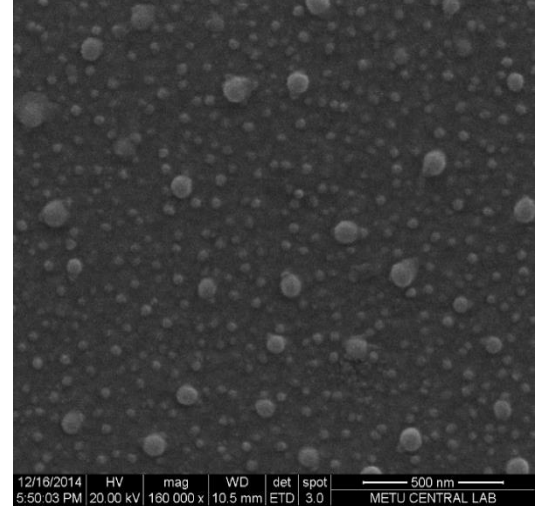
Örnek	Cu (%)	In(%)	Ga(%)	Se(%)
Stokiyometrik yüzde	25.00	22.50	2.50	50.00
Isıtılmamış	1.74	33.03	5.87	59.36
250 ⁰ C	1.90	28.07	5.20	64.83
350 ⁰ C	2.54	28.69	6.98	61.79
450 ⁰ C	2.09	29.63	7.56	60.72

Kaplanan $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzey analizleri için SEM ölçümleri gerçekleştirilmiştir. Kaydedilen mikro-graflar Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te verilmiştir. Resimlerden de görüleceği üzere tüm filmlerin üzerinde farklı büyüklüklerde ve belirli bir dağılıma sahip tanecikler yer almaktadır. Artan tavlama sıcaklıklarıyla beraber, yüzeyin daha pürüzsüz hale geldiği görülmektedir. Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'e bakıldığında 450⁰C'de tavllanmış filmin yüzeyinin diğer sıcaklıklardaki filmlere göre daha düzgün olduğu görülmektedir. Isıtılmamış filmlerde yüzeydeki tanecikler çok sık ve fazla iken tavlama sıcaklıkları arttıkça film yüzeyindeki taneciklerin azaldığı ve tanecik boyutlarının arttığı görülmektedir. Şekil 4.6'da verilen XRD sonuçları göz önünde bulundurulduğunda, filmin en yüksek kristal yapısına bu tavlama sıcaklığında eriştiği görülmektedir. Buradan artan tavlama sıcaklıklarıyla elde edilen ısısal enerji sayesinde filmin yüzeyinde yer alan küçük kristal taneciklerin birleşmesi sonucu daha düzgün bir yüzey oluştuğu ortaya çıkmaktadır. Farklı ısı işlem sıcaklıklarında farklı yoğunlukta ve büyüklükte kristal taneciklerin olması, farklı fazların farklı sıcaklıklarda oluşması ya da yok olması olarak da yorumlanabilir. Benzer şekilde EDAX ölçümlerinden de anlaşıldığı üzere tavlama sıcaklığıyla beraber içerik elementlerinin yüzdesinde önemli derecede değişimler söz konusudur. Dolayısıyla filmlerin yüzeyinde gözlemlenen topaklanmaların büyüklüklerinin değişim kaynağı

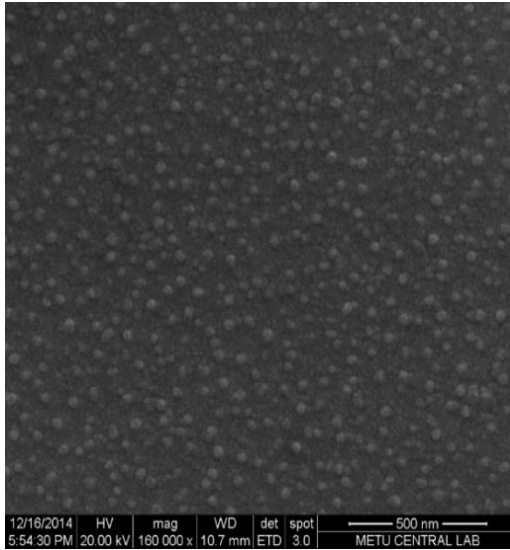
daha önce de belirtildiği üzere bazı elementlerin ya hacimden yüzeye doğru difüzyonu ya da yüzeyden ayrılması mekanizmaları olarak da gösterilebilir.



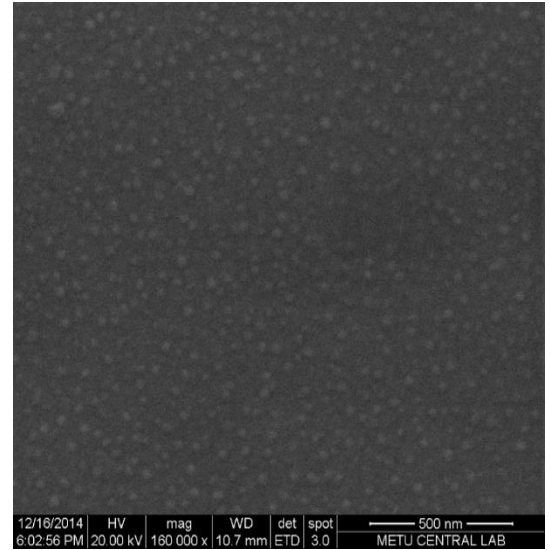
(a)



(b)

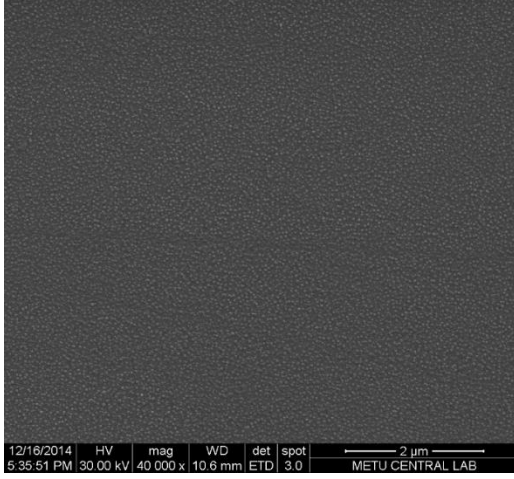


(c)

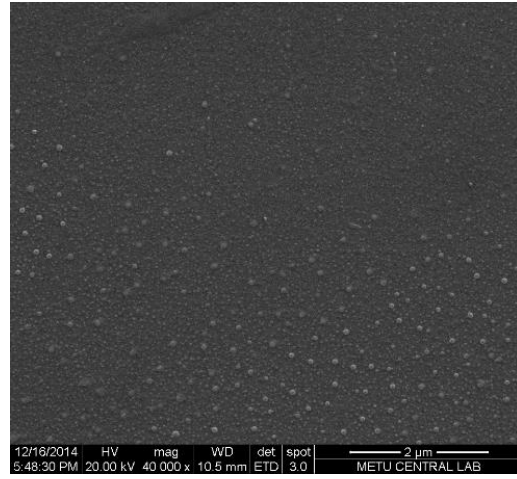


(d)

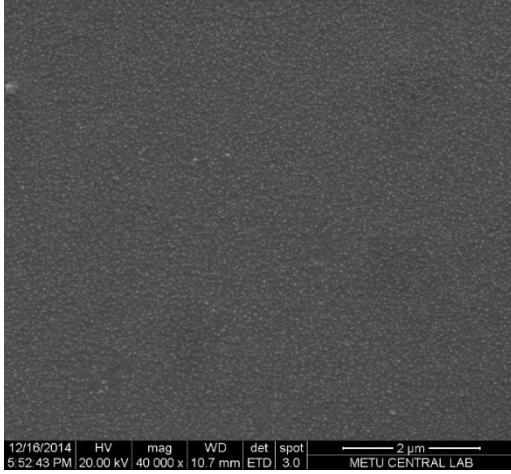
Şekil 4. 3 : a) Isıtılmamış, b) 250⁰C, c) 350⁰C ve d) 450⁰C de tavlanmış CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ ince filmlerin kaydedilmiş SEM görüntüleri.



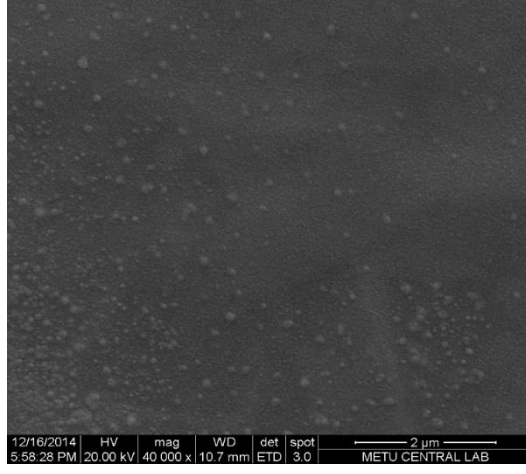
(a)



(b)



(c)



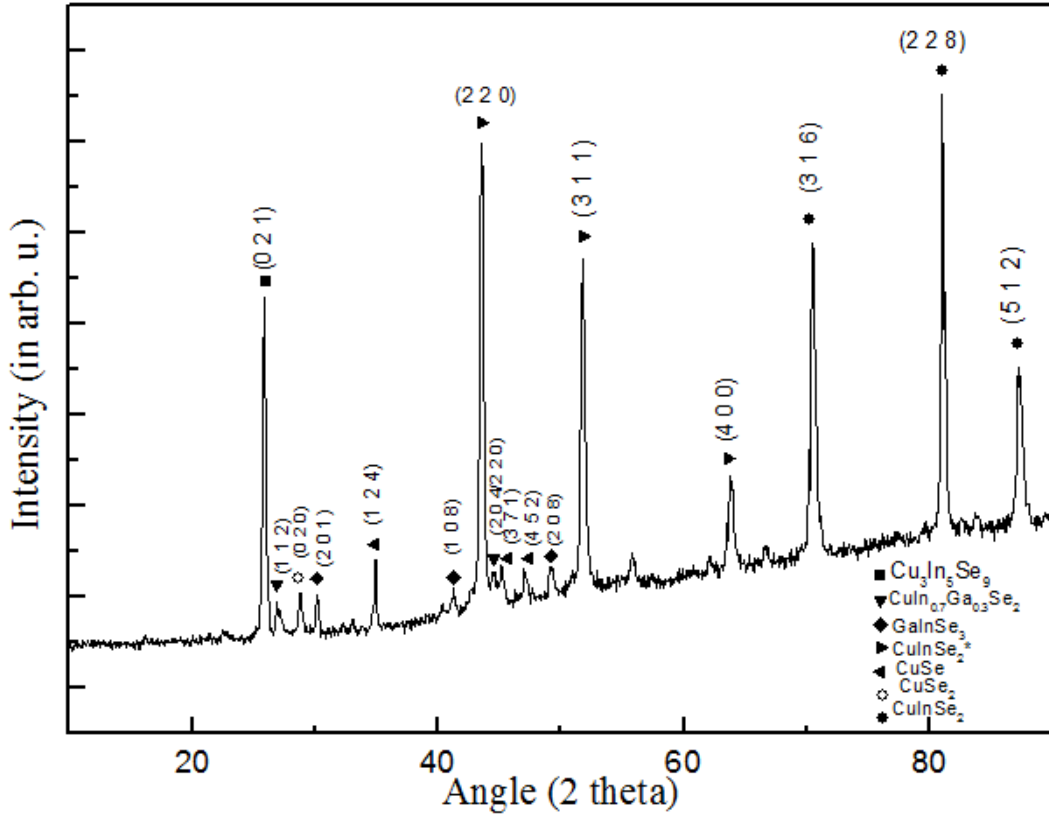
(d)

Şekil 4. 4 : a) Isıtılmamış, b) 250°C, c) 350°C ve d) 450°C de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin farklı ölçekte kaydedilmiş SEM görüntüleri.

4.1.1.2 XRD ölçüm analizleri

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ bileşiği için XRD ölçümleri $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ kristal tozu, ısıtılmamış ve 150°C, 250°C, 350°C ve 450°C’de tavllanmış ince film örnekleri için gerçekleştirildi. Kristal tozun ve filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.5 ve Şekil 4.6’da gösterilmiştir.

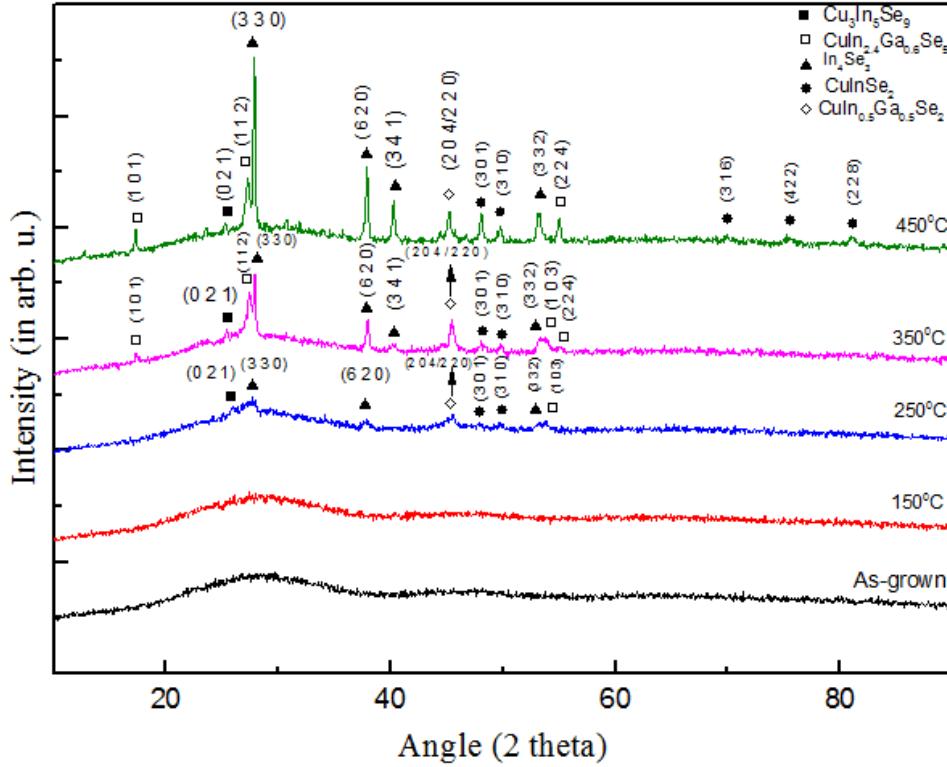
Şekil 4.5’te de görüldüğü gibi $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ kristal tozu çok sayıda ikili (binary), üçlü (ternary) ve dörtlü (qua-ternary) fazlar içermektedir. Elde edilen XRD deseni sis-



Şekil 4. 5 : $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ kristal tozu için XRD deseni

temdeki veri tabanı ile karşılaştırıldığında, bu fazların $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ (ortohombik), $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (teragonal), GaInSe_3 (hekzagonal), CuInSe_2^* (kübik), CuSe (monoklinik), CuSe_2 (ortohombik) ve CuInSe_2 (tetragonal) bileşiklerine ait oldukları görülmektedir [55-61]. Kristal tozun XRD spektrumunda baskın pikler (main oriented peak) olarak kübik yapıdaki CuInSe_2^* ve tetragonal yapıdaki CuInSe_2 bileşiklerine aittir. Bu piklerin yönelimleri sırasıyla (2 2 0) ve (2 2 8) şeklindedir. Kristal tozun XRD spektrumu içerisinde $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ yapısı görülmemektedir. Bunun sebebi olarak ise Çizelge 4.1’de verilen EDAX ölçüm sonuçlarında kristal tozun yüzdesel atomik dağılımlarının bu stokiyometriye sahip olmaması gösterilebilir.

Üretilen ısıtılmamış ve $150^\circ\text{-}450^\circ\text{C}$ aralığında tavllanmış filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.6’da verilmiştir. Buradan da görüldüğü gibi 250°C ve üstünde tavllanmış filmler çok sayıda ikili, üçlü ve dörtlü fazlar içermektedir. Bu spektrum sistemdeki veritabanı ile karşılaştırıldığında, görülen piklerin $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$, $\text{CuIn}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_5$, In_4Se_3 , CuInSe_2 ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ bileşiklerine ait olduğu görülmektedir [55, 60, 63, 61, 64].



Şekil 4. 6 : Isıtılmamış ve 150°C, 250°C, 350°C ve 450°C de tavllanmış CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ filmlerin ince filmlerin XRD deseni.

Filmlerin XRD grafiğinden de görüldüğü gibi ısıtılmamış ve 150°C’de tavllanmış filmlerin XRD deseninde herhangi bir pik gözlenmemektedir. Herhangi bir pikin olmaması bu sıcaklık değerleri için örneklerin mevcut yapısında henüz kristalleşmenin başlamadığını ortaya koymaktadır. Başka bir deyişle filmlerin yapısı amorf durumundadır. Alttaşların ısıtılmadan üzerlerine kaplama yapılması ve düşük sıcaklıktan dolayı kaplama esnasında çekirdeklenmenin gerçekleşmemesi, ısıtılmamış filmlerin amorf yapıda olmasına sebep gösterilebilir. 150°C’de ısıtılmayla verilen termal enerji kristal yapı oluşumu için yeterli olmayabilir

Çoklu kristal yapıya geçiş 250°C tavlama sıcaklığında gerçekleşmiştir ve bileşiklere ait pik şiddetleri daha üst sıcaklıklardaki pik şiddetlerine göre daha azdır. Bu da kristalleşme için 250°C tavlama sıcaklığının yeterli olmadığını göstermektedir. 350°C’de tavllanmış örneğin XRD deseninde ise 250°C’de tavllanmış filmde yer alan piklere nazaran daha yüksek şiddette piklerin oluştuğu ve bunların dışında aynı fazlara ait yeni düzlem yönelimlerinin ortaya çıktığı görülmektedir. Bu tavlama sıcaklığında (350°C) baskın pik In₄Se₃ fazına aittir ve (3 3 0) yönelimindedir. Bundan

sonraki en baskın pik ise yine In_4Se_3 fazına ait olup (6 2 0) yönelimindedir. Film 450°C sıcaklığında tavlendiğinde ise piklerin şiddetleri daha da artmaktadır. 350°C tavlama sıcaklığında bulunan $\text{CuIn}_{2.4}\text{Ga}_{0.6}\text{Se}_5$ fazına ait (1 0 3) piki hariç diğer tüm pikler şiddetlenerek bu sıcaklıkta devam etmiş ve ayrıca CuInSe_2 fazına ait (3 1 6), (4 2 2) ve (2 2 8) yönelimleri ortaya çıkmaktadır. 350°C tavlama sıcaklığında olduğu gibi yine 450°C sıcaklıkta da baskın pik olarak In_4Se_3 fazına ait (3 3 0) yönelimindeki pik görülmektedir. In_4Se_3 çoklu-kristal ince filmleri ile yapılan başka bir çalışmada [65] elde edilen XRD deseninde baskın piklerden birisinin yine $28.035\ 2\theta$ açısında görülen (3 3 0) yöneliminde olduğu görülmüştür.

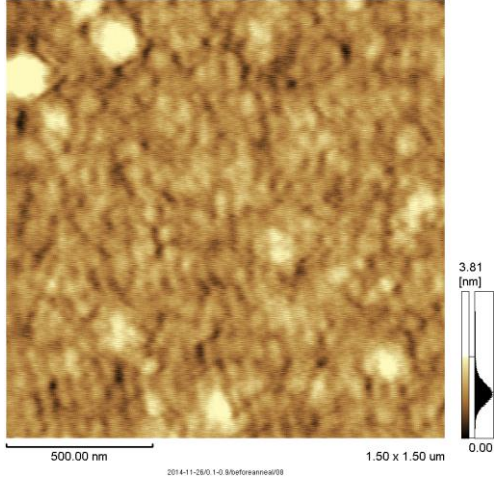
Sıcaklık arttıkça yapının kristalleşme derecesinin de arttığı, sistematik olarak şiddetinin arttığı gözlemlenen piklerden net olarak okunabilir. Bunun sebebi olarak, tavlama sıcaklığı yükseldikçe verilen ısısal enerjinin, SEM fotoğraflarında da görüldüğü gibi daha küçük kristal taneciklerinin yeterli derecede ısı işlem sağlandığında birleşmesi olarak gösterilebilir. Bunun sonucu olarak daha pürüzsüz ince film yüzeyleri oluştuğu SEM görüntülerinden de anlaşılmaktadır. Ayrıca bunu destekleyen ölçüm sonuçları Şekil 4.15'te verilen yansıma spektrumundan da görülebilir.

Kaynak toz ile üretilen filmlerin XRD spektrumları karşılaştırıldığında, ortak fazların yalnızca CuInSe_2 ve $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ olduğu görülmektedir [56, 50]. Bunların dışında kalan kaynak tozda yer alan fazlar film yapısına aktarılamamış olduğu görülmektedir. XRD spektrumunda $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ fazı görülmemektedir. Bunun sebebi olarak ise EDAX sonuçlarında da belirtildiği gibi kaplanan filmlerin istenilen oranda içerik elementleri oranına sahip olmamasıdır.

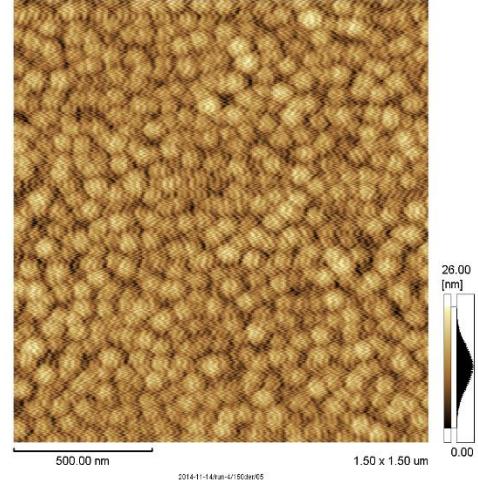
4.1.1.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm analizleri

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzey topografisini incelemek amacıyla ısıtılmamış ve 150°C - 250°C arasında tavllanmış filmler için AFM görüntüleri alındı. Şekil 4.7 ve Şekil 4.8, ısıtılmamış ve 150°C - 450°C sıcaklıkları için ısı işlem görmüş ince filmlerin sırasıyla iki boyutlu ve üç boyutlu fotoğraflarını göstermektedir.

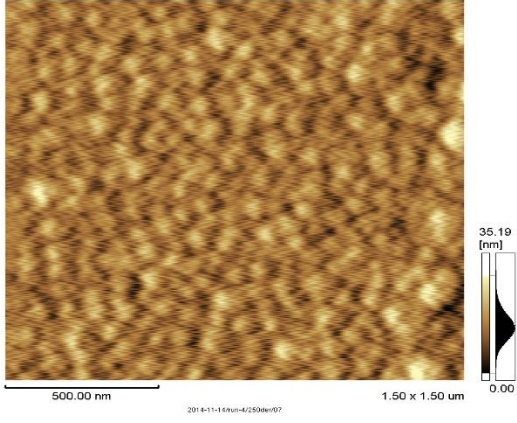
Tüm sıcaklıklardaki filmlerin yüzeylerinde tanecikler ve topaklanmalar olduğu görülmektedir. Taneciklerin boyutları ölçüldüğünde ısıtılmamış ve 150°C 'de tavllanmış filmler için 55-65 nm arasında değiştiği görülmektedir.



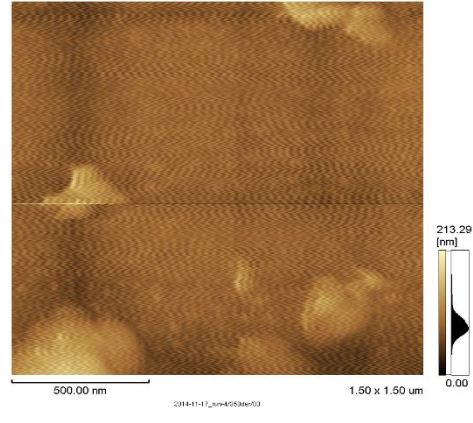
(a)



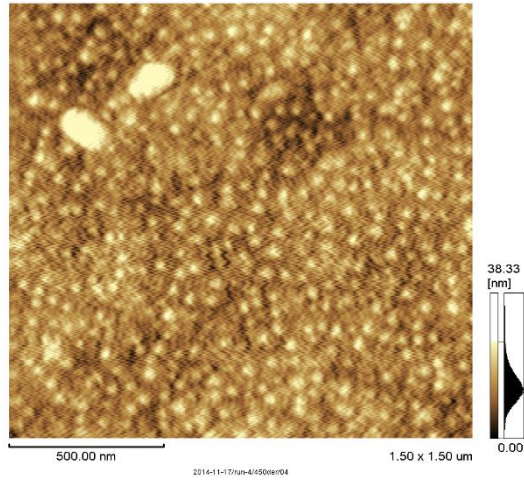
(b)



(c)

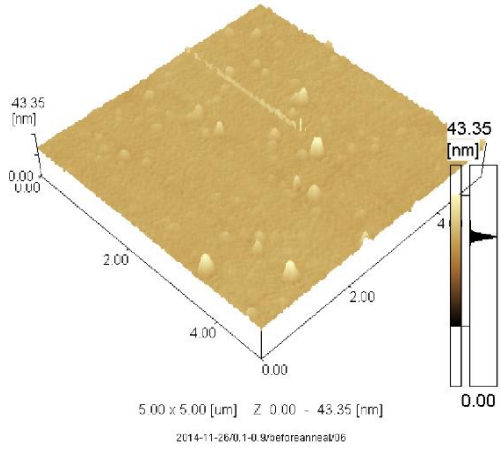


(d)

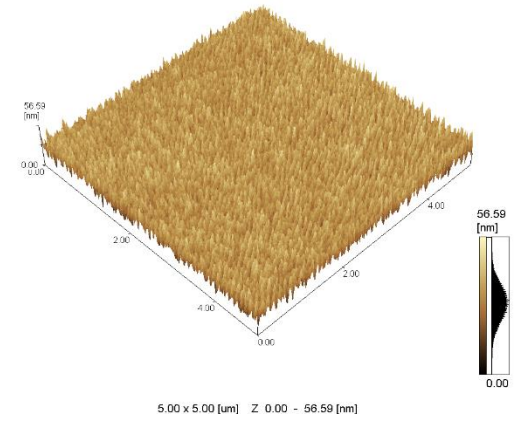


(e)

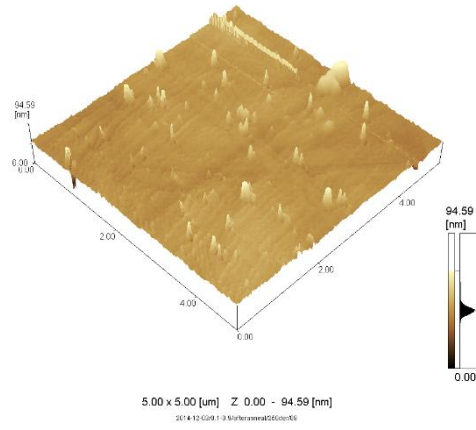
Şekil 4. 7 : a) Isıtılmamış, b) 150°C, c) 250°C, d) 350°C ve e) 450°C’de tavlanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri.



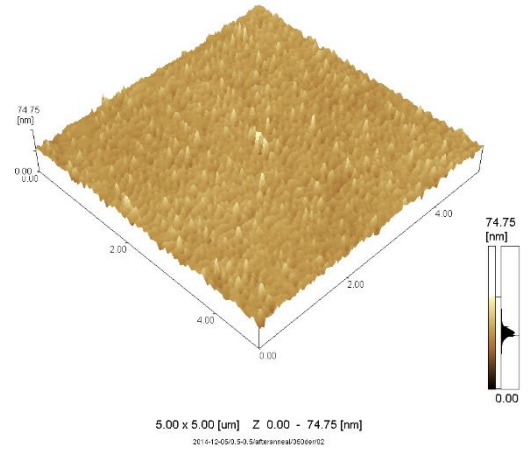
(a)



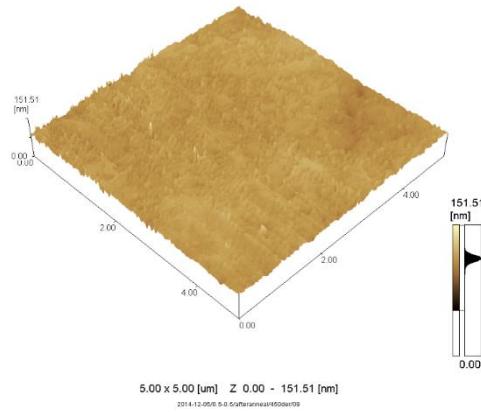
(b)



(c)



(d)



(e)

Şekil 4. 8 : (a) Isıtılmamış, (b) 150°C, (c) 250°C (d) 350°C ve (e) 450°C'de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.

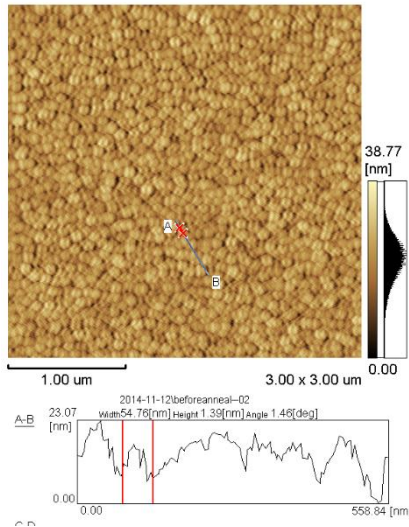
Tavlama sıcaklığının 250°C'ye yükseltilmesiyle taneciklerin ortalama boyutu 75 nm olduğu gözlenmektedir. Sıcaklık daha da arttırıldığında (350°C) yüzeyde ortalama boyutları 200 nm civarında olan topaklanmalar görülmektedir. Öte yandan, sıcaklık 450 °C'ye çıkıldığında tanecik boyutlarının ortalama 70 nm civarına düştüğü görülmektedir. Yüksek sıcaklıkta görülen bu düşük boyuttaki yapıların gözlenmesine sebebi olarak, yeni fazların oluşması ve taneciklerin bölünerek yeni yapıları meydana getirmesi gösterilebilir. Filmlerin tanecik boyutları Şekil 4.9'da gösterilmiştir.

Gösterilen AFM görüntülerinden de anlaşılacağı üzere 350 °C'ye kadar artan tavlama sıcaklıklarıyla beraber filmlerin tanecik boyutları sistematik olarak artmaktadır. Bu durum Şekil 4.3 ve Şekil 4.4'te gösterilen SEM sonuçlarıyla da uyusmaktadır. Belirtilen SEM görüntülerinde artan sıcaklıklarla beraber yüzeyde yer alan taneciklerin birleşerek daha büyük boyutta tanecikler oluşturduğu gözlemlenmiştir. AFM ve SEM ölçümlerinden elde edilen sonuçlar Şekil 4.6'da gösterilen XRD sonuçları ile de uyum içindedir.

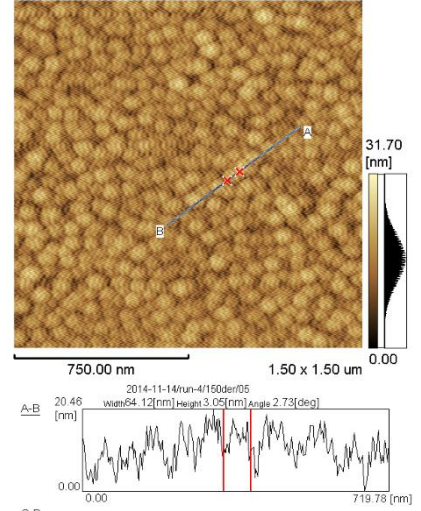
Başka bir ifadeyle, sıcaklık arttıkça piklerin şiddetlerinin arttığı görülmektedir. Bu da yüzeydeki ya da hacimdeki kristal taneciklerin büyüklüklerinin arttığına işaret etmektedir.

Taneciklerin sınırları (grain boundaries) yarı iletken materyallerde kusurların genelde toplandığı merkezler olarak görülür. Dolayısıyla tanecik sınırlarının yoğun olması (ki eğer tanecik boyutu küçük ise sayısının fazla olması beklenir) yasak enerji aralığında yer alacak kusur kaynaklı enerji seviyelerinin sayısının fazla olmasına neden olur. Belirtilen kusurların yoğunluğunun çok yüksek olması durumunda alt ya da üst bantla birleşmeleri söz konusudur. Dolayısıyla eğer sıcaklıkla tanecik boyutu artarsa bu kusurların sayısı düşürülebilir. Bu kusurların yasak bant enerji aralığından temizlenmesi enerji bant aralığının artmasına sebep olabilir. Çizelge 4.4'te verilen enerji bant değerlerine bakıldığında 450°C'ye kadar filmlerin enerji bant değerinin sıcaklık artışıyla beraber sistematik olarak arttığı görülmektedir.

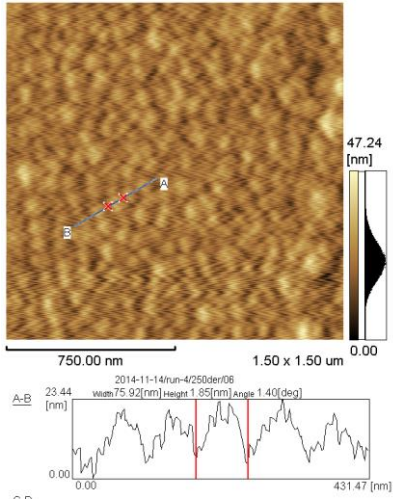
Tüm bunlar göz önünde bulundurulduğunda, yasak bant enerjisindeki sıcaklıkla beraber gözlemlenen değişim, AFM görüntülerinin sunduğu 450°C'ye kadar tanecik boyutlarındaki değişim, enerji bant değerlerindeki değişimle ilişkilendirilebilir.



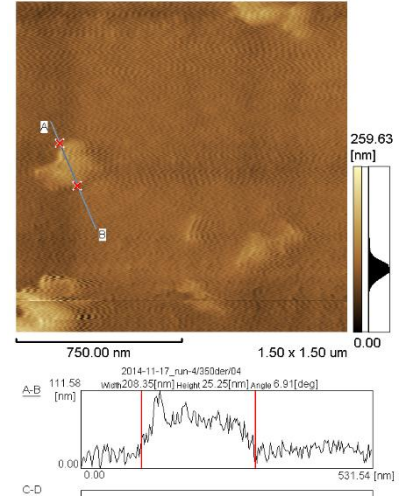
(a)



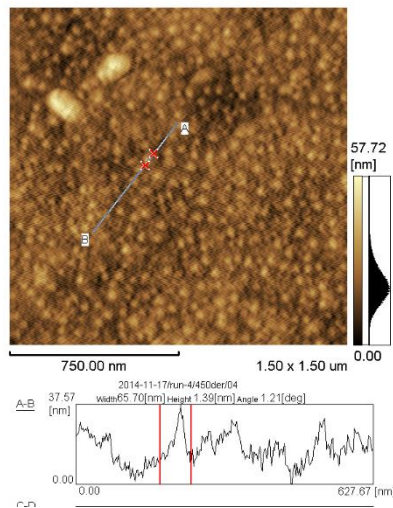
(b)



(c)



(d)

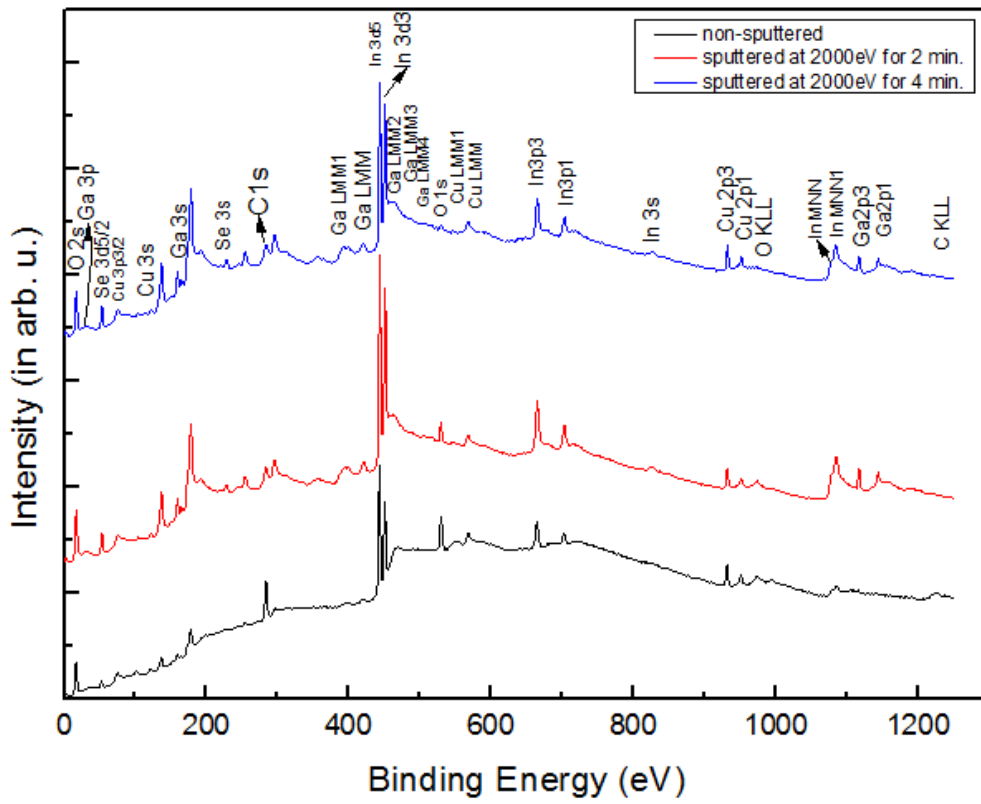


(e)

Şekil 4. 9 : a) Isıtılmamış, b) 150°C, c) 250°C, d) 350°C ve (e) 450°C’de tavlanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin AFM ölçümleri ile belirlenmiş yüzeydeki tanecik büyüklükleri

4.1.1.4 X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS) analizi

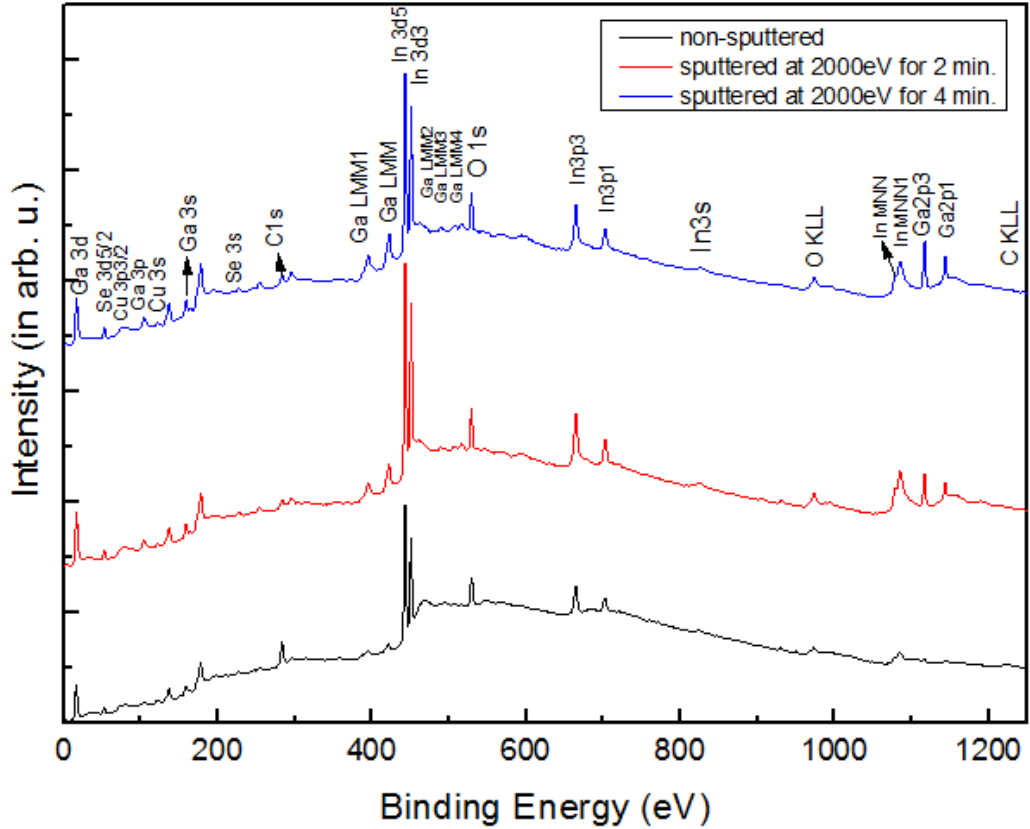
Üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzey ve yüzeye yakın bölgedeki (~ 10 nm) içerik analizi için X-ışın fotoelektron spektroskopisi (XPS) ölçümleri gerçekleştirildi. Ölçümler ısıtılmamış, 250°C , 350°C ve 450°C 'de 30 dakika boyunca tavllanmış örnekler için gerçekleştirildi. Üretilen filmlerin yüzeyine kaplama esnasında ya da örneklerin ölçümü esnasında bulaşan kirliliklerin uzaklaştırılması adına yüzeyler farklı süreler için (2 ve 4 dakika) argon iyonları ile bombardıman edilerek aşındırıldı (plasma etching). Farklı örnekler için elde edilen spektrumlar Şekil 4.10-4.13'te verilmiştir.



Şekil 4. 10 : Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmi için elde edilen XPS spektrumu.

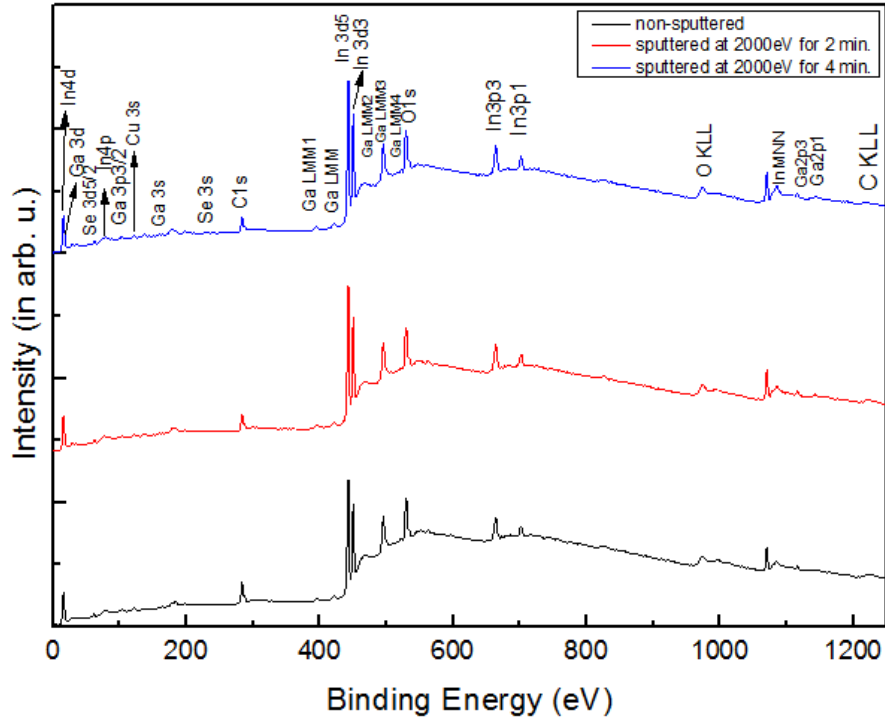
Ayrıca Şekil 4.14'te tavlama işleminin etkisini görebilmek için ısıtılmamış ve tavllanmış filmlerin argon iyonlarıyla dört dakika boyunca bombardıman edilmiş XPS spektrumları karşılaştırılmıştır. Isıtılmamış ve tavllanmış filmlerin spektrumlarına bakıldığında, filmlerin yüzey bölgesinde oksijen (O_2) ve karbon (C) elementlerinin bulunduğu gözlemlenmektedir. Bu kirliliğin filmlerin taşınması ya da karakterizasyonu sırasında oluştuğu tahmin edilmektedir. Şekil 4.10-4.13'te açıkça

görülebceği gibi bütün örnekler için yüzeye yakın bölgede yapıda yer alan karbon kirliliği, argon iyonlarıyla aşındırılma neticesinde önemli derecede azalmaktadır. Spektrumda görülen her bir elemente karşı gelen foto-elektron pikleri, bağlanma enerji değerlerinin literatürde her bir element için bildirilen değerleriyle karşılaştırılmasıyla belirlendi [66].

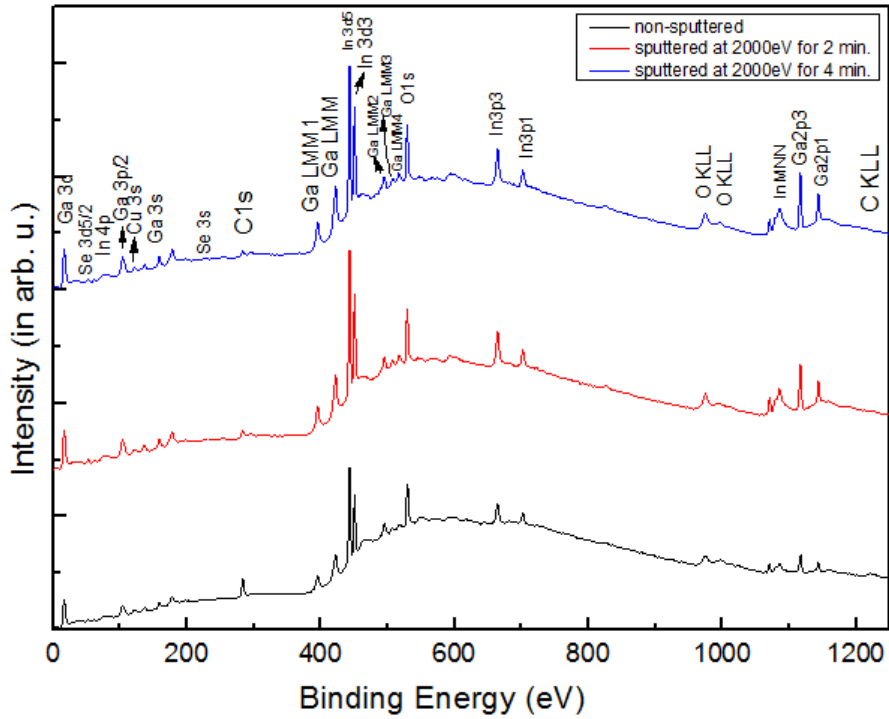


Şekil 4. 11 : 250°C’de tavlanan $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ film için elde edilen XPS spektrumu.

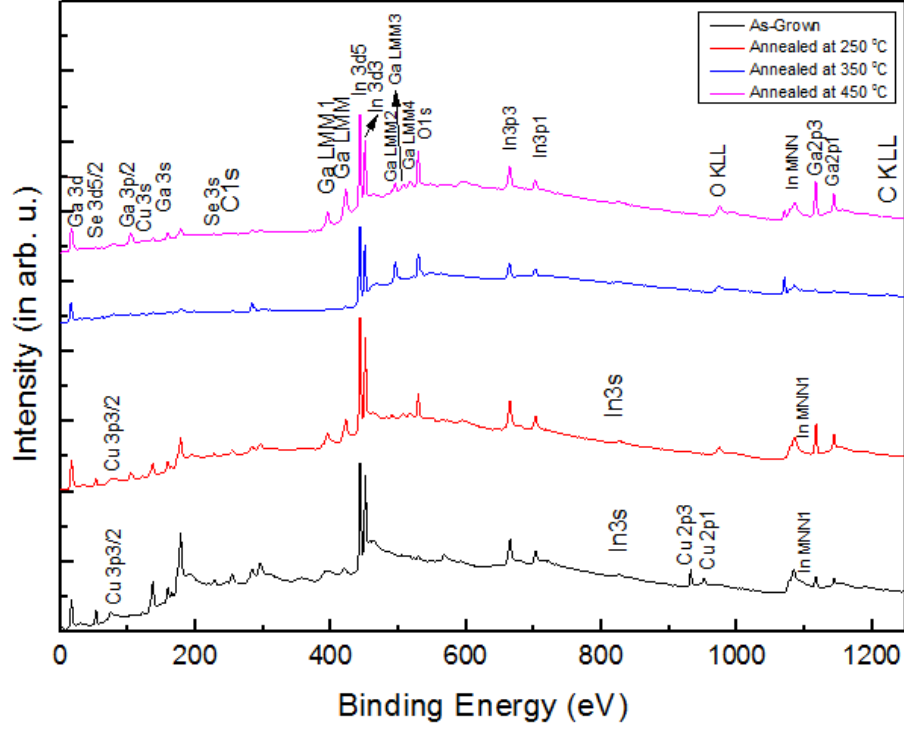
Şekil 4.14’ten de görüldüğü gibi film yüzeylerinde içerik elementlerinin hepsi görülmektedir. Se ve Cu elementlerinin, In ve Ga elementlerine göre yüzeyde daha az bulunduğu XPS spektrumundan görülmektedir. Bunun sebebi ise EDAX sonuçlarında gösterildiği gibi bakırın yüzdesel olarak filmde az bulunması ve XPS’in EDAX ölçümlerine göre daha yüzeyden ölçüm almasından dolayı, bakırın daha yüzeyde toplanma ihtimalinin olması gösterilebilir.



Şekil 4. 12 : 350°C’de tavlanan $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ film için elde edilen XPS spektrumu.



Şekil 4. 13 : 450°C’de tavlanan $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ film için elde edilen XPS spektrumu.



Şekil 4. 14 : Dört dakika boyunca argon ile bombardıman edilen ısıtılmamış, 250°C, 350°C ve 450°C’de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin XPS spektrumlarının karşılaştırılması.

Cu 3p_{3/2} kabuğundan alınan pikler ısıtılmamış ve 250°C’de tavllanmış filmlerde görülürken 350°C ve 450°C’de tavllanmış filmlerde görülmektedir. Ölçüm alınan film örneklerinin farklı olması ve kaplama esnasında homojen bir dağılım olmaması bu durumun sebepleri arasında gösterilebilir. Film yüzeylerinde argon ile aşındırma sonrası karbon ve oksijenin çok az bir miktarda kaldıkları görülmektedir.

Tüm filmlerin spektrumlarında galyum ve indiyum görülmektedir. EDAX sonuçlarında gösterildiği gibi ısıtılmamış ve 250°C ve 450°C’de tavllanmış filmlerde bu elementlerin şiddetlerinde çok küçük miktarda dalgalanmalar gözlenmektedir.

4.1.2 Elektriksel ölçüm analizleri

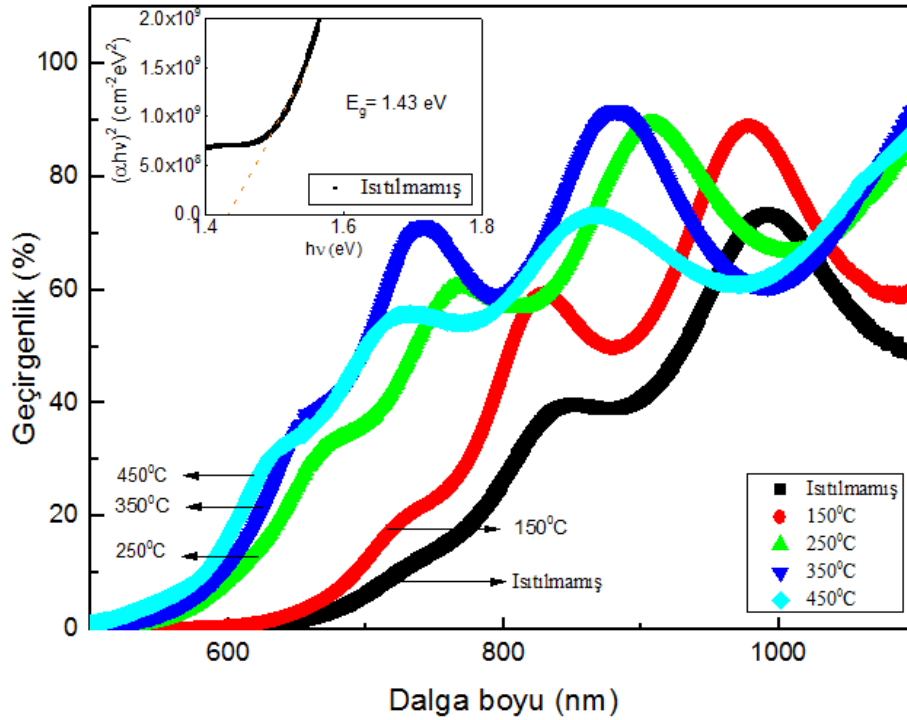
$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin gerçekleştirilen optiksel ve yapısal karakterizasyon teknikleri sonucunda elde edilen bilgiler bir araya getirilip yorumlandığında optimum şartların (kristallaşma derecesi ve yasak bant enerji aralığı), örneğin 450 °C’de tavllanmasıyla sağlandığı görülmüştür. Başka bir deyişle kaplanan $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin üretilmesi planlanan güneş pili yapısında soğurma katmanı olarak kullanılması

planlandığı için optimum tavlama sıcaklığı belirlenmesi büyük bir önem arz etmektedir. Elde edilen sonuçlar değerlendirildiğinde bu koşulların 450 °C tavlama sıcaklığında sağlandığı görülmüştür. Dolayısıyla soğurma katmanı olarak görev alacak materyalin öz direnç değeri, oluşturulacak olan güneş pilinin verimi üzerinde önemli bir etkisinin olmasından dolayı değerinin belirlenmesi son derece önemlidir. 450°C’de tavlanan örneğin öz direnç değerinin belirlenmesi için dört-nokta prob tekniği kullanıldı. Elde edilen iletkenlik ve öz direnç değerleri Çizelge 4.3’te verilmiştir. Oda sıcaklığında ölçülen öz direnç değeri $3.7 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ olarak bulundu. Literatürde bildirilen diğer kalkoprit bileşiklerle mukayese edildiğinde bu değer kabul edilebilir bir seviyede olduğu görülmektedir.

Çizelge 4. 3 : 450°C'de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmin dört-nokta prob tekniğiyle ölçülen elektriksel değerleri.

Sıcaklık İşlemi	Öz Direnç (ρ)	İletkenlik (σ)
450°C	3.77k Ωcm	$0,26 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$

4.1.3 Optiksel ölçüm analizleri



Şekil 4. 15 : $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin geçirgenlik sonuçları.

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin optiksel özellikleri, geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri alınarak ısıtılmamış ve 150°C - 450°C arasında 30 dakika boyunca tavllanmış örnekler için gerçekleştirildi. Geçirgenlik ölçümleri UV_VIS spektrofotometre ile 400-1100 nm dalga boyu arasında gerçekleştirildi. Elde edilen geçirgenlik spektrumu Şekil 4.15'te verilmiştir. Filmlerin yansıma ölçümleri ise NKD cihazı ile 500-1000nm dalgaboyu aralığı için gerçekleştirildi. Elde edilen spektrum Şekil 4.16'da gösterilmiştir..

Şekil 4.15'ten de görüldüğü gibi geçirgenlik değerleri tüm filmler için 800-1000 nm dalga boyu aralığı için %40'ın üzerindedir. Geçirgenlik değerleri 350°C tavlama sıcaklığına kadar artmakta, 450°C tavlama sıcaklığında ise bir miktar düşmektedir. Şekil 4.16'ya bakıldığında ise yansıma değerlerinin ortalama %20 civarında olduğu görülmektedir.

Ayrıca şekilden de açıkça görüleceği üzere geniş bir dalga boyu aralığı için artan tavlama sıcaklığıyla beraber yansıma değerlerinde sistematik bir azalma söz konusudur. Geçirgenlik ve yansıtma değerlerinin değişmesinde artan sıcaklıkla beraber XRD çalışmasında da ortaya konulduğu gibi kristallik derecesindeki iyileşme meydana geldiği ve yüzeydeki pürüzlük derecesinin önemli bir etkisi olduğu yüksek ihtimal dahilindedir.

Özellikle SEM görüntülerinden anlaşıldığı üzere artan sıcaklıkla beraber yüzey daha pürüzsüz bir hale gelmektedir. Bu da beraberinde film yüzeylerinde ışığı yansıtan saçılma merkezlerinin sayısının azalması anlamına gelmektedir. Dolayısıyla artan sıcaklıkla beraber yansıma seviyesinde azalma gözlenmesi beklenen bir sonuçtur. Benzer şekilde 450°C 'de tavlanan örnek hariç artan tavlama sıcaklığıyla beraber geçirgenlik değerinde sistematik bir artış olduğu görülmektedir. Buna sebep olarak tavlama sıcaklığıyla beraber kristal yapıda görülen iyileşme ve hacimsel saçılma merkezlerin yoğunluğundaki azalma gösterilebilir. Artan sıcaklıkla beraber yapıda mevcut bulunan baskın fazın kristal derecesinde iyileşme olduğu XRD ölçüm analizlerinde ortaya konmuştu. Bu da geçirgenlik spektrumunda ortaya çıkan davranışı destekler nitelikte olduğunu ortaya koymaktadır.

Üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yasak enerji bant aralıkları elde edilen yansıma ve geçirgenlik spektrumları kullanılarak Formül 2.16 vasıtasıyla hesaplandı. Bunun için yansıma ve geçirgenlik değerleri kullanılarak filmlerin öncelikle soğurma

katsayıları belirlendi. Daha sonra, $(\alpha \cdot h\nu)^2 - h\nu$ grafiği çizilerek, eğrinin lineer bölgesinin enerji ($h\nu$) eksenine uzatılmasıyla eksen kestiği noktada $((\alpha \cdot h\nu)^2 = 0)$ enerji bant değerleri belirlendi.

Farklı örnekler için hesaplanan yasak bant enerji aralıkları Çizelge 4.4'te verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere ısıtılmamış ve 250°C, 350°C ve 450°C'de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmler için enerji bant aralığı değerleri sırasıyla 1.43, 1.50, 1.58, 1.66 ve 1.69 eV olarak hesaplandı.

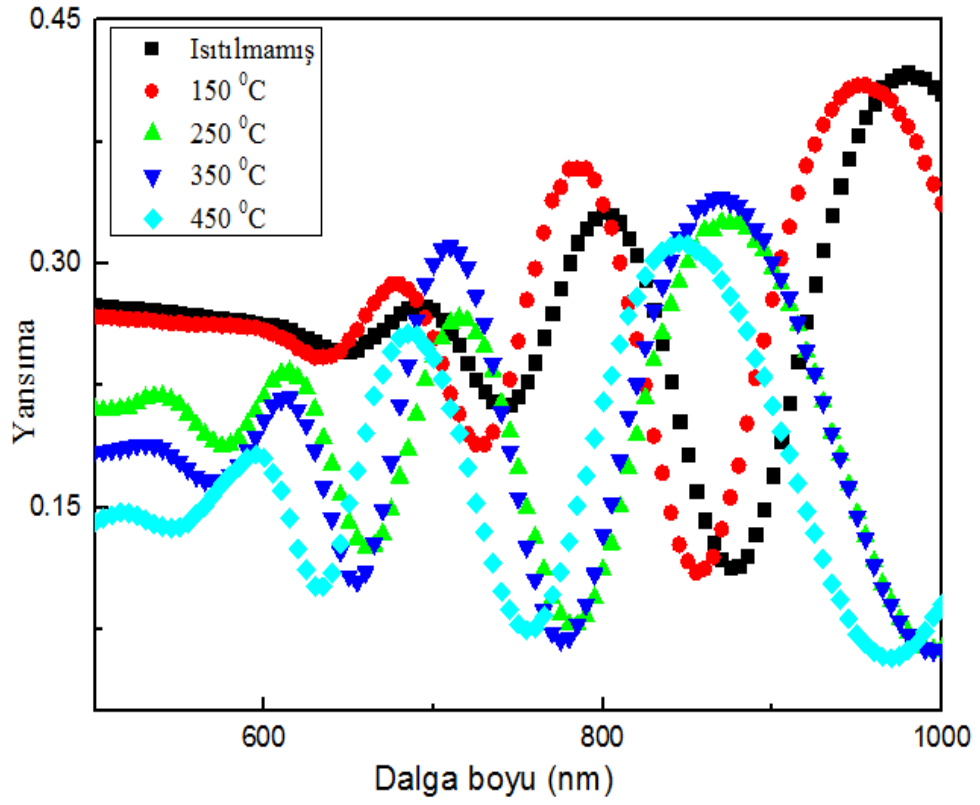
Üretilen filmlerin XRD desenlerine bakıldığında 450°C tavlama sıcaklığındaki filmde baskın fazın In_4Se_3 olduğu ve enerji bant değerinin 1.69 eV olduğu görülmektedir. Yapılan bir çalışmada [65], 450°C'de tavllanmış filmde bu fazın enerji bant aralık değeri 1.24 eV olarak belirlenmiştir.

Üretilen 450°C'de tavllanmış filmlerde bulduğumuz enerji bant değerinin bu çalışmadan daha yüksek olarak çıkması, filmlerde Ga içerikli fazların bulunması ve Ga eklenmesinin enerji bant değerlerini artırmasıyla gerçekleşmiş olabilir. CIGS ince filmlerin üretildiği başka bir çalışmada da [67], filmlerde Ga konsantrasyonunun artması enerji bant değerlerinin artmasına sebep olmuştur.

Tablodan da görüldüğü gibi, artan tavlama sıcaklığıyla beraber düzenli olarak yasak bant enerji aralığında bir artış gözlenmektedir. Sıcaklık arttıkça filmlerin enerji bant değerlerinin artmasında, verilen ısısal enerji sayesinde film içerisindeki bozuklukların (defects) azalması sebep olarak gösterilebilir.

XRD sonuçlarından da gözlemlendiği gibi tavlama sıcaklığı arttıkça baskın fazın kristalleşme derecesinde önemli bir iyileşme gerçekleşmektedir. Bunu ilgili faza ait piklerin artan şiddetinden anlamak mümkündür.

Ayrıca yapıda mevcut bulunan bir çok ikilili, üçlü ve dörtlü fazlara ait enerji seviyelerinin yasak enerji bant aralığında bulunması yüksek olasılık dahilindedir. Artan tavlama sıcaklığıyla beraber bunların bu bölgeden süpürülmeleri, filmleri, yasak bant enerji aralığını artırma yönünde bir eğilime sevketmesi mümkündür.



Şekil 4. 16 : CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ ince filmlerin yansıtma sonuçları.

Çizelge 4. 4 : CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ ince filmleri için hesaplanan enerji bant değerleri.

Tavlama Sıcaklığı	Enerji bant değeri (eV)
Isıtılmamış	1,43
150 ⁰ C	1,50
250 ⁰ C	1,58
350 ⁰ C	1,66
450 ⁰ C	1,69

4.2 Isısal Buharlaştırma ile Üretilen Tek Faz $\text{CuIn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Se}_2$ İnce Filmler

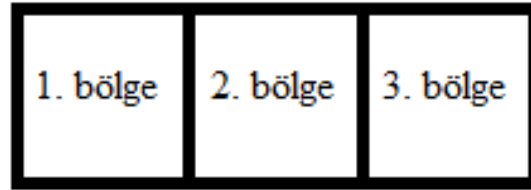
$\text{CuIn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Se}_2$ kristal toz kullanılarak tek faz $\text{CuIn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Se}_2$ ince filmler ısısal buharlaştırma işlemiyle normal mikroskop cam alttaşlar üzerine, alttaş materyaller ısıtılmadan kaplandı. Tavlama işleminin filmin fiziksel ve kimyasal özelliklerini nasıl etkilediğini görmek amacıyla ısıtılmamış ve 150°C - 450°C sıcaklıkları arasında tavllanmış filmler için optiksel, elektriksel, yapısal ve yüzeysel analizleri gerçekleştirildi. Filmlerin DEKTAK profilometre ile ölçülen kalınlıkları ortalama 700 nm olarak belirlendi.

4.2.1 Yapısal, kompozisyonel ve yüzeysel karakterizasyon

4.2.1.1 SEM ve EDAX ölçüm analizleri

Üretilen $\text{CuIn}_{0,9}\text{Ga}_{0,1}\text{Se}_2$ ince filmlerin içerik ölçümleri ısı işlem görmemiş (as-grown) bir örnek için gerçekleştirildi. Örneğin farklı bölgelerinden ölçümler alınarak (sol , orta ve sağ bölgeler) filmin homojenliği değerlendirildi. Ölçüm alınan bölgelerin temsili gösterimi Şekil 4.17’de verilmiştir.

Ölçümlerin tamamı 20 kV enerji değerinde gerçekleştirildi. Bu üç bölgeye ait içerik spektrumları Şekil 4.18-4.20’de verilmiştir. Bu bölgeler için elde edilen içerik elementlerinin atomik yüzde değerleri Çizelge 4.5’te verilmiştir.



Şekil 4. 17 : Örneğin EDAX ölçümü alınan bölgeleri.

Çizelgeden de açıkça görüleceği üzere, tanımlanan bölgelere göre elementlerin atomik olarak yüzdesel dağılımına bakıldığında, tüm elementler için sabit bir dağılımın olmadığı, elementlerin dağılım yüzdelерinde küçükte olsa dalgalanmalar olduğu görülmektedir.

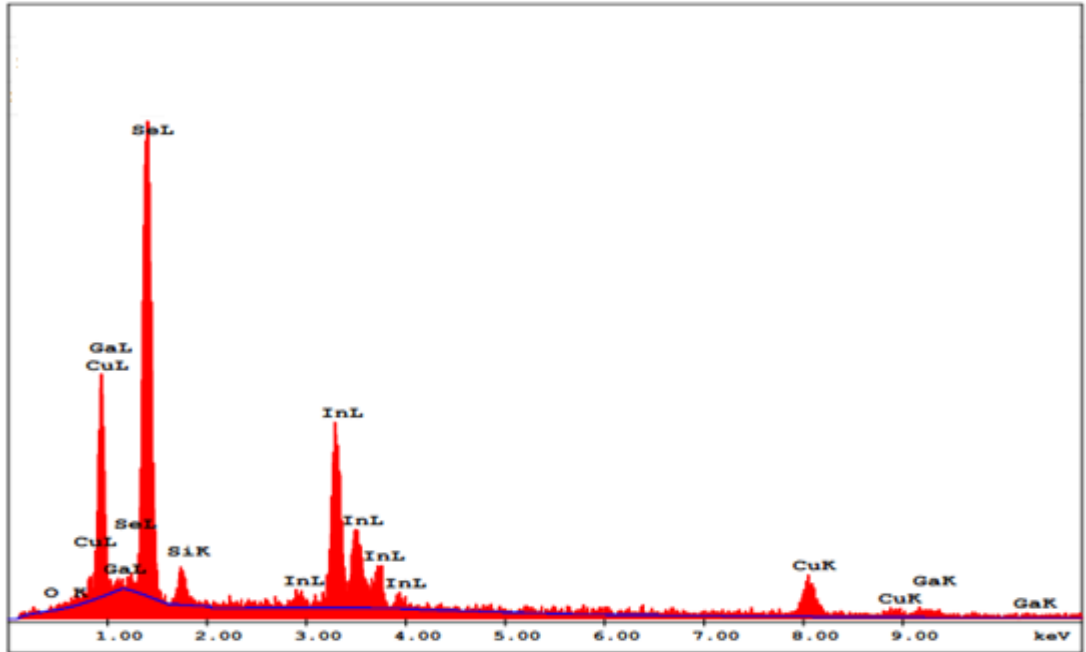
Bakır (Cu) elementi 1. ve 3. bölgelerde neredeyse aynı iken orta bölgede yaklaşık yüzde bir oranında daha fazladır. Galyum (Ga) elementi de orta bölgede sol ve sağ bölmelerden daha fazla miktarda görünmektedir. Selen (Se) ise orta bölgede sol ve

sağ bölmelerden daha az miktarda çıkmıştır. İndiyum (In) ise en yüksek oranda 3. bölgede görülmektedir.

Genel olarak üretilen filmlerin içerik elementlerin yüzdelere bakıldığında planlanan stokiyometrik oranlarda olmadığı görülmektedir. Özellikle Cu yüzdesi olması gereken %25 değerinden oldukça düşük bir değerde yapıda yer almaktadır.

Öte yandan Ga ise olması gereken %2.5 değerinin neredeyse iki katı kadar bir oranla yapıda yer almaktadır. Ayrıca selenizasyon işlemine tabi tutulmadığı halde kaplanan örneğin Se-zengini bir içeriğe sahip olduğu görülmektedir. İndium elementi planlanan stokiyometrik oran için gereken 22.5% değerine oldukça yakındır.

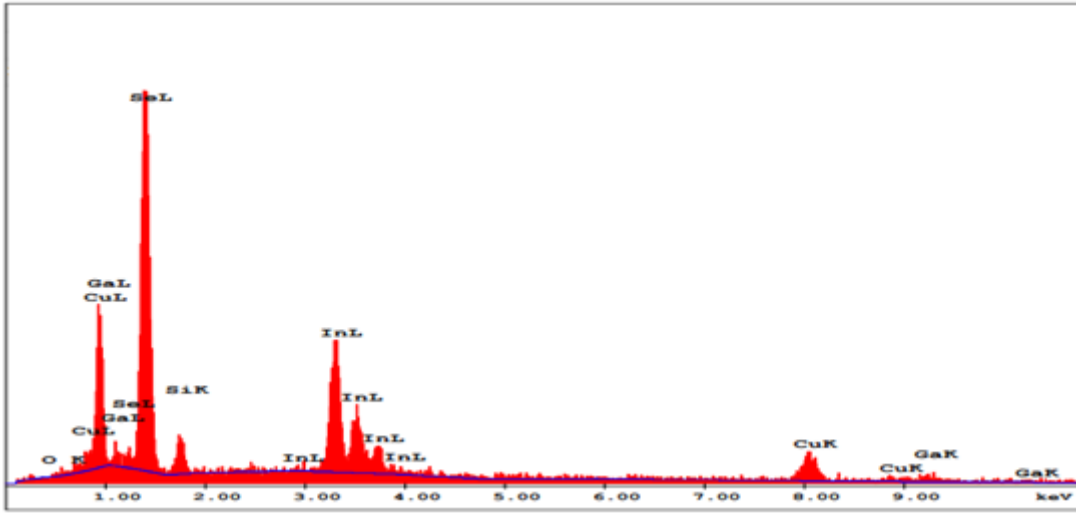
Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda kaplanan $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin stokiyometrik olmadığı ortaya çıkmaktadır. Bunun altındaki neden daha önceden de ifade edildiği gibi, içerik elementlerinin buhar basınçlarının birbirinden oldukça farklı olmasından dolayı kaplama esnasında buharlaştırılan toz kaynağından stokiyometrik bir buhar oluşturumamasıdır.



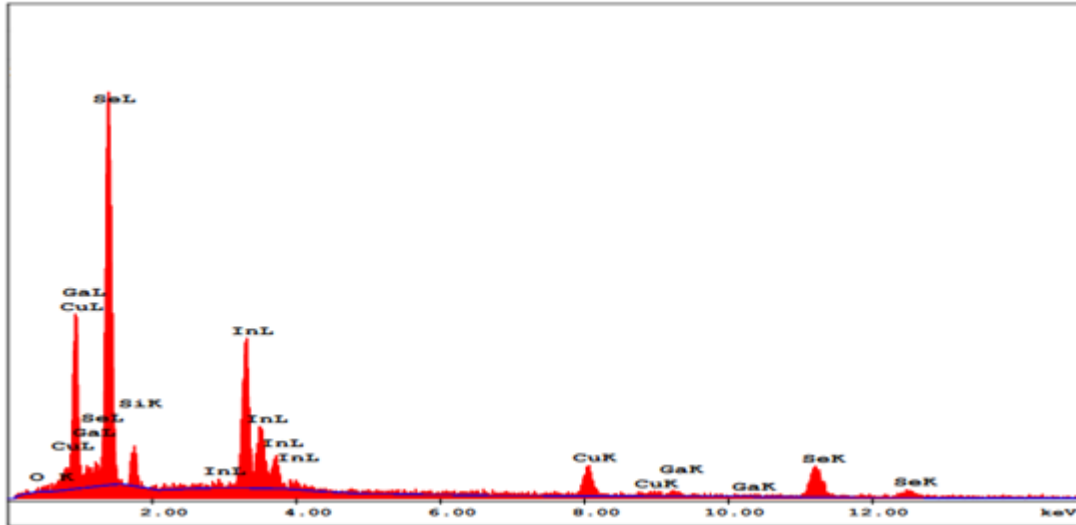
Şekil 4. 18 : Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin sol bölgesinden alınan içerik spektrumu.

Çizelge 4. 5 : Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin farklı bölgelerinden alınan içerik yüzde element oranları

Bölge	Cu (%)	In (%)	Ga (%)	Se (%)
Stokiyometrik yüzde	25.00	22.50	2.50	50.00
Sol	14.61	21.66	5.02	58.71
Orta	15.36	22.19	5.13	57.32
Sağ	14.91	23.00	4.20	57.89



Şekil 4. 19 : Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin orta bölgesinden kaydedilen içerik spektrumu.



Şekil 4. 20 : Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin sağ bölgesinden kaydedilen içerik spektrumu

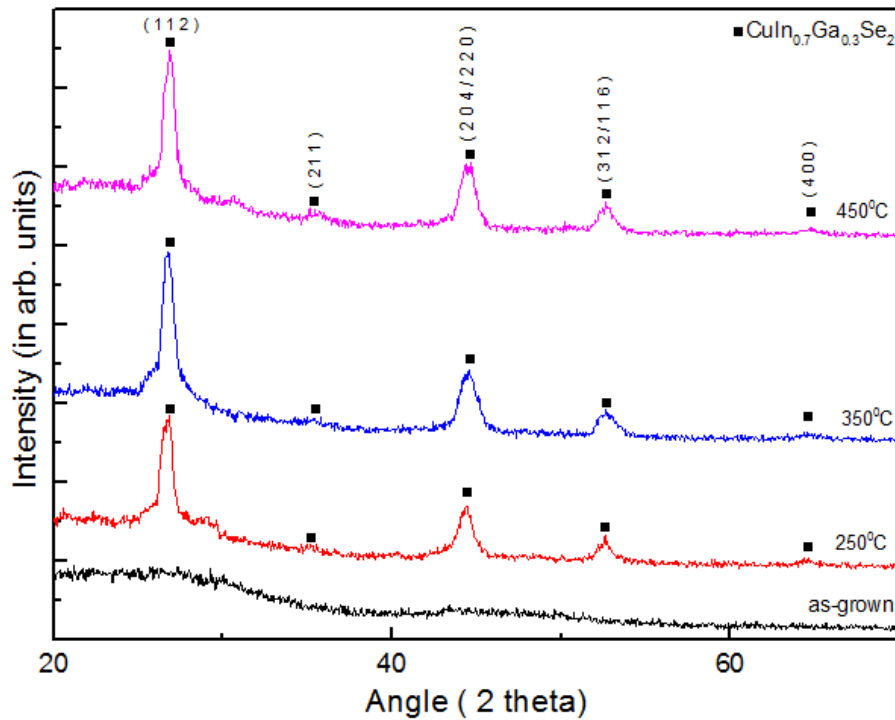
4.2.1.2 X-ışın kırınım ölçüm analizleri

CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ filmler için XRD ölçümleri, ısıtılmamış ve 250°C, 350°C ve 450°C sıcaklıklarında tavllanmış filmler için gerçekleştirildi. Filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.21’de verilmiştir.

Şekil 4.21’den de görüldüğü ısıtılmamış filmler herhangi bir pik vermemekte ve amorf yapıdadır. Kaplama esnasında alttaşa çekirdeklenme için yeterli derecede sıcaklığın verilmemesi, ısıtılmamış filmlerde kristalleşmenin başlamamasına sebep olmuştur. Çoklu kristal yapıya geçiş ise 250°C tavlama sıcaklığında gerçekleşmiştir. Filmlerde tavlama sıcaklığı 350°C’ye arttığında pik şiddetlerinin arttığı gözlemlenmektedir. 450°C tavlama sıcaklığında ise pik şiddetleri neredeyse aynı kalmıştır.

Filmlerin XRD desenlerine bakıldığında yapıda tek bir fazın olduğu görülmektedir. Bu fazın CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ olduğu ve baskın pikin (1 1 2) yöneliminde olduğu görülmektedir [68].

Filmlerin içerisinde CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ bileşiğine ait pikler görülmemektedir. Bu stokiometriye filmlerin üretilmemiş olması, bu fazın elde edilememesine sebep olmuş olabilir.

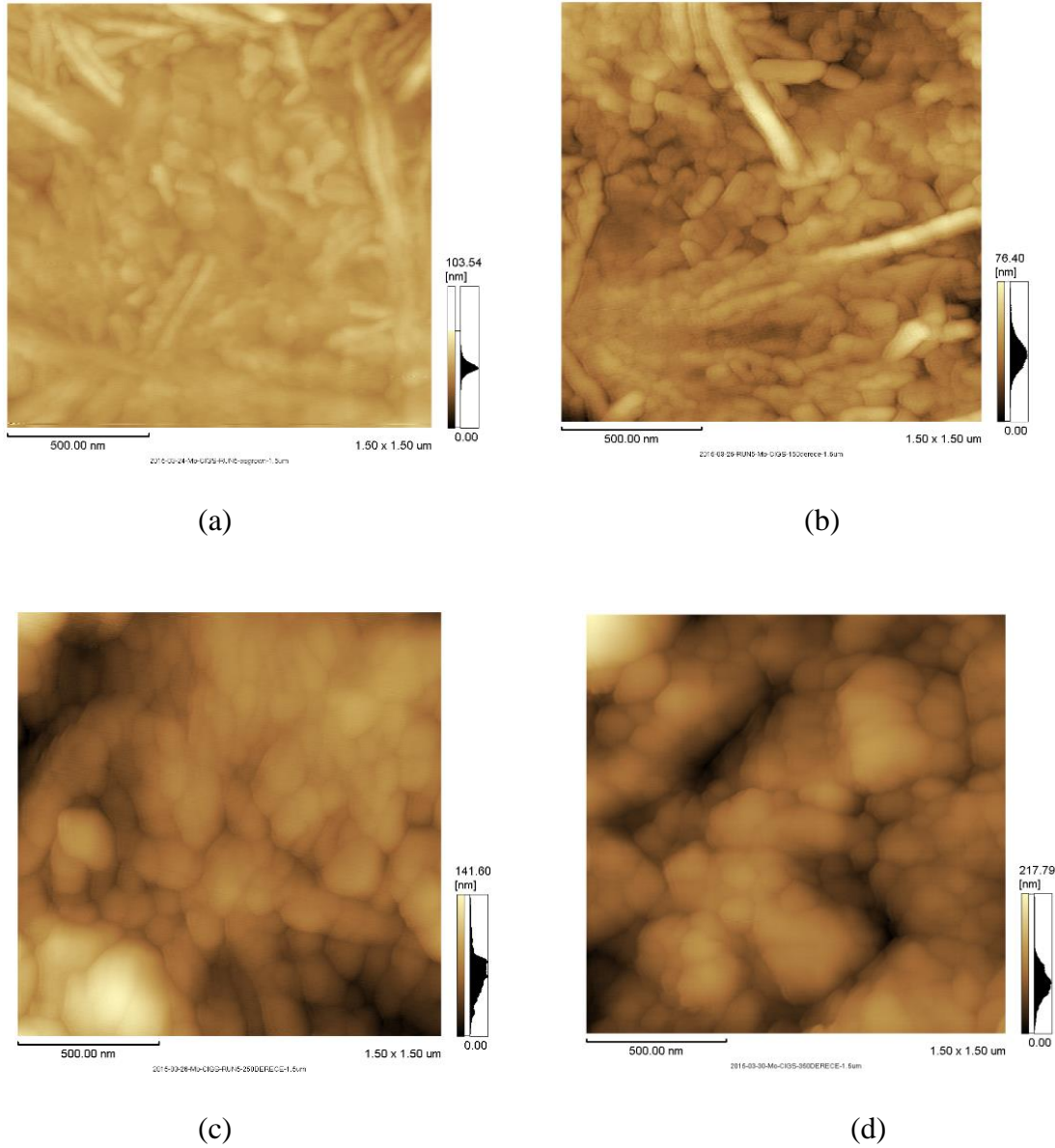


Şekil 4. 21 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklarda tavllanmış CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ filmlerin XRD sonuçları.

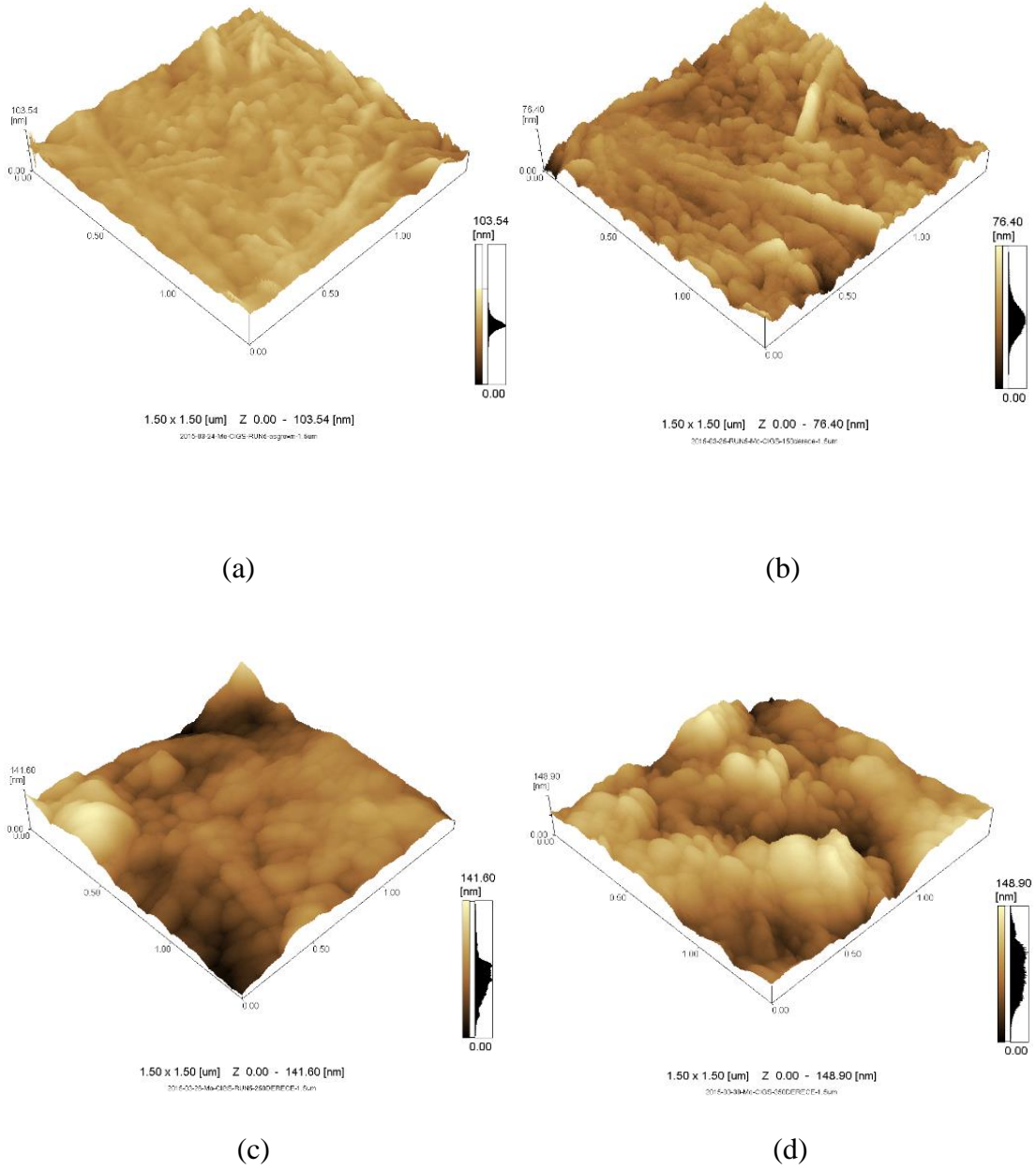
Filmlerde, tavlama sıcaklığı arttıkça kristalleşmenin şiddetlendiği, yapıdaki piklerin şiddetlenmesinden anlaşılmaktadır. AFM sonuçları da sıcaklık artışının filmin yüzeyindeki pürüzlülükleri daha aza indirdiğini göstermiştir.

Sıcaklık artışının film içerisinde bulunan bozuklukları daha aza indirmesiyle daha homojen ve kristalin bir yapı oluşmuştur. Kristalliğin artmasıyla beraber, fotoiletkenlik sonuçlarında da görüldüğü gibi filmlerin iletkenliği artmaktadır.

4.2.1.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm analizleri



Şekil 4. 22 : a) Isıtılmamış, b) 150°C, c) 250°C ve d) 350°C’de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri



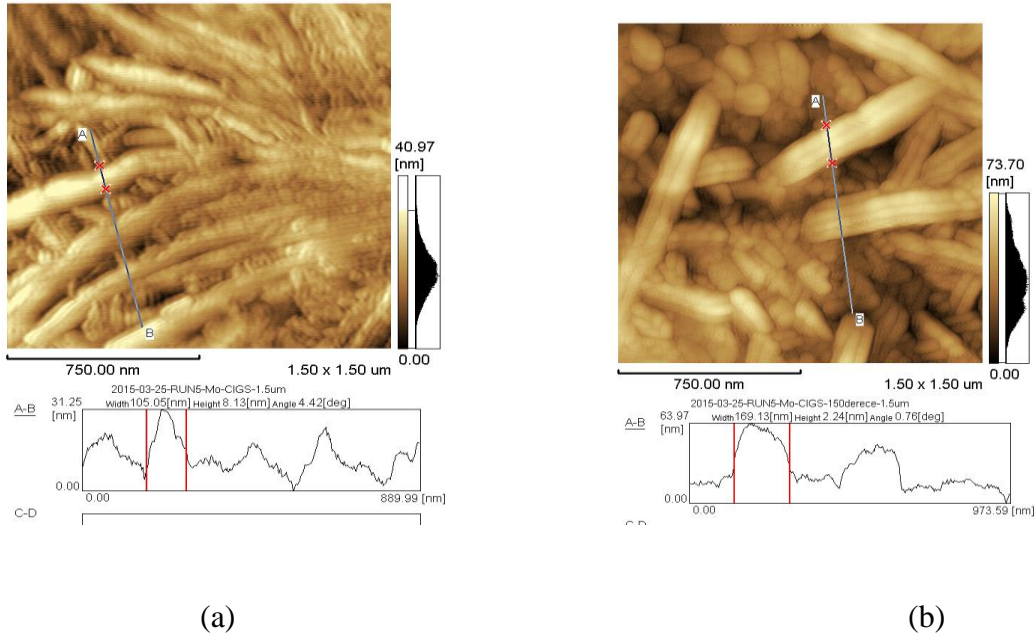
Şekil 4. 23 a) Isıtılmamış, b) 150°C, c) 250°C ve d) 350°C’de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.

Üretilen $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzey karakteristiğini belirlemek amacıyla AFM ölçümleri ısıtılmamış, 150°C, 250°C ve 350°C’de tavllanmış filmler için gerçekleştirildi. Elde edilen iki-boyutlu ve üç-boyutlu görüntüler sırasıyla Şekil 4.22 ve Şekil 4.23’te gösterilmiştir.

AFM görüntüleri molibden (Mo) foil alttaş üzerine kaplanan $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmler için elde edildi. Isıtılmamış ve 150°C’de tavllanmış filmlerin üzerlerinde uzunlamasına yapıların oluştuğu gözlenmektedir. Çapları daha üst sıcaklıkta tavlanan

filmlere göre daha küçüktür. Oluşan bu uzunlamasına yapıların sebebi, *molibden foil*'un cam gibi tamamen düz olmaması, filmin birikirken foil materyalin yüzey yapısının şekline göre birikmiş olması gösterilebilir. Ayrıca bu yapıların tamamen aynı yönde olmaması, *foil* üzerindeki yapının simetrik olmamasından dolayı kaynaklanabilir.

Filmlerin AFM görüntülerine bakıldığında, tüm filmlerin yüzeylerinde pürüzlülük gözlenmektedir. Isıtılmamış filmde bu pürüzlülük oranı daha yüksek iken, artan tavlama sıcaklığıyla beraber 350°C ve 450°C'de ki filmlerin yüzeylerinde bulunan tanecik ve topaklanmalar yayılarak film daha pürüzsüz bir hale gelmiştir. Sıcaklık arttıkça filmlerin yüzeylerinin düzgünleşmesi, XRD sonuçlarındaki sıcaklık artışının kristal yapısını artırması ve iyileştirmesiyle ilişkilendirilebilir. Ayrıca Şekil 4.28'de gösterilen filmlerin yansıma sonuçlarına bakıldığında, yansıma sonuçlarının giderek azaldığı görülmektedir. Bu da film yüzeyin yansıtan düzlemlerin azaldığı ve bunun kristallik yapısını artırdığı, bu yüzden film yüzeyinde iyileşmeler olduğu söylenebilir. Ayrıca sıcaklık artışıyla beraber iletken olan molibdenin genleştiği, bunun da film yüzey görüntüsünü bir miktar etkileyeceği söylenebilir.

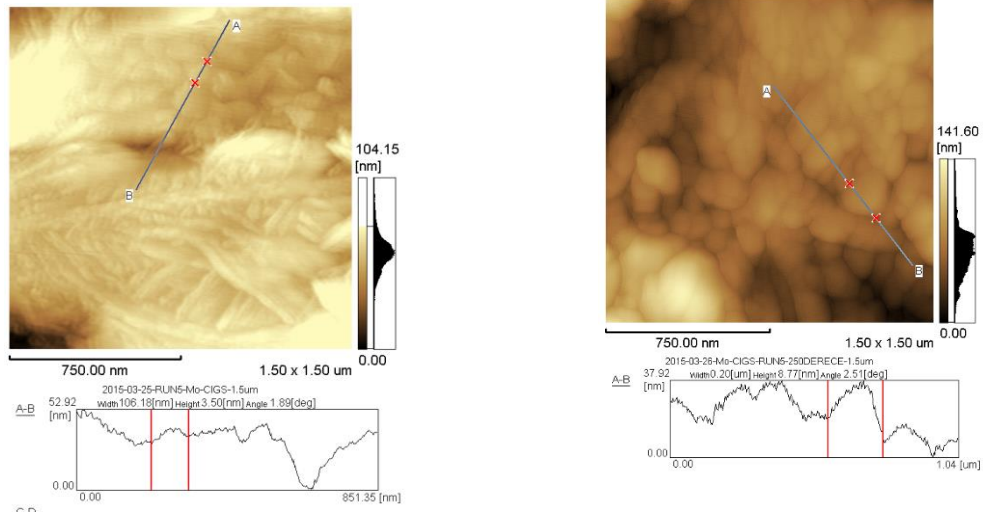


Şekil 4. 24 : a) Isıtılmamış ve b) 150°C'de tavllanmış filmlerde bulunan uzunlamasına yapıların boyutları.

Şekil 4.24'te gösterilen, alttaş yüzeyinden kaynaklandığı düşünülen çubuklaşma şeklindeki yapıda ise, uzunlamasına görülen yapıların çapları ısıtılmamış filmde 105

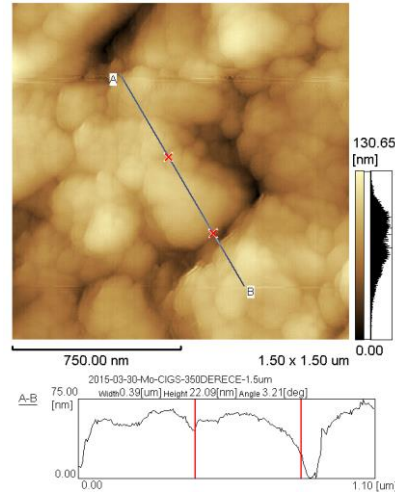
nm civarında görülürken, 150 °C’de tavllanmış filmde bu boyutun 170 nm civarında olduğu görülmektedir. Filmlerin tanecik boyutları Şekil 4.25’te de gösterildiği gibi ısıtılmamış (as-grown) filmde 100 nm civarında iken 250 °C tavlama sıcaklığında 200 nm, ve 350 °C tavlama sıcaklığında ise 300 nm üzerindedir.

Sıcaklık artışının film yüzeyindeki tanecikleri genişlettiği, yapının daha pürüzsüz bir hale gelerek kristalleşmenin arttığı görülmüştür. Artan sıcaklıkla beraber tanecik boyutlarının da artma nedeni daha önceden de belirtildiği üzere artan tavlama sıcaklığıyla beraber artan enerji ile birlikte küçük boyutlu taneciklerin bir araya gelmesiyle daha büyük boyutlarda tanecik oluşturması olarak gösterilebilir.



(a)

(b)



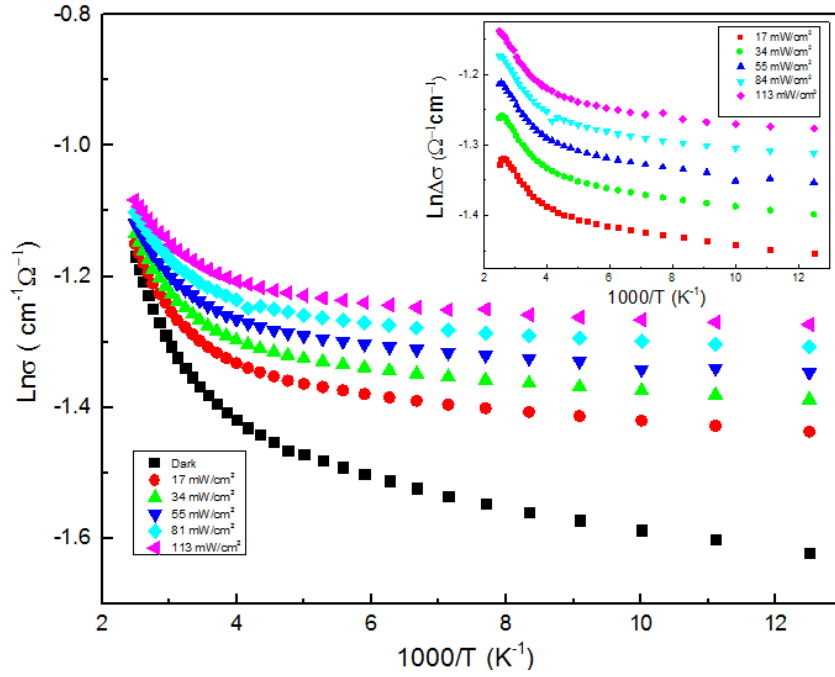
(c)

Şekil 4. 25 : a) Isıtılmamış, b) 250°C ve c) 350°C’de tavllanmış filmlerin tanecik boyutları.

4.2.2 Elektriksel ölçüm analizi

Filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla, fotoiletkenlik ölçümleri karanlık (dark) ve 17, 34, 55, 81 ve 113 mW/cm² ışık şiddetlerinde gerçekleştirildi. Bu ölçümler ısıtılmamış (as-grown) ve çoklu kristal yapıya geçişin gerçekleştiği 250°C tavlama işlemi uygulanan örnekler üzerinde gerçekleştirildi. Filmlerin oda sıcaklığında ölçülen öz direç (resistivity) değerleri Çizelge 4.8’de gösterildiği gibi ısıtılmamış örnek için $6,1 \times 10^{-3} \Omega\text{cm}$ ve 250 °C’de tavllanmış örnek için $6,5 \times 10^5 \Omega\text{cm}$ olarak belirlendi. Fotoiletkenlik, aydınlık iletkenlikten karanlık iletkenlik çıkartılarak bulundu. 250 °C’de tavllanmış CuIn_{0,9}Ga_{0,1}Se₂ filmin karanlık ve 17, 34, 55, 81 ve 113 mW/cm² aydınlık iletkenliklerinin sıcaklığa göre nasıl değiştiği Şekil 4.26’da verilmiştir. Bu grafikte fotoiletkenliğin ($\Delta\sigma$) sıcaklıkla nasıl değiştiği grafik içerisinde küçük bir ek olarak verilmiştir. Şekil 4.26’dan da görüldüğü gibi ışık şiddeti arttıkça fotoiletkenlik de artmaktadır. Karanlık ve tüm aydınlık şiddetlerdeki iletkenliğe bakıldığında, iletkenliğin değişimi iki bölgeye ayrılmaktadır: Düşük sıcaklık bölgesi (80-240K) ve yüksek sıcaklık bölgesi (250-400K). Düşük sıcaklık bölgesinde karanlık akım için sıcaklık arttıkça iletkenlik artmaktadır. Aydınlık akımlarda ise bu artış çok küçük bir miktardadır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise hem karanlık hem de aydınlık akımlardaki tüm iletkenliklerde yüksek derecede bir artış mevcuttur. Fotoiletkenliğe bakıldığında düşük sıcaklık bölgesinde tüm şiddetlerde sıcaklık arttıkça yavaşça gözlenen bir artış vardır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise bu artış büyük miktardadır. Karanlık akım kullanılarak lineer olan bu iki bölgenin eğimi kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 4.6’da da verildiği gibi düşük sıcaklık bölgesi (80-240) için 1.39 meV ve yüksek sıcaklık bölgesi (250-400) bölgesi için ise 20.95 meV olarak hesaplanmıştır. Farklı değerlerde aktivasyon enerjilerinin bulunması, bant aralığı içerisinde farklı enerji seviyelerinin bulunduğunu göstermektedir. Isıtılmamış örnek için ise karanlık ve aydınlık akımlarda yapılan ölçümlerde ışık şiddeti arttıkça iletkenlikte büyük bir artış gözlenmemektedir. Isıtılmamış örneğin karanlık iletkenliğinin lineer bölgeleri 4 farklı kısımdan oluşmaktadır. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Işık şiddeti arttıkça filmlerin iletkenliğinde bir artış gözlenmemekle beraber sıcaklık arttıkça filmlerin iletkenliklerinde önemli değişiklikler olmaktadır. Filmin dört farklı sıcaklık bölgesine göre iletkenlik davranışı şu şekildedir: 80-150K sıcaklık bölgesinde filmin iletkenliği düşmekte, 160-220K sıcaklık bölgesinde iletkenlik yavaşça artmakta, 230-

290K sıcaklık bölgesinde ise iletkenlik çok yüksek derecede bir artış göstermekte ve son olarak 300-400K sıcaklık bölgesinde filmin iletkenliği düşmektedir. Bu sıcaklık bölgeleri için hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 4.7'de de verildiği gibi sırasıyla 0.71, 0.43, 8.88 ve 15.70 mW/cm² olarak hesaplanmıştır. Farklı değerlerde aktivasyon enerjilerinin olması yasak enerji bant aralığında farklı enerji seviyelerinin olduğunu göstermektedir. 300-400K sıcaklığı arasında iletkenliğin düşmesi fotoiletkenliğin ısısal (thermal) söndürmesi olarak açıklanabilir [69].



Şekil 4. 26 : 250°C'de tavllanmış örneğin fotoiletkenlik ölçümü.

Böyle bir durumda sıcaklık arttıkça yeni rekombinasyon mekanizmaları oluşmuş ve serbest taşıyıcıları tuzaklayarak iletkenliğin düşmesine sebep olmuş olabilir.

Çizelge 4. 6 : 250°C'de tavllanmış filmlerin sıcaklık bölgelerine göre aktivasyon enerjileri

Sıcaklık Bölgesi (K)	Aktivasyon Enerjisi (meV)
400-250	20,95
240-80	1,39

Çizelge 4. 7 : Isıtılmamış örnek için aktivasyon enerjileri.

Sıcaklık Bölgesi (K)	Aktivasyon Enerjisi (meV)
400-300	15.70
290-230	8.88
220-160	0.43
150-80	0.71

Çizelge 4. 8 Fotoiletkenlik ölçümünden alınan oda sıcaklığındaki elektriksel bazı ölçümler.

Örnek	ρ ($\Omega.cm$)	σ ($\Omega^{-1}.cm^{-1}$)
Isıtılmamış	$6,1 \times 10^{-3}$	162,63
250 ⁰ C	$6,5 \times 10^5$	$1,52 \times 10^{-6}$

Isıtılmamış filmlerde artan aydınlık akım şiddetlerine duyarlılık yokken, 250 °C’de tavllanmış filmde akım şiddeti arttıkça iletkenliğin arttığı gözlenmektedir. Işık şiddeti arttıkça, serbest taşıyıcı yoğunluğu artmakta ve bu da iletkenliğe katkı sağlayarak iletkenliğin artmasına sebep olmaktadır.

CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ ince filmlerle yapılan bir çalışmada [70], CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ ince filmler elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilmiş ve filmlerin özdirenç değerleri 450°C’deki alttaş üzerindeki filmler için 10⁵ Ωcm olarak bulunmuş ve daha düşük sıcaklıklardaki alttaşlar üzerine biriktirilen filmlerin özdirenç değerlerinde büyük farklılıklar görülmemiştir.

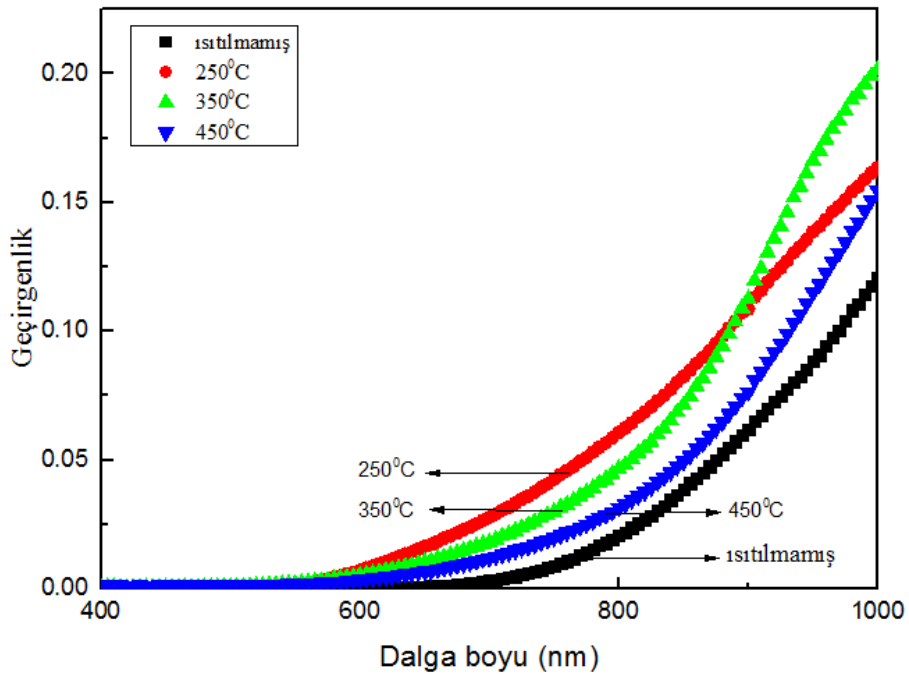
İki film için de hesaplanan aktivasyon enerjilerine bakıldığında, sıcaklık arttıkça aktivasyon enerjilerinin arttığı gözlemlenmektedir.

Şekil 4.21’de gösterilen XRD sonuçlarına bakıldığında ısıtılmamış filmin amorf yapıda, çoklu kristal yapısına geçişin 250°C’de olduğu görülmektedir. Isıtılmamış örnek için iletkenlik son derece yüksek olması yüzeyin metalik olduğunu göstermektedir. Buna neden olan en büyük etken ise bakırın filmin üst tabakasında yer

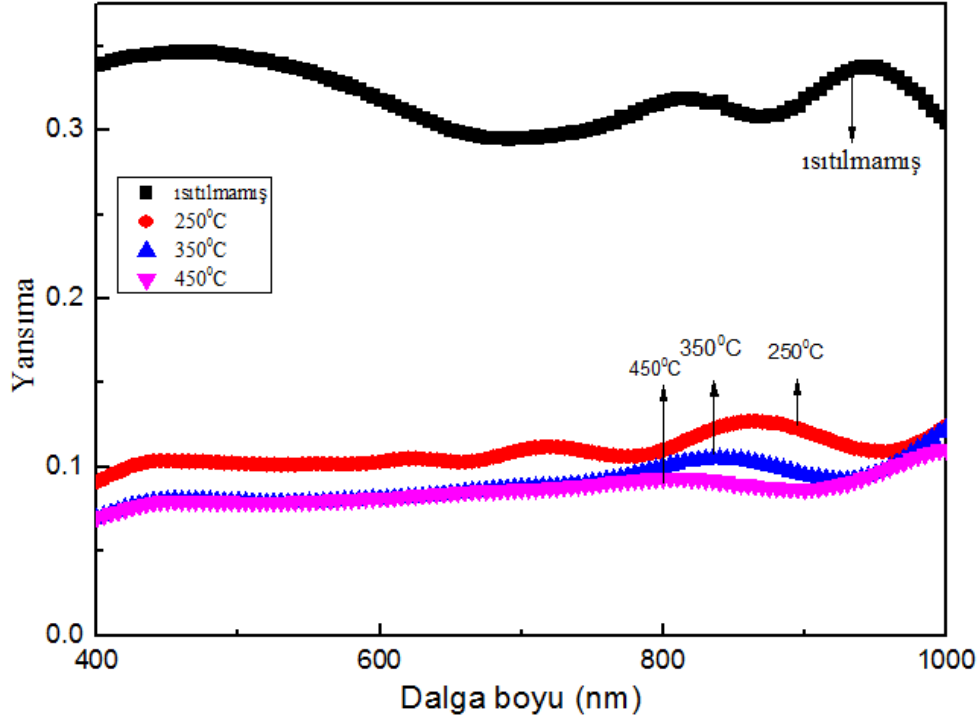
almasıdır. Dolayısıyla ısıtılmamış örneğin sıcaklık bağımlı iletkenliği, metallerde gözlenen standart davranışı sergilemektedir. Öte yandan örnek ısıtıldığında CIGS fazına geçmektedir. Tek faz oluşması yapının metalik fazdan yarı-iletken faza geçişi anlamına gelmektedir. Dolayısıyla tek fazın oluşmuş olduğu tavlama sıcaklığında öz direncin artmış olması beklenen bir sonuçtur.

4.2.3 Optiksel ölçüm analizi

Filmlerin optiksel davranışlarını incelemek amacıyla, ısıtılmamış ve 250°C-450°C arasında tavllanmış filmlerin geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri gerçekleştirildi. Filmlerin geçirgenlik ölçümleri NKD cihazı ile ısıtılmamış ve 250°C-450°C arasında tavllanmış filmler için 400-1000nm aralığında gerçekleştirildi. Daha geniş dalga boyunda geçirgenlik ölçümü almamızı sağlayan UV-VIS cihazı ile de ısıtılmamış ve 450°C'de tavllanmış filmlerin geçirgenlik değerleri ölçüldü ve bu geçirgenlik değerleri kullanılarak filmlerin soğurma katsayıları hesaplandı. Soğurma katsayıları yardımıyla $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafiği çizildi ve eğrinin lineer bölgesinin enerji eksenini kestiği nokta $((\alpha h\nu)^2 = 0)$ belirlenerek enerji bant değerleri bulundu. Filmlerin NKD cihazı ile elde edilen geçirgenlik ve yansıtma spektrumları sırasıyla Şekil 4.27 ve Şekil 4.28'de verilmiştir. Şekil 4.27'den de görüldüğü gibi geçirgenlik değerleri ısıtılmamış (as-grown) film 250°C sıcaklıkta tavlandığında filmin geçirgenlik değerleri büyük ölçüde



Şekil 4. 27 : CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ ince filmlerin ısıtılmamış ve tavllanmış filmler için geçirgenlik spektrumları



Şekil 4. 28 : CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ ince filmlerin ısıtılmamış ve tavlanmış filmler için yansıtma spektrumları.

artmaktadır. Şekil 4.28'e bakıldığında da ısıtılmamış filmin yansıtmasında 250°C'de büyük bir düşüş gözlemlenmektedir. Filmler 350°C sıcaklığında tavlendiğinde ise yine geçirgenlik ve yansıtma grafiklerinden görüldüğü gibi, bu filmlerin geçirgenlik değerleri 250°C sıcaklığında tavlanan filmde yüksek, yansıtma değerleri ise düşüktür. 450 °C sıcaklıkta tavlanan filmin ise geçirgenlik değeri, 350 °C'de tavlanan filmde daha düşük çıkmıştır. Yansıtma değerleri ise, 350 °C'de tavlanan filmde 800-1000 nm dalga boyu aralığında daha düşük, diğer dalga boylarında neredeyse aynıdır.

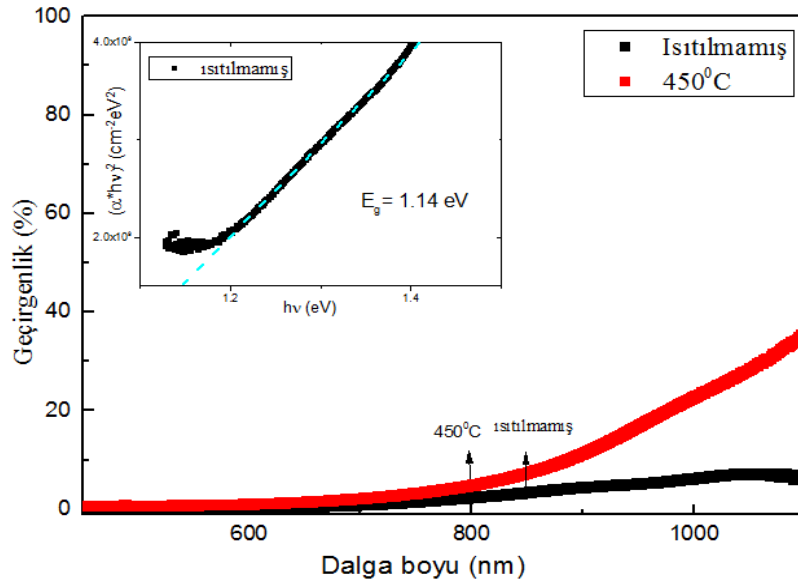
Filmler en yüksek geçirgenlik değerine 350°C sıcaklıkta ulaşmıştır. Şekil 4.21'de verilen XRD sonuçlarına bakıldığında da en iyi ve en şiddetli kristal yapının bu sıcaklıkta ortaya çıktığı görülmektedir. Buradan da filmlerin 350°C sıcaklığına ulaşana kadar filmlerde bulunan bozuklukların düzeldiği, yansıtma sonuçlarının azalmasından da anlaşılacağı gibi yansıtma düzlemlerinin azalmasıyla kristalin yapının arttığı, böylece geçirgenlik değerlerinin yükseldiği söylenebilir.

Yine XRD sonuçlarından da görüleceği gibi 450°C tavlama sıcaklığındaki filmlerin piklerinde bir miktar azalma görülmektedir. Geçirgenlik değerlerindeki düşüşte film yapısında artan sıcaklıkla beraber bazı yapı değişimlerinin meydana geldiğini göstermektedir. Şekil 4.29'da ısıtılmamış ve 450 °C'de tavllanmış filmlerin UV-VIS

cihazı ile alınan geçirgenlik değerleri ve küçük bir ilave olarak ısıtılmamış filmin soğurma katsayısının enerjiye göre değişimi verilmiştir. Grafikten de görüldüğü gibi UV-VIS cihazı ile alınan geçirgenlik değerleri NKD cihazı ile alınan değerlerle uyumluluk içerisindedir. Filmlerin soğurma katsayıları Formül 2.8 kullanılarak hesaplandı. Enerji bant değerleri Çizelge 4.9'da da gösterildiği gibi ısıtılmamış (as-grown) film için 1.14 eV ve 450 °C sıcaklıkta tavllanmış film için 1.25 eV olarak belirlenmiştir. Bir çalışmada [71] farklı bir yöntemle üretilen (flash evaporated) CIS/CGS ince filmlerin ısıtılmamış (as-grown) örneğinin XRD ölçümlerinde de $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ fazı elde edilmiş ve enerji bant değeri 1.14 eV bulunmuştur. Bu değer, kendi ölçümlerimizle uyumluluk içerisindedir. Başka bir çalışmada da [16], 500°C sıcaklığındaki alttaş üzerine yapılan kaplamada $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ fazının enerji bant değeri 1.27 eV olarak belirlenmiştir. Bu da 450 °C'de tavllanmış örneğin enerji bant değeriyle uyumluluk içerisindedir.

Çizelge 4. 9 : Isıtılmamış ve 450°C'de tavllanmış filmlerin enerji bant aralığı değerleri.

Örnek	Enerji Bant Aralığı (eV)
Isıtılmamış	1.14
450°C	1.25



Şekil 4. 29 : Isıtılmamış ve 450°C'de tavllanmış filmlerin dalgaboyuna göre geçirgenlikleri (ısıtılmamış örnek için band gap grafiği ek olarak grafik içerisinde verilmiştir).

Çizelge 4.9'a bakıldığında artan sıcaklıkla beraber enerji bant değerlerinin yükseldiği görülmektedir. XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi filmin yapısının artan sıcaklıkla beraber iyileşmesi ve kristallik yapısının artması, enerji bant aralığında bulunan bozuklukların (defects) daha aza indirilmesi gibi etkenler enerji bant değerinin yükselmesine sebep olabilir. Ayrıca artan sıcaklıkla beraber galyumun diğer elementlerle etkileşerek yapıya katılması da enerji bant değerlerinin yükselmesine sebep olabilir.

4.3 Elektron Demeti Buharlaştırma Yöntemiyle Üretilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ İnce Filmler

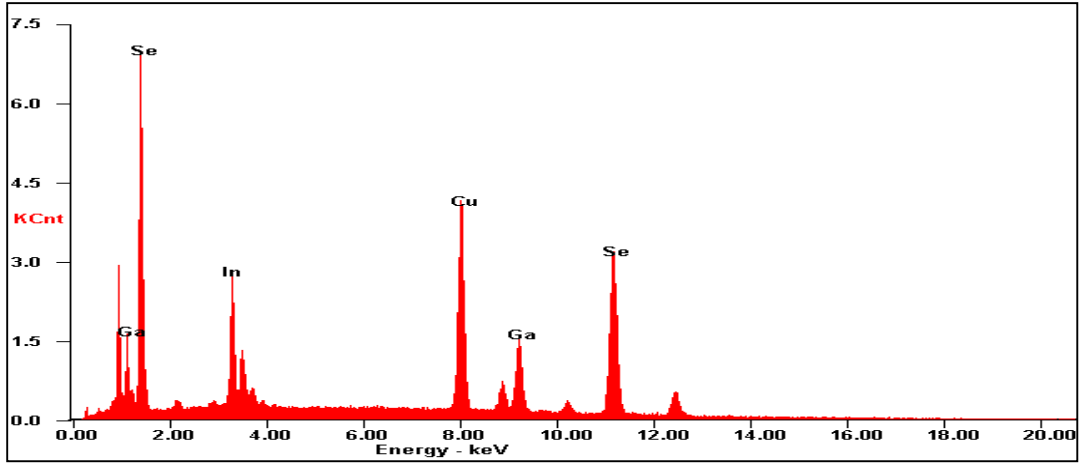
Elektron demeti buharlaştırma (electron beam deposition) yöntemiyle $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ kristal tozun kaynak (buharlaştırılacak) materyal olarak kullanılmasıyla üretilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin optiksel, elektriksel, yapısal ve yüzeysel analizleri, ısıtılmamış ve 150°C - 500°C arasında çeşitli sıcaklıklarda tavllanmış örnekler için gerçekleştirildi. Tavlama işleminin kaplanan filmlerin fiziksel özellikleri üzerine etkisi detaylı olarak incelendi. Cam alttaşlar üzerine kaplanan filmlerin kalınlıklarının yaklaşık $1\ \mu\text{m}$ civarında olduğu saptandı.

4.3.1 Yapısal, yüzeysel ve içeriksel ölçüm analizleri

4.3.1.1 SEM ve EDAX ölçüm analizleri

Elektron demeti buharlaştırma (e-beam) yöntemiyle üretilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin ısıtılmamış (as-grown) ve 200°C - 550°C sıcaklık aralığında tavllanmış örnekleri için EDAX ölçümleri $20\ \text{kV}$ elektron demeti enerji değerinde gerçekleştirildi. Filmin üretimi sırasında kaynak materyal olarak kullanılan $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ çoklu-kristal tozun EDAX spektrumu Şekil 4.30'da verilmiştir. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ bileşik yapısında beklenen içerik elementleri olan Cu, In, Ga ve Se elementlerine ait karakteristik pikler spektrumda etiketlenmiştir.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ çoklu-kristal tozda bulunan elementlerin atomik olarak yüzdesel dağılımı ise Çizelge 4.10'da verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği üzere çoklu-kristal toz Cu-zengini ve In-fakiri bir içeriğe sahiptir.



Şekil 4. 30 : CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ kristali için içerik element spektrumu

Çizelge 4. 10 : CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ kristalinde elementerin atomik olarak yüzdesel dağılımı.

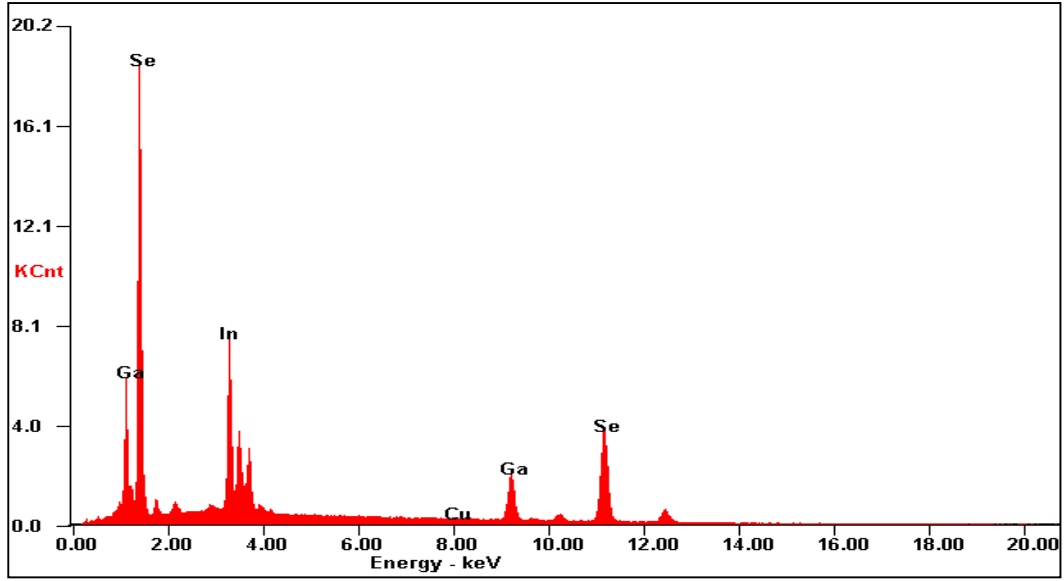
	Cu (At %)	In (At %)	Ga (At %)	Se (At %)
Beklenen Materyal	25	12.5	12.5	50
Ölçülen Materyal	26.16	09.94	12.42	51.48

CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ kaynak tozu kullanılarak üretilen ince filmlerde ise ısıtılmamış örnek değerlendirildiğinde Cu, kaynak tozda %26.16 oranında bulunuyorken ısıtılmamış filmde bu oran %0.38'e düşmüştür. In elementi ise kaynak toz halinde %9.94 oranında bulunuyorken film yapısında oranı %26.2'ye çıkmıştır. Ga ve Se elementlerinin yüzdeleri ise sırasıyla %12.42 ve %51.48'den %15.47 ve %57.95 oranlarına çıkmıştır. Bu durum ısıl buharlaştırma işleminin zorluklarından biri olan farklı buhar basınçlarına sahip elementler için istenen stokiometriye buhar fazı oluşturamamakla açıklanabilir. Cu kaplama esnasında tek bir buharlaştırma *bot*'u kullanılmasından ötürü belirtilen film kalınlığına ulaşma süresi boyunca yeterli derecede kaynaktan buharlaştırılmamıştır. Isıtılmamış örnek için kaydedilen EDAX spektrumu Şekil 4.31'de verilmiştir.

Isıtılmamış ve 200°C-550°C sıcaklıklar arasında tavllanmış filmlerin atomik yüzdesel dağılımı Çizelge 4.11’de verilmiştir. Çizelgeden de görüldüğü gibi tüm elementlerin yüzdesel dağılımları tüm tavlama sıcaklıklarında değişiklikler göstermektedir. Cu ve Ga elementlerin bulunma yüzdelerinde 200°C tavlama sıcaklığında küçük bir miktar düşüş gösterirken In ve Se elementlerinde ise küçük bir miktar artma olduğu anlaşılmaktadır. Bakır 300°C tavlama sıcaklığında 200°C tavlama sıcaklığının neredeyse iki katından fazla bir miktara erişmektedir.

Genel olarak, kaynak tozda bulunan stokiometrik yapı film formuna geçişte korunamamış, bakır neredeyse yok denecek oranda yapıda yer almıştır. Dolayısıyla bütün sonuçlar değerlendirildiğinde üretilen filmlerin Ga, In ve Se bakımından zengin, Cu bakımından ise fakir olduğu anlaşılmaktadır. Buna gerekçe olarak da daha önce diğer stokiometriye sahip ince filmler için belirtildiği gibi tek kaynaktan dörtlü bir bileşiğin buharlaştırılması sonucu içerik elementlerin farklı buhar basınçlarının sebep olduğu stokiometrik buhar akılarının oluşturulamaması gösterilebilir.

Isıtılmamış ve 200°C-550°C ararsında tavllanmış film yüzeylerinin EDAX ölçümü sırasında renkli haritayla görüntüleri alındı (Şekil 4.32). Renklendirilmiş haritalara bakıldığında ısıtılmamış örnek ile 400°C ve 550°C’de tavllanmış filmlerde sarı renklerle belirtilen Se yoğun olarak gözlenmektedir. Bu da Çizelge 4.11’de verilen sonuçlarla uyusmaktadır. Bu da üretilen filmlerin yüzeylerin Se-zengini olduğunu ortaya koymaktadır. 200°C ve 300°C derecede tavlanan örneklerde ise yoğun olarak mavi ile belirtilen Ga öne çıkmaktadır. Edax sonuçlarında bu örnekler belirtilen sıcaklıklarda %15.63 ve %15.77 oranlarında bulunmaktadır. Bu tavlama sıcaklıklarında EDAX sonuçlarına göre Se’nin daha yoğun olmasına rağmen Ga ağırlıklı bir haritanın çıkması, dörtlü bileşik yapısına henüz katılamamış olan (unreacted) Ga elementin artan tavlama sıcaklığıyla beraber tanecik sınırları arasından yüzeye doğru hareket ettiğini (segregation) göstermektedir. Isıtılmamış ile 400°C ve 550°C sıcaklıklarda tavllanmış filmlerde ise Ga, EDAX sonuçlarında da belirtildiği gibi film yüzeyinin yaklaşık olarak %15’ini kaplayacak şekilde olduğu görülmektedir. Yeşil ile renklendirilen bakırın EDAX sonuçlarına göre ortalama %0.35 civarında olmasına rağmen haritalarda az da olsa gözlemlenmesi, görüntü alınan bölgede bakırın toplanmış olmasıyla açıklanabilir. Görüntülerde kırmızı ile gösterilen In ise EDAX sonuçlarında da belirtildiği gibi tüm film görüntülerinde ortalama %25 olarak tahmin edilen bir miktarda bulunmaktadır.

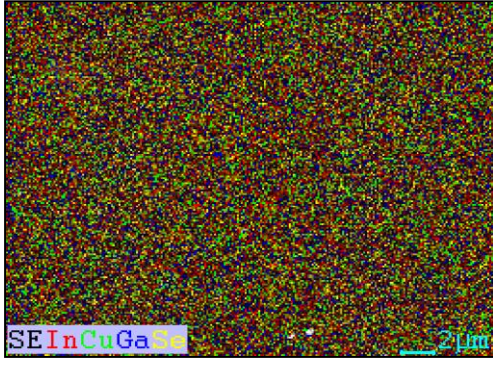


Şekil 4. 31 : Isıtılmamış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmin Edax görüntüsü.

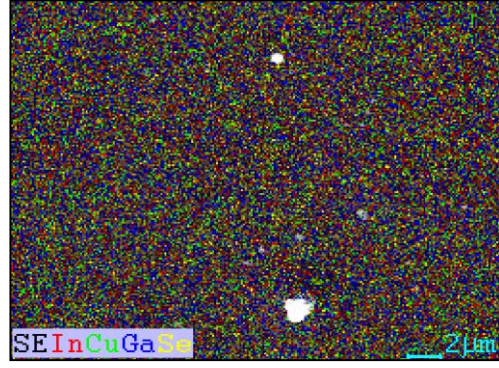
Çizelge 4. 11 : Isıtılmamış ve tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin yüzdesel atomik dağılımı.

Örnek	Cu%	In%	Ga%	Se%
Stokiyometrik yüzde	25	12.5	12.5	25
Isıtılmamış	00.38	26.20	15.47	57.95
200°C	00.18	26.58	15.63	57.61
300°C	00.49	26.00	15.77	57.74
400°C	00.33	27.42	15.36	56.89
550°C	00.38	25.71	15.74	58.17

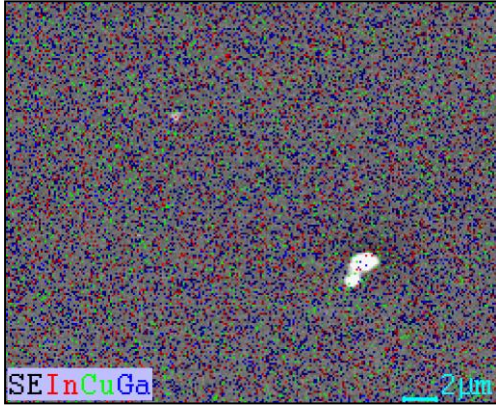
Isıtılmamış ve 200°C-550°C arasında tavllanmış olan $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerde, elementlerin yüzeyde ya da yüzeye yakın yerlerde dağılımını gösteren renklendirilmiş haritalar Şekil 4.32’de verilmiştir.



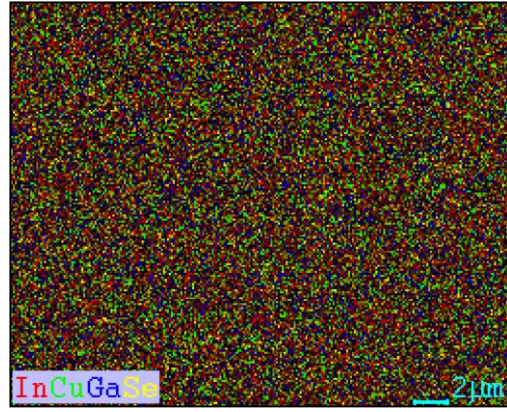
(a)



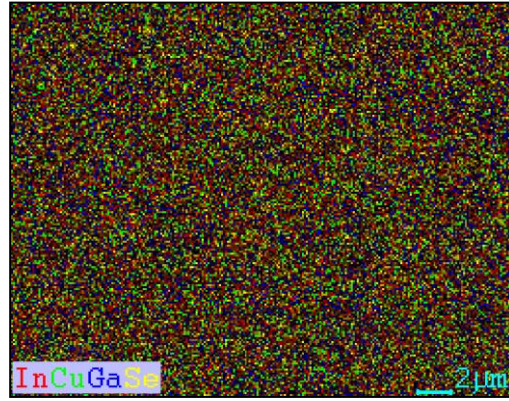
(b)



(c)

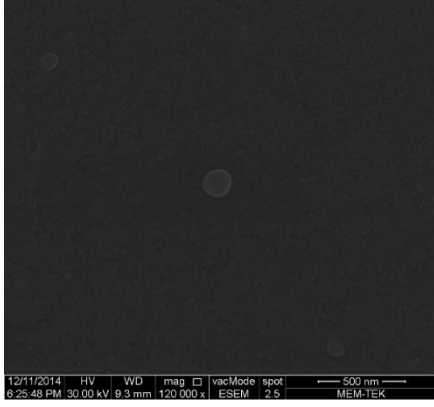


(d)

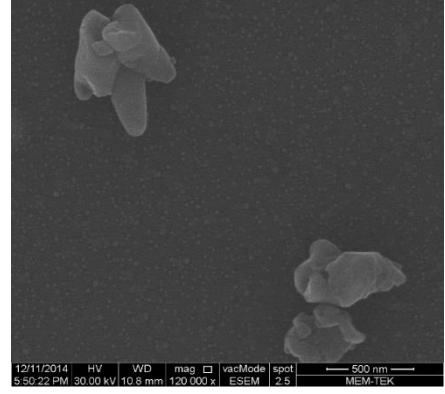


(e)

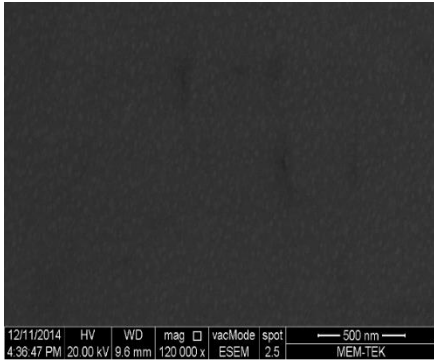
Şekil 4. 32 : (a) Isıtılmamış, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C ve (e) 550°C’de tavlanan $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerde elementlerin renklendirilmiş haritayla gösterilen dağılımları.



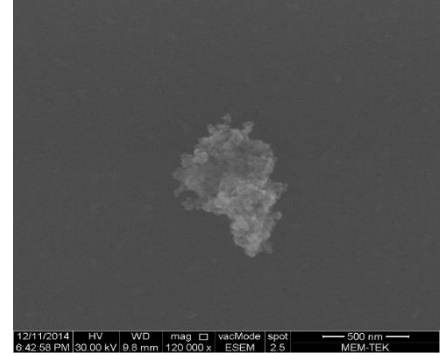
(a)



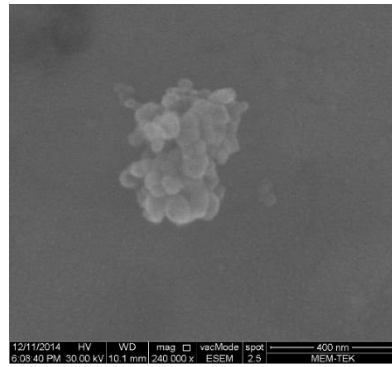
(b)



(c)



(d)

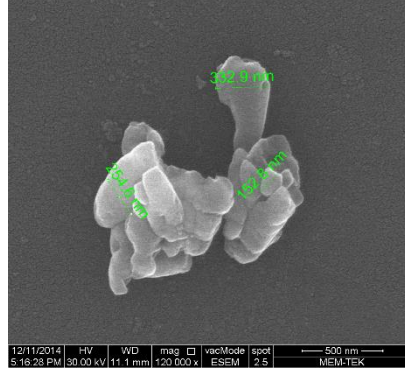


(e)

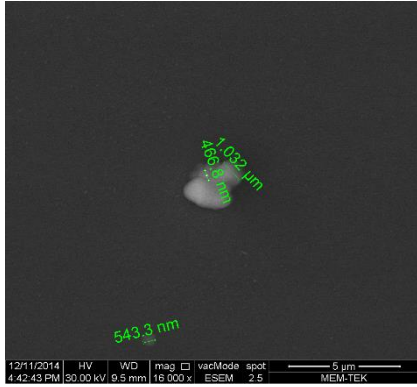
Şekil 4. 33 : a) Isıtılmamış, b) 200°C, c) 300°C, d) 400°C ve e) 550°C’de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmleri için SEM görüntüleri.



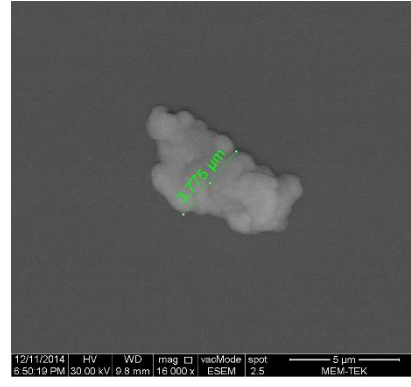
(a)



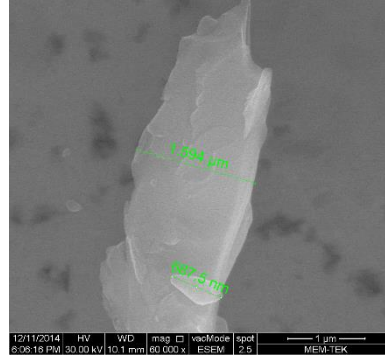
(b)



(c)



(d)



(e)

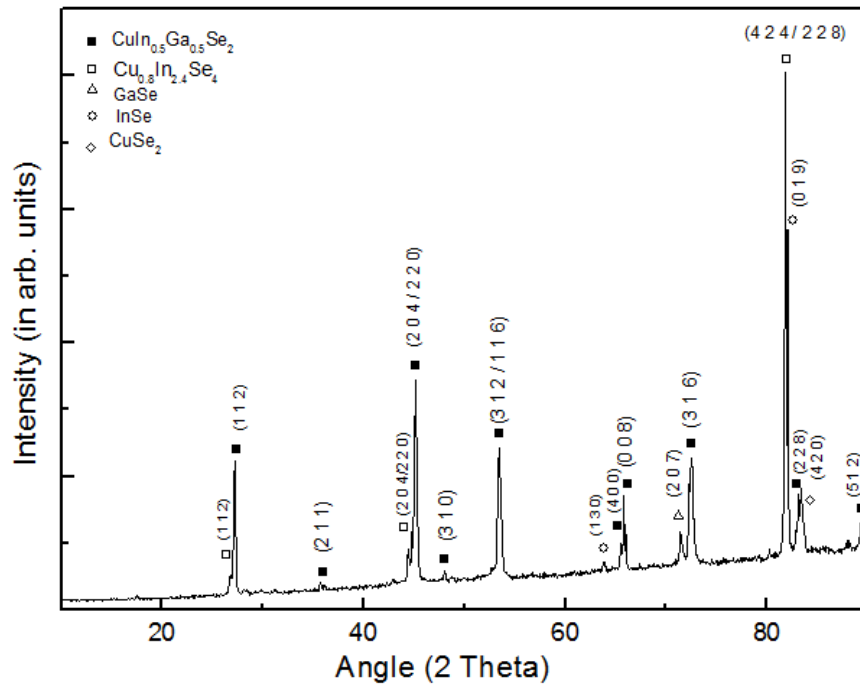
Şekil 4. 34 : (a) Isıtılmamış, (b) 200°C, (c) 300°C, (d) 400°C ve (e) 550°C’de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmler için SEM görüntüleri.

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzey analizi için ısıtılmamış ve 200°C-550°C arasında tavllanmış filmlerim SEM görüntüleri alındı. Bu görüntüler Şekil 4.33’te verilmiştir.

Şekil 4.33'ten de görüldüğü gibi ısıtılmamış ve tüm tavlama sıcaklıklarında ki filmlerin yüzeylerinde pürüzlülükler ve topaklanmalar vardır. Tavlama sıcaklığı arttıkça yüzeyde topaklanmalar meydana gelmiştir. Şekil 4.34'te de gösterildiği gibi bu topaklanmaların boyutları ısıtılmamış filmler için 100 nm üzerinde gözükürken, tavllanmış filmlerde bu oranların daha yüksek olduğu görülmektedir. Bu topaklanmaların oluşmasına bir çok faktör neden olmuş olabilir. Bunların başında içerik analizlerin göstermiş olduğu gibi elementlerin bulunma yüzdelerinin tavlamayla beraber değişiyor olması ve bunun neden olacağı farklı fazların farklı sıcaklık değerlerinde oluşum olasılıklarının değişmesi gelir. Yüzeyde görülen topaklanmaların farklı fazlara ait olma olasılığı da söz konusu olabilir. Ayrıca içerik analizinden de anlaşılacağı üzere elementlerin hacimden yüzeye doğru difuz etmesi de bu topakların oluşumuna sebep olarak gösterilebilir.

4.3.1.2 X-ışın kırınım ölçüm analizi

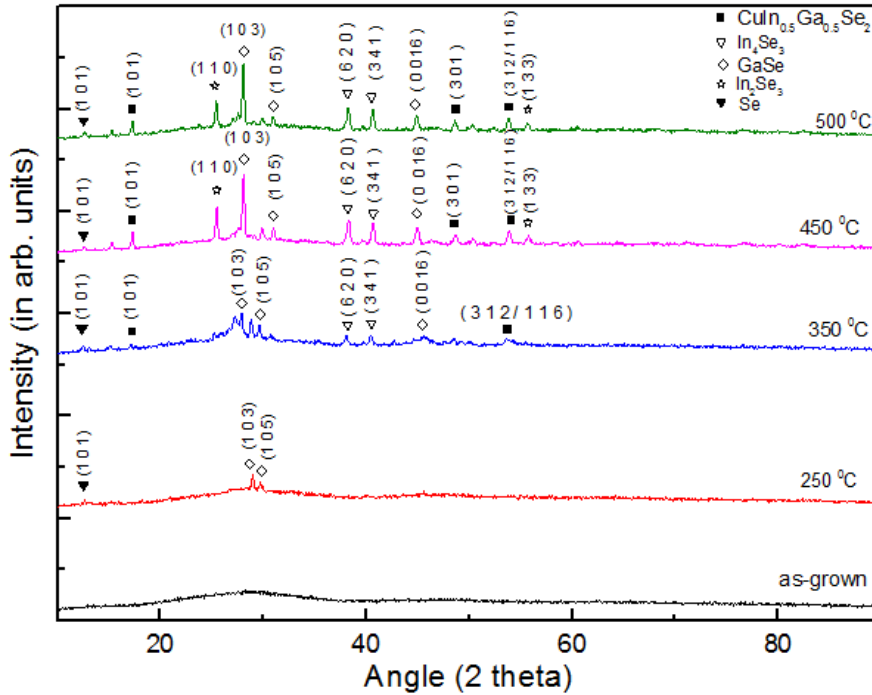
$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin XRD ölçümleri $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ kristal tozu, ısıtılmamış ile 200°C, 300°C, 400°C ve 550°C de tavllanmış ince film örnekleri için gerçekleştirildi. Elde edilen desenler Şekil 4.35 ve Şekil 4.36'da verilmiştir.



Şekil 4. 35 : $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ kristal tozu için kaydedilen XRD deseni.

Şekil 4.35 'te verilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ kaynak tozunun XRD grafiğine bakıldığında, bunun çeşitli ikili, üçlü ve dörtlü fazlar içerdiği görülmektedir. Bu da Bridgman sisteminden çekilerek üretilen bileşiğin tek-kristal değil çoklu-kristal formunda olduğunu ortaya koymaktadır. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ fazına ait pikler baskın olarak yer aldığı görülmektedir. Belirtilen kaynaktan üretilen filmlerin XRD spektrumuna bakıldığında ise yapıda $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ (tetragonal), $\text{Cu}_{0.8}\text{In}_{2.4}\text{Se}_4$ (tetragonal), GaSe (hekzagonal), InSe (monoklinik) ve CuSe_2 (ortohombik) fazların beraber bulunduğu görülmektedir [64, 72, 73, 74, 60]. EDAX sonuçlarında da anlaşıldığı üzere kristal tozun neredeyse stokiometrik bir yapıya sahip olması, XRD sonuçlarında $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ fazına ait piklerin yoğun bir şekilde bulunmasına sebep olmuştur. Kristalde bulunan baskın pik ise (4 2 4/2 2 8) yöneliminde olup $\text{Cu}_{0.8}\text{In}_{2.4}\text{Se}_4$ bileşiğine aittir.

Isıtılmamış ve 250°C-550°C sıcaklıkları arasında tavlanan filmlerin XRD spektrumları Şekil 4.36'da verilmiştir. Tavlanan filmlerin çok sayıda tekli, ikili ve dörtlü bileşiklere ait fazla içerdikleri görülmektedir. Filmlerde oluşan bu fazlar $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$, In_4Se_3 , GaSe, In_2Se_3 ve Se bileşiklerine aittir [64, 63, 75, 76, 77].



Şekil 4. 36 : Isıtılmamış ve 250°C, 350°C, 450°C ve 550°C'de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmler için XRD desenleri

Şekil 4.36'dan da görüleceği gibi ısıtılmamış film için herhangi bir pik görülmemekte bu da yapının amorf durumda olduğunu göstermektedir. Bunun sebebi alttaşın kaplama esnasında oda sıcaklığında tutulması ve elementlerin

reaksiyona girmek için yeterli enerji alamamış olmaları olabilir. Yapıda kristalleşme 250 °C sıcaklığında başlamaktadır. Bu sıcaklıkta film Se ve GaSe bileşiklerine ait düşük şiddette pikler vermiştir. Filmler 350°C sıcaklığında tavlendiğinde ise 250 °C sıcaklıkta bulunan piklerin şiddetleri artmış, ayrıca verilen sıcaklıkla beraber yeni fazlar meydana gelmiştir. 450 °C sıcaklıkta tavlanan filmler de ise bu piklerin şiddetleri artmış ayrıca yeni fazla meydana gelmiştir. Sıcaklık artışının filmlerin kristalin yapısında bir iyileştirmeye neden olduğu, artan pik şiddetlerinden net olarak anlaşılmaktadır.

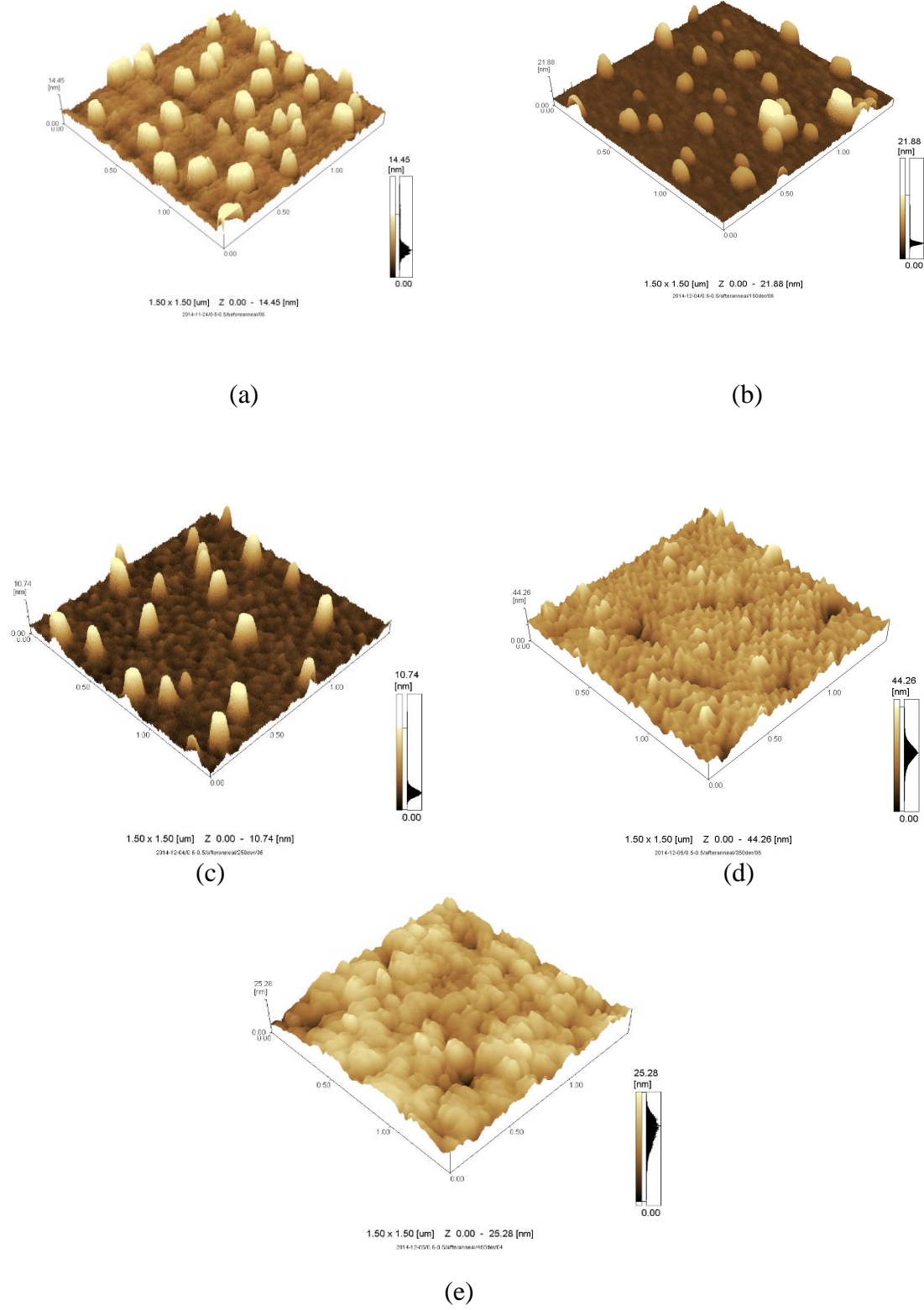
Üretilen toz kaynak yapısında yer alan fazların ince film yapısına aktarılmadığı görülmektedir. Film yapısına yalnızca GaSe ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ fazları aktarılmış fakat bu fazlara ait olan pik sayıları azalmış ve yönelimlerde farklılıklar olmuştur. EDAX sonuçlarına bakıldığında da kaynak tozda bulunan stokiometrik yapının tamamıyla film formuna aktarılamadığı görülmektedir. Bu da toz ile film formunda bulunan fazların farklı olmasına sebep olarak gösterilebilir.

Daha önceden yapılan bir çalışmada ise [78] $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmler ısısal buharlaştırma yöntemiyle üretilmiştir. Üretilen filmlerin XRD desenlerine bakıldığında $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ tek fazı sağlanabilmiştir. 52.58 2 θ açısında elde edilen (3 1 2/1 1 6) yönelimindeki pik Şekil 4.36'da bulduğumuz sonuçlarla uyumluluk içerisindedir. Bu çalışmada baskın pik olarak (1 1 2) yönelimi görülmektedir. Şekil 4.36'da verilen grafikte bu pikin görülmemesi, istenen stokiometride filmlerin üretilmemesi ve bu çalışmada üretim esnasında alttaş sıcaklığının 300°C'de tutularak yeterli termal enerjinin biriktirme esnasında verilmesinden kaynaklanabilir.

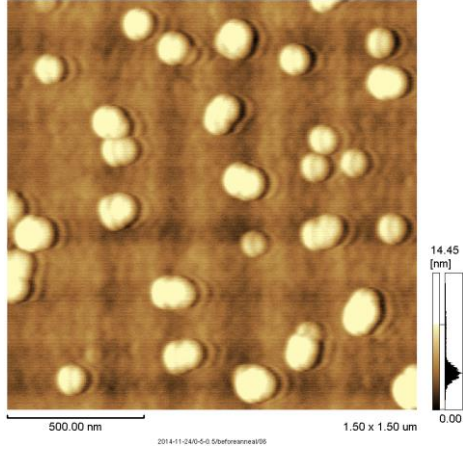
4.3.1.3 Atomik kuvvet mikroskobu (AFM) ölçüm analizi

Kaplanan $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin yüzey morfolojisinin incelenmesi için AFM ölçümleri ısıtılmamış ile 150°C-450°C sıcaklıkları arasında tavlanan örnekler için gerçekleştirildi. Filmlerin üç boyutlu ve iki boyutlu görüntüleri sırasıyla Şekil 4.37 ve Şekil 4.38'de verilmiştir. Filmlerin AFM görüntülerine bakıldığında tüm filmlerin yüzeylerinde çeşitli boyutlarda topaklanmalar görülmektedir. Şekil 4.33 ve 4.34'te verilen SEM görüntülerinde de yüzeylerde topaklanmalar mevcuttur ve tavlama sıcaklığı arttıkça bu topaklanmaların boyutları artmaktadır. AFM sonuçlarına bakıldığında da artan tavlama sıcaklığıyla beraber yüzeydeki parçacıkların yüzeye

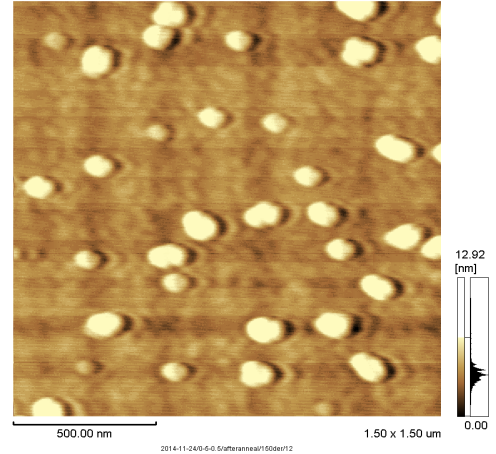
daha çok yayıldığı, boyutlarının arttığı görülmektedir. Yüzey, artan sıcaklıkla beraber daha pürüzsüz bir hale gelmektedir. Şekil 4.36'da verilen XRD sonuçlarına



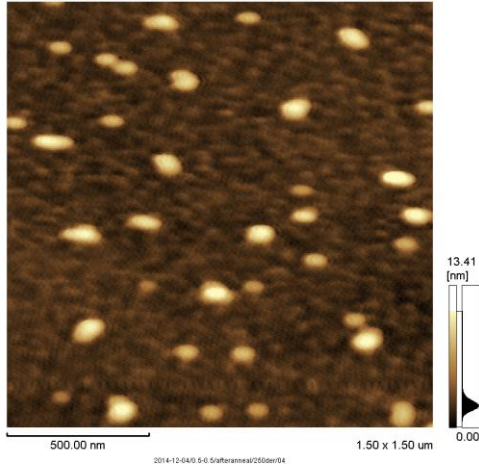
Şekil 4. 37 : a) Isıtılmamış, b) 150°C, c) 250°C, d) 350°C ve e) 450°C'de tavlanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin üç boyutlu AFM görüntüleri.



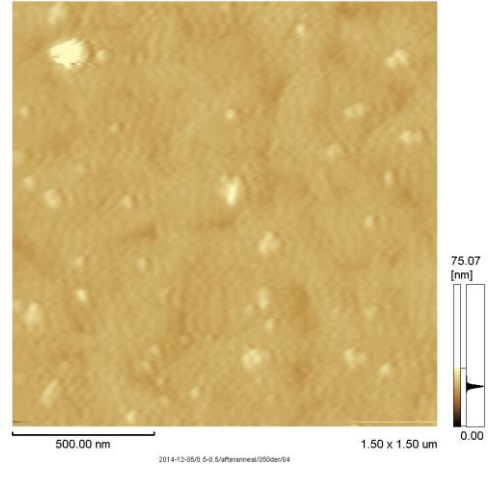
(a)



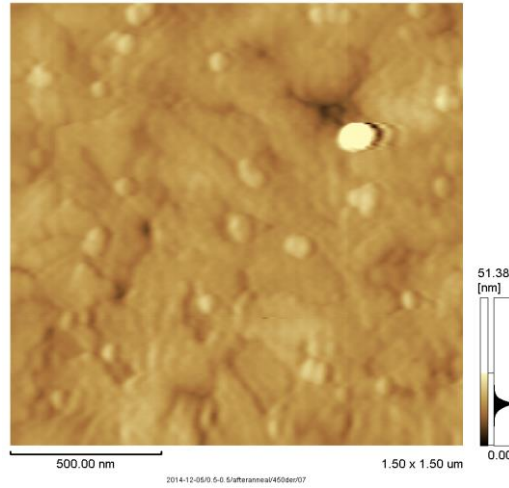
(b)



(c)



(d)



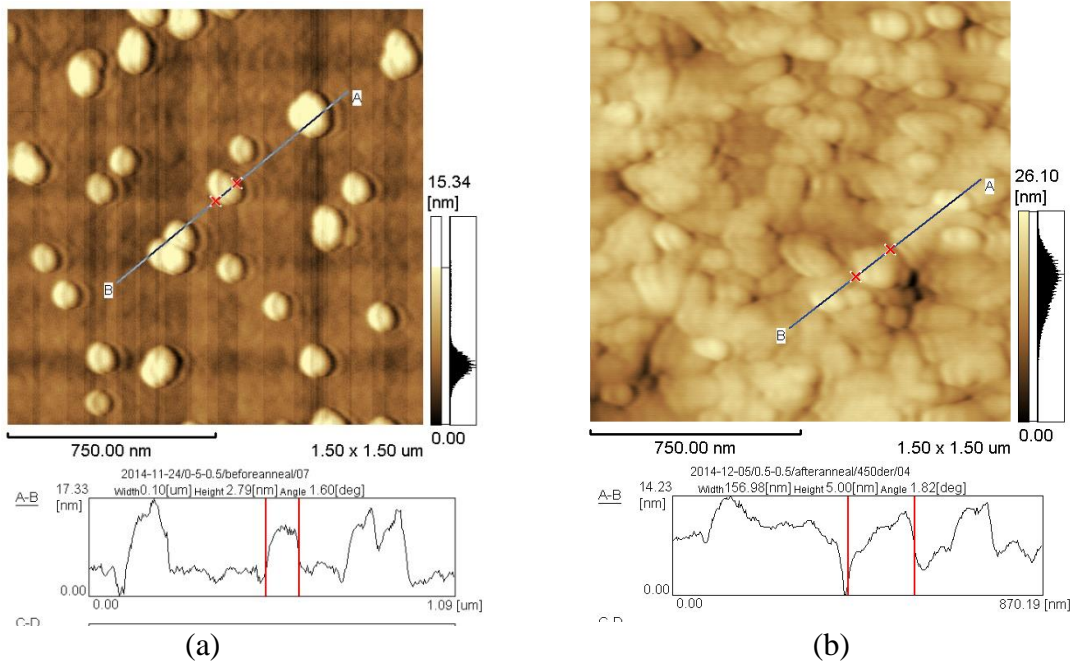
(e)

Şekil 4. 38 : a) Isıtılmamış, b) 150°C, c) 350°C ve d) 450°C’de tavlanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin iki boyutlu AFM görüntüleri.

bakıldığında artan sıcaklıkla beraber kristal piklerinin şiddetlendiği görülmektedir. Bu da filmlerin kristalleşme derecesinde bir artma olduğunu ortaya koymaktadır.

CIGS ince filmlerle ilgili bir çalışmada [14], AFM ölçüm analizlerinde, kaplama esnasında 400°C’de tutulan alttaş üzerinde biriken film yüzeyinin 200°C’de tutulan alttaş üzerine biriktirilen film yüzeyinden daha pürüzsüz olduğu görülmüştür. Daha pürüzsüz olan bir filmin hem yüzeyde ışık tuzaklamasını hem de cihaz üzerinde soğurucu katman ile cam katmanın (window layer) arasındaki arayüz durumlarının sayısını (interface states) da azalttığı görülmüştür.

Şekil 4.39’da da verildiği gibi ısıtılmamış filmlerde yüzeyde bulunan parçacıkların boyutları ortalama 100 nm iken, 450°C’de tavllanmış filmlerde bu oran 150 nm’nin üzerine çıkmıştır.



Şekil 4. 39 : a) Isıtılmamış ve b) 450°C’de tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin yüzeyinde yer alan topaklanmaların AFM görüntüleri ile tespit edilen büyüklükleri

AFM ölçümlerinden elde edilen sonuçlar diğer ölçümlerden (SEM ve XRD) alınan sonuçlar birleştirilip değerlendirildiğinde şu sonuca varmak mümkündür: Artan tavlama sıcaklığıyla beraber kristalleşmenin ilk aşamalarında oluşan taneciklerin yeteri miktarda ısısal işlem sağlanması ile beraber artan devingenliklerinin sonucu bir

araya gelerek daha büyük boyutlarda kristal taneciklere dönüşmektedirler. XRD sonuçlarından da görüldüğü üzere bu tanecikler farklı sıcaklıklarda farklı fazlara ait olabilirler. Ama düzenli olarak büyüdükleri saptanan taneciklerin (ki bu tanecikler hem AFM hem de SEM görüntülerinden tespit edildi) aynı faza ait olduklarını söylemek mümkündür. Bu XRD deseninde gözlemlenen aynı faza ait piklerin şiddetlerindeki artıştan da anlamak mümkündür.

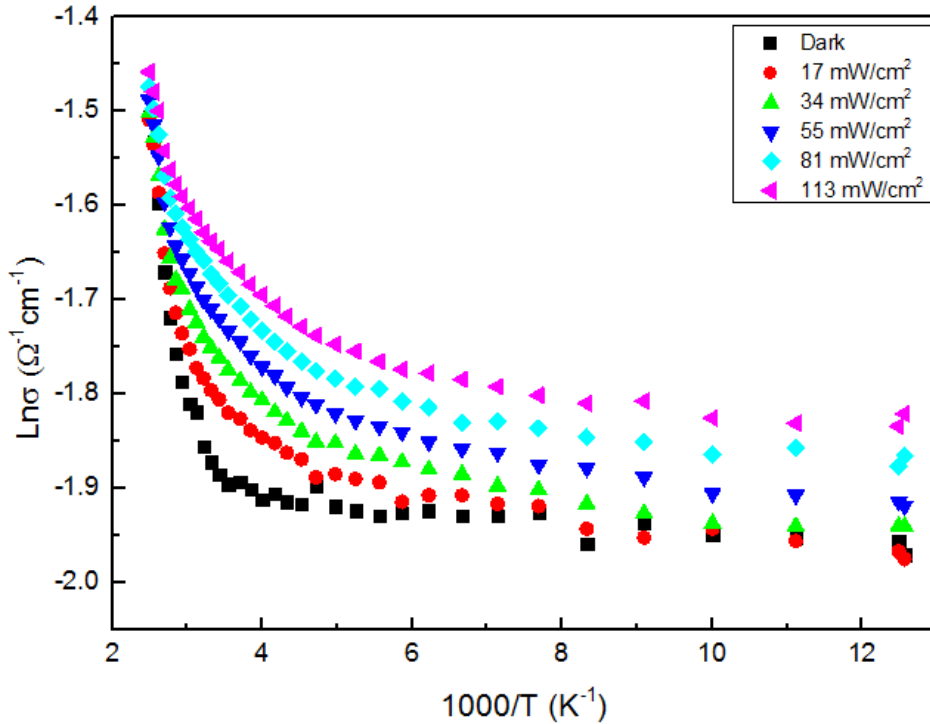
4.3.2 Elektriksel ölçüm analizleri

$\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ elektriksel davranışlarını anlamak amacıyla elektriksel karakterizasyonu, fotoiletkenlik ölçümleri aracılığıyla yapıldı. İlk önce üretilen filmlerin iletkenlik tipinin hot-probe yöntemi ile p-tipi olduğu belirlendi. Daha sonra $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin fotoiletkenlik ölçümleri, karanlık (dark) ve 17, 34, 55, 81 ve 113 mW/cm^2 (halojen lamba ışık kaynağı olarak kullanıldı) ışık şiddetlerinde ısıtılmamış ile 350°C ve 450°C’de tavllanmış filmler için gerçekleştirildi. Fotoiletkenlik ölçüm sonuçları sırasıyla Şekil 4.40, Şekil 4.41 ve Şekil 4.42’de gösterilmiştir.

Isıtılmamış filmin sıcaklık bağımlı iletkenlik değişimine bakıldığında, ışık şiddeti arttıkça filmin iletkenliğinin arttığı görülmektedir. Ayrıca karanlık ve tüm ışık şiddetleri için iletkenliğin sıcaklık artışıyla beraber arttığı görülmektedir. Bunlar göz önünde bulundurulduğunda üretilen filmlerin fotoaktif olduğu ve ışığa duyarlı olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu güneş pili yapısında soğurma katmanı olarak kullanılacak bir materyal için son derece önemli bir gereksinimdir. Karanlık ve tüm ışık şiddetlerinde eğilerin iki bölgede lineerlik gösterdiği görülmektedir. Bu bölgeler yüksek sıcaklık (400-330) ve düşük sıcaklık (310-80) bölgeleridir. Düşük sıcaklık bölgesinde iletkenlik yavaşça artarken, yüksek sıcaklık bölgesinde ise iletkenlik çok yüksek bir şekilde artmaktadır. Bu bölgelerde $\ln\sigma-1000/T^{-1}$ grafiğinin eğimi kullanılarak aktivasyon enerjileri hesaplandı. Hesaplanan aktivasyon enerjileri Çizelge 4.12’de de gösterildiği gibi yüksek sıcaklık bölgesi için 502.12 meV ve düşük sıcaklık bölgesi için 4.15 meV olarak belirlendi. Bu da yasak enerji aralığı içerisinde biri derin (deep) diğeri sığ olan iki farklı alıcı seviyesinin (acceptor level) olduğunu ortaya koymaktadır.

Bu alıcı seviyelerin kaynağı yapıdaki olası kusurlar gösterilebilir. Ayrıca birden fazla yapıda aynı anda yer almaları bu tür seviyelerin oluşmasına neden olabilir.

Şekil 4.41’de verilen 350°C’de tavllanmış filmin iletkenlik grafiğine bakıldığında, hem sıcaklıkla hem de ışık şiddeti arttıkça iletkenlikte artmaktadır. Bu, üretilen filmlerin yarı-iletken özellikte olduğunu göstermektedir. Artan ışık şiddeti ile artış ise serbest taşıyıcı yoğunluğunun artması olarak yorumlanabilir. Karanlık ve tüm aydınlık şiddetlerindeki iletkenlikler, sıcaklık arttıkça başta neredeyse sabit kalmakta, daha sonra hafifçe azalmaya başlamaktadır. Sıcaklığın daha fazla yükselmesiyle iletkenlik çok yüksek miktarda artış göstermektedir. Karanlık ve tüm aydınlık şiddetlerdeki iletkenlik iki farklı bölgede değerlendirilebilir.



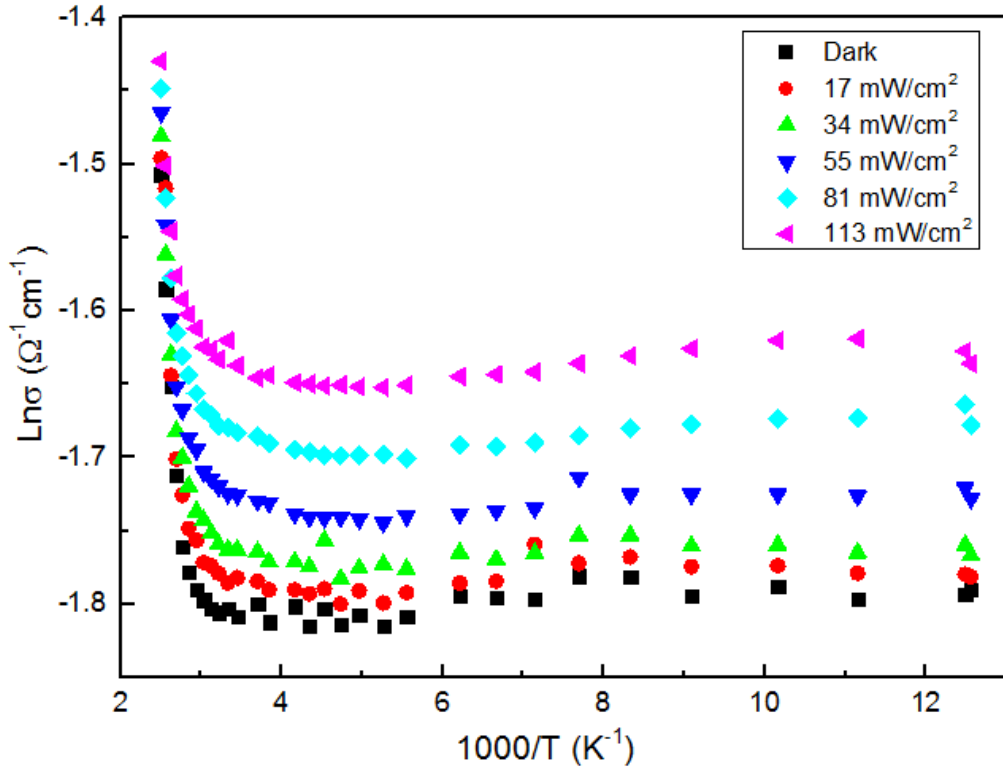
Şekil 4. 40 : Isıtılmamış CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ filmin fotoiletkenlik grafiği.

Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjileri yüksek sıcaklık bölgesi (400-330) için 493.35, düşük sıcaklık bölgesi için (310-80) ise neredeyse sıfır (1,31 meV) olarak hesaplanmıştır. Bu da ısıtılmış örnek için tek bir alıcı seviyesinin olduğunu ortaya koymaktadır. Isıtılmamış örnekte yer alan alıcı seviyeleri tavlama işlemi sonrasında varlıklarını koruyamamıştır. Buna sebep olarak da tavlama ile beraber yapıda meydana gelen değişiklikler gösterilebilir (yeni fazların oluşumu ve kusurların giderilmesi gibi).

Çizelge 4. 12 Isıtılmamış ve 350°C’de tavllanmış örnekler için sıcaklık bölgesine aktivasyon enerjileri.

Sıcaklık Bölgesi (K)	Aktivasyon Enerjisi (meV)	
	Isıtılmamış	350°C
400-330	512.02	493.35
310-80	4.15	1.31

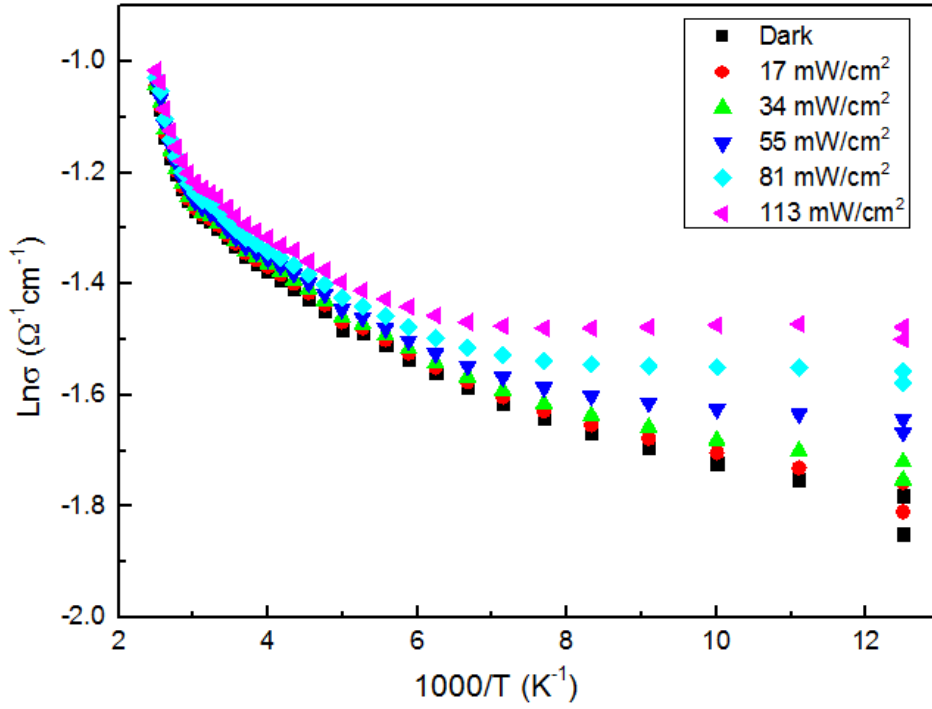
450°C’de tavllanmış filmin sıcaklığın tersine göre iletkenliğinin değişimi Şekil 4.42’de verilmiştir. Grafikte de görüldüğü gibi ışık şiddeti arttıkça iletkenlikte artış olduğu gözlenmektedir. Bu da filmin ışığa duyarlı olduğunu, serbest taşıyıcı



Şekil 4. 41: 350°C’de tavllanmış CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ filmin fotoiletkenlik grafiği

yoğunluğunun ışık şiddetiyle doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Karanlık ve tüm aydınlık şiddetlerdeki iletkenlik eğrilerine bakıldığında, tüm iletkenlik eğrileri için üç adet lineer bölge olduğu görülmektedir. Karanlık ve tüm aydınlık şiddetlerdeki iletkenlik, düşük sıcaklık bölgesinde (80-150) sıcaklık artışıyla beraber filmin

iletkenliği neredeyse aynı kalmakta, orta sıcaklık bölgesinde (310-160) iletkenlik artış göstermekte, yüksek sıcaklık bölgesinde (330-400) ise bu artış çok yükselmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak aktivasyon enerjileri sırasıyla 25.23, 81.77 ve 365.6 meV olarak hesaplanmıştır.

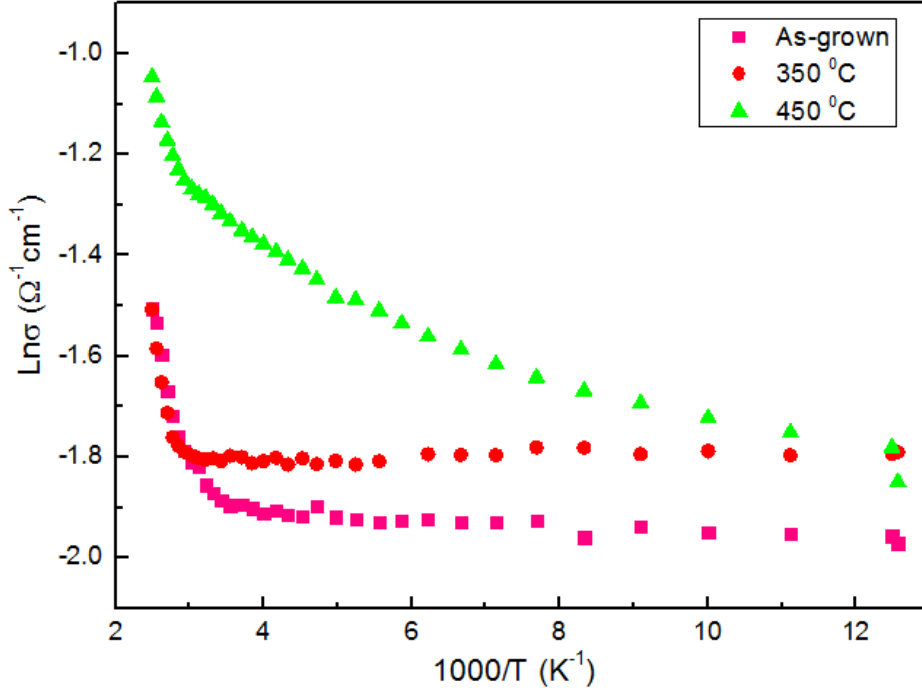


Şekil 4. 42 : 450°C’de tavllanmış CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ filmin fotoiletkenlik grafiği.

yoğunluğunun ışık şiddetiyle doğru orantılı olduğunu göstermektedir. Karanlık ve tüm aydınlık şiddetlerdeki iletkenlik eğrilerine bakıldığında, tüm iletkenlik eğrileri için üç adet lineer bölge olduğu görölmektedir. Karanlık ve tüm aydınlık şiddetlerdeki iletkenlik, düşük sıcaklık bölgesinde (80-150) sıcaklık artışıyla beraber filmin iletkenliği neredeyse aynı kalmakta, orta sıcaklık bölgesinde (310-160) iletkenlik artış göstermekte, yüksek sıcaklık bölgesinde (330-400) ise bu artış çok yükselmektedir. Bu bölgelerin eğimleri kullanılarak aktivasyon enerjileri sırasıyla 25.23, 81.77 ve 365.6 meV olarak hesaplanmıştır.

Tüm filmler için yüksek sıcaklık bölgelerindeki aktivasyon enerjileri, tavlama sıcaklığı arttıkça düşmektedir. Bu da tavlama ile beraber yapıda önemli değişikler meydana geldiğini ve bunların yeni seviyeler oluşturduğunu ortaya koymaktadır.

Isıtılmamış (as-grown), 350°C ve 450°C’de tavllanmış filmlerin karanlık iletkenlikleri Şekil 4. 43’te verilmiştir. Bu eğrilerden hesaplanan aktivasyon enerjileri ise sırasıyla Çizelge 4.12 ve Çizelge 4.13’te verilmiştir. Şekil 4.4’te de gösterildiği gibi tavlama sıcaklığı arttıkça filmin iletkenliği artmaktadır. Yüksek sıcaklık bölgesinde ise tavlama



Şekil 4. 43 : Isıtılmamış ile 350°C ve 450°C’de tavllanmış CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ filmlerin karanlık iletkenlikleri.

sıcaklığı arttıkça aktivasyon enerjilerinde düşüş gözlemlenmektedir. Tavlama işleminin serbest taşıyıcıların geçişini engelleyen tuzak bölgelerin (traps, rekombinasyon merkezleri) azaltma ihtimali, film içerisinde bulunan yapısal bozuklukların giderilmesi, serbest taşıyıcı yoğunluğun artışı ve devingenliği üzerinde son derece önemli etkisi vardır. Dolayısıyla artan kristalinite derecesi iletkenlik değerlerinin tavlama ile beraber artmasına neden olduğunu söyleyebiliriz.

Çizelgeden de görüldüğü gibi ısıtılmamış örnek en yüksek öz dirence sahiptir. 350 °C tavlama sıcaklığında filmin öz direnci düşmektedir. 450 °C’de tavlanan filmin ise öz direnci 350 °C tavlama sıcaklığındaki filmde düşüktür. İletkenlik ile öz direnç ters orantılı olduğundan, öz dirençler düştükçe iletkenlik artmaktadır.

Çizelge 4. 13 : 450°C’de tavllanmış örnek için sıcaklık bölgelerine göre aktivasyon enerjileri.

Sıcaklık Bölgesi (K)	Aktivasyon Enerjisi (meV)
	450°C
400-330	365.6
310-160	81.77
150-80	25.23

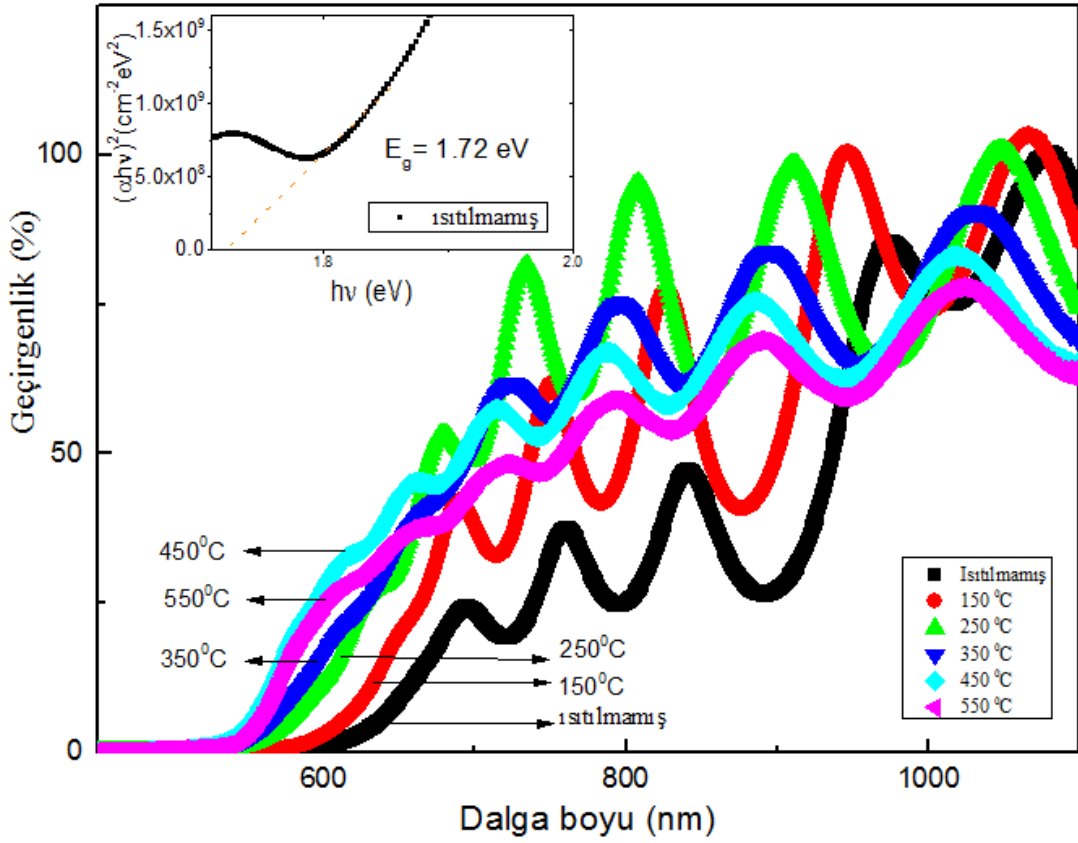
Filmlerin oda sıcaklığında hesaplanan öz direnç ve iletkenlik ölçümleri Çizelge 4.14’te verilmiştir.

Çizelge 4. 14 : Isıtılmamış ile 350°C ve 450°C’de tavllanmış CuIn_{0.5}Ga_{0.5}Se₂ ince filmlerin, öz direnç ve iletkenlik değerleri.

Örnek	ρ (Ωcm)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)
Isıtılmamış	6.76×10^7	1.48×10^{-8}
350°C	3.38×10^7	2.96×10^{-8}
450°C	2.19×10^5	4.56×10^{-6}

4.3.3 Optiksel ölçüm analizleri

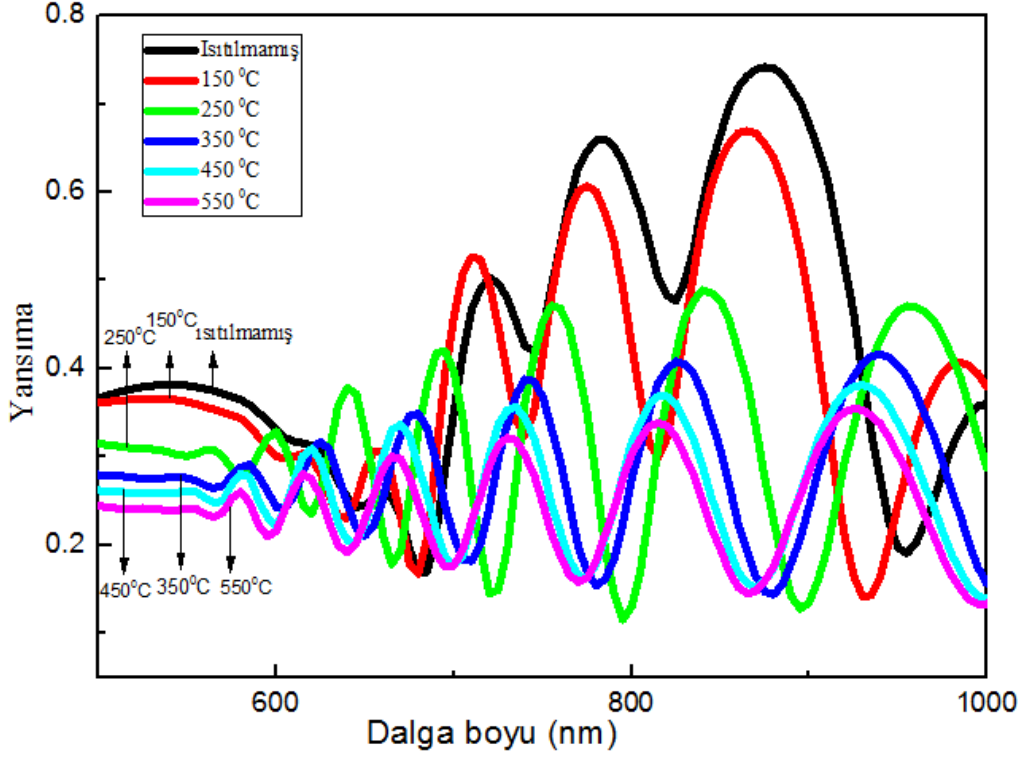
Filmlerin optiksel davranışlarını incelemek amacıyla ısıtılmamış ile 150°C-550°C arasında tavllanmış filmler için geçirgenlik ve yansıtma ölçümleri gerçekleştirildi. Geçirgenlik değerleri kullanılarak filmlerin soğurma katsayıları hesaplandı. Soğurma katsayıları kullanılarak $(\alpha \cdot h\nu) - h\nu$ grafiği çizilerek eğirinin linner bölgesinin enerji eksenini kestiği nokta ($(\alpha \cdot h\nu) = 0$) saptanarak enerji bant değerleri hesaplandı.



Şekil 4. 44 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklarda tavllanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin geçirgenlik değerlerinin dalgaboyu ile değişimi. İç şekil foton enerjisi ($h\nu$) ile soğurma katsayısı (α) arasındaki ilişkiyi göstermektedir.

Şekil 4.44'e bakıldığında 250°C tavlama sıcaklığına kadar geçirgenlik değerlerinin düzenli olarak artmakta, bu sıcaklıktan sonra ise düzenli olarak bir miktar düştüğü görülmektedir. XRD sonuçlarına bakıldığında 250°C'den 350°C sıcaklığına geçildiğinde yeni bir çok fazın oluştuğu görülmektedir. Düzensiz yapıdan daha düzenli bir yapıya geçiş sırasında oluşabilecek yapı bozuklukları geçirgenlik değerlerinin bir miktar düşmesine sebep olabilir.

Şekil 4.45'te verilen yansımaya sonuçlarına bakıldığında ise tavlama sıcaklığı arttıkça yansımaya değerlerinin giderek düştüğünü göstermektedir. Bu da SEM ve AFM sonuçları ile uyumludur. Çünkü yüzeyin artan tavlama sıcaklığıyla beraber daha pürüzsüz bir hale dönüştüğü görülmüştü. Daha pürüzsüz bir yüzeyin ışığı yansıtma derecesinin daha düşük olacağı beklenen bir sonuçtur.



Şekil 4. 45 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklarda tavllanmış filmlerin yansıtma değerlerinin dalgaboyu ile değişimi.

Geçirgenlik ve yansıtma spektrumları kullanılarak hesaplanan enerji bant değerleri Çizelge 4.43'te verilmiştir. Çizelgeden de görüleceği gibi ısıtılmamış filmin enerji bant değeri en düşüktür (1.72 eV). Tavlama sıcaklığı arttıkça enerji bant değerlerinin de arttığı görülmektedir.

XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi tavlama sıcaklığı arttıkça kristalin yapı artmakta, yeni fazlar oluşmakta ve film içerisindeki bozukluklar aza indirilmektedir. Bu da enerji bant değerlerinde gözlenen değişimlere neden olabilir. Farklı tavlama sıcaklıklarında mevcut baskın yapısal fazın optiksel özellikleri tüm yapıyı temsil etme durumu mümkündür.

Filmlerin XRD desenlerine bakıldığında baskın faz olarak GaSe gözükmektedir. Üretilen filmlerin bant değerlerinin bu fazdan daha yüksek çıkması, film içerisinde çok sayıda tekli, ikili, üçlü ve dörtlü fazların bulunması, filmin yalnızca bu fazın özelliklerini taşıması olabilir.

Çizelge 4. 15 : Isıtılmamış ve belirli sıcaklıklarda tavlanmış $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmlerin ölçülen enerji bant aralığı değerleri.

Örnek	Enerji Bant Değeri (eV)
Isıtılmamış	1.72
150°C	1.78
250°C	1.80
350°C	1.81
450°C	1.91
550°C	1.92

5. SONUÇLAR

Bu çalışmada, $\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ve $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ ince filmlerin elektriksel, yapısal, yüzeysel ve optiksel özellikleri, ısıtılmamış ve belirli sıcaklık değerlerinde 30 dakika boyunca tavllanmış örnekler için incelendi.

$\text{CuIn}_{0.9}\text{Ga}_{0.1}\text{Se}_2$ ince filmler ısısal buharlaştırma işlemiyle üretildi. Bu filmler için iki üretim yapıldı. Üretimlerden ilkinde çoklu-kristal yapıda çoklu faza sahip bir yapı elde edilirken ikinci üretimde tek faz elde edilmiştir.

Çoklu faz olarak üretilen ince filmler, bileşiğin çoklu-kristal toz hali kaynak materyal olarak kullanılarak üretildi. Filmin kalınlığının ortalama 500 nm olduğu saptandı. Kaynak tozun içerik element yüzdelerinin istenen oranlara sahip olmadıkları görüldü. Kaynak toz film haline geldiğinde ise bu oranların bozulduğu, bakırın yok denecek kadar az bir miktara düştüğü görüldü. Artan sıcaklıkla beraber elementlerin yüzdelerinde farklı buhar basınçlarına sahip olmalarından kaynaklanan dalgalanmaların olduğu belirlendi. Bunun da büyük ihtimalle kaplama sırasında istenen buhar fazının sağlanamamasından olduğu tahmin edildi. Tüm sıcaklıklardaki filmlerin yüzeylerinde tanecikler ve topaklanmalar içerdiği görülmüştür. Filmlerin üzerlerinde taneciklerin boyutları ölçüldüğünde bu boyutların ısıtılmamış filmde 350°C tavlama sıcaklığındaki filme kadar genel olarak arttığı ve ortalama olarak 55 nm civarından ortalama 100 nm civarına çıktığı gözlenmiştir. 450 °C’de tavllanmış örnekte ise bu boyutların ortalama 80 nm civarında olduğu ölçülmüştür. Yeni fazların oluşmasıyla, taneciklerin bölünerek bu fazları oluşturduğu ve boyutlarının küçüldüğü tahmin edilmektedir. SEM sonuçlarına bakıldığında ise yüzey üzerinde pürüzlülük ve tanecikler gözlenmektedir. Tavlama sıcaklığının artışıyla bu taneciklerin yüzeye daha fazla yayıldığı ve boyutlarının arttığı görülmektedir. Bu da AFM sonuçlarıyla uyumluluk içerisindedir. Tanecik boyutlarının artarak yüzeyin daha homojen bir hale gelmesi, filmin enerji bant değerlerinde artışa sebep olmuştur. Filmlerin XRD sonuçlarına bakıldığında, ısıtılmamış ve 150°C’de tavllanmış filmlerin amorf yapıda olduğu görüldü. Kristal yapıya geçiş ise 250°C tavlama sıcaklığında başlamış olup

tavlama sıcaklığı arttıkça yeni fazla oluşmakta ve pik şiddetleri artmaktadır. En iyi kristalin yapı ise 450°C tavlama sıcaklığında pik şiddetlerinin artması ile görülmektedir. Artan sıcaklıkla beraber yapı içerisindeki bozuklukların daha aza indirildiği ve kristalleşmenin arttığı görülmektedir. 450 °C tavlama sıcaklığında baskın pik olarak (3 3 0) yönelimindeki In₄Se₃ görülmektedir. XPS sonuçlarına bakıldığında ise, filmde istenmeyen oksijen ve karbon elementlerinin bulunduğu, argon gazıyla belirli sürelerde aşındırılan filmlerde bu oranların düştüğü görülmektedir. Tüm sıcaklıklardaki filmlerde içerik elementlerinin bulunduğu görülmüştür. Filmlerde Cu EDAX sonuçlarında da belirtildiği gibi, film formunda bakır oranının çok az çıkması ve yüzeyden daha derin yerlerde toplanması, daha yüzeyden ölçüm almamızı sağlayan XPS sonuçlarında bakır çıkmamasına sebep olabilir. Se ise EDAX ölçüm analizlerinde %60 civarında iken XPS ölçümlerinde çok az bir miktarda görülmesi, Se elementinin filmin hacmi içerisinde daha yoğun bir şekilde bulunmasından dolayı kaynaklandığı tahmin edildi. Filmin dört-nokta prob tekniğiyle, kristalleşmenin en iyi derecede olduğu 450°C tavlama sıcaklığındaki öz direnci ölçüldüğünde bu değer $\rho=3.77$ k Ω cm olduğu görüldü. İletkenliği ise $\sigma=0,26 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ olarak belirlendi. Filmlerin optiksel sonuçlarına bakıldığında ise, geçirgenlik değerlerinin sistematik olarak sıcaklıkla beraber arttığı görülmektedir. Bunun sebebi olarak XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi kristal yapıda iyileşme ve hacimsel saçılma merkezlerinin azalması gösterilebilir. Filmlerin yansıtma sonuçlarına bakıldığında ise yansıtma değerlerinin 900-1000 nm aralığında düzenli olarak düştüğü görülmektedir. Yansıtan düzlemlerin azalması, XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi kristallik derecesinde artışa sebep olmuştur. Geçirgenlik değerleri kullanılarak hesaplanan enerji bant değerlerine bakıldığında, artan sıcaklıkla beraber enerji bant değerlerinin ısıtılmamış film için 1.43 e 450°C’de tavllanmış film için 1.69 olarak hesaplandı. Sıcaklık arttıkça filmlerin enerji bant değerlerinin artmasında, verilen ısısal enerji sayesinde film içerisindeki bozuklukların (defects) azalmasının sebep olduğu düşünülmektedir.

Sonuç olarak bu filmde, istenen stokiyometri elde edilememiş, filmde yalnızca CuIn_{0.9}Ga_{0.1}Se₂ fazı eldesi gerçekleştirilememiştir. Bu sebeple, istenen özelliklerin eldesi için tekrar bu yapıya ait bir kaplama yapılmış ve özellikleri analiz edilmiştir.

Tek faz elde edilen ikinci kaplamada, ısısal buharlaştırma işlemiyle üretilen filmlerin DEKTAK profilometreyle ölçülen ortalama kalınlıklarının 700 nm civarında olduğu görüldü. EDAX sonuçları ise filmin homojenliğini değerlendirmek amacıyla

ısıtılmamış filmin sol, orta ve sağ bölmelerinden alındı. EDAX analizlerine göre film üzerinde elementlerin oranında küçük dalgalanmalar olduğu, filmin alttaş üzerine tamamıyla homojen olarak yayılmadığı görüldü. Ortalama olarak ısıtılmamış (as-grown) filmin 14.96:22.28:4.78:57.97% oranlarına sahip olduğu, EDAX sonuçlarından görüldü. Üretilen bu filmin istenen stokiometriye daha yakın olduğu görüldü. Filmin AFM görüntüleri, molibden foil üzerine üretilmiş filmler üzerinde ısıtılmamış film ile 150°C-350°C aralığında alındı. Filmin AFM görüntülerine bakıldığında, film üzerine uzunlamasına yapıların oluştuğu görüldü. Bu yapıların, *molibden foil*'un yüzeyinden kaynaklandığı, film birikmesinin bu yüzeyin şekline göre biçimlendiği tahmin edilmektedir. Sıcaklık arttıkça film yüzeyindeki pürüzlülükleri yüzeye yayıldığı ve genişlediği görülmüştür. Sıcaklık artışı tavlama filmlerde ısıtılmamış filme göre yüzeyi daha homojen bir hale getirmiştir. Filmin XRD sonuçlarına bakıldığında ise kristal yapıya geçişin 250°C tavlama sıcaklığında gerçekleştiği görüldü. Bu sıcaklıkta $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ tek fazı elde edilmiştir. Tavlama sıcaklığı arttıkça kristalleşme artmış, piklerin şiddetleri çoğalmıştır. XRD sonuçları, ısıtılmamış filmin amorf olduğunu, kristalin yapıya geçişin 250°C'de gerçekleştiğini göstermiştir. 350°C derece sıcaklıkta ise en iyi kristal yapının olduğu, baskın pikin $CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se_2$ fazına ait ve (1 1 2) yöneliminde olduğu görülmüştür. Sıcaklık artışının film içerisindeki bozuklukları daha aza indirdiği, böylece kristalin yapının arttığı görülmüştür. Filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla fotoiletkenlik ölçümleri, ısıtılmamış ve 250°C sıcaklığında tavlama filmler için karanlık, 17, 34, 55, 81 ve 133 mW/cm² ışık şiddetlerinde alındı. Işık şiddeti arttıkça 250°C'de tavlama filmin iletkenliğinin arttığı görülmüştür. Işık şiddetinin serbest taşıyıcıların yoğunluğunu arttırması, iletkenliğin artmasına sebep olmuştur. Sıcaklık artışı ile de iletkenliğin arttığı görülmüştür. Isıtılmamış filmde ışık şiddeti arttıkça iletkenlikte büyük bir değişim gözlenmemiştir. Bu da ışığa duyarlı olduğunun bir kanıtı olarak görülebilir. Filmlerin karanlık iletkenlikleri kullanılarak eğrinin lineer bölgelerinin eğimi aracılığıyla aktivasyon enerjileri hesaplanmış ve filmlerin içerisinde farklı aktivasyon enerjilerine sahip bölgeler olduğu görülmektedir. Bunun sebebi ise filmin farklı enerji seviyeleri içermesi gösterilebilir. Isıtılmamış filmin yüksek sıcaklık bölgesinde (400-300) 250°C'de tavlama filminden daha yüksek olduğu görülmüştür. Bunun sebebi ise XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi kristal yapıya bu tavlama sıcaklığında geçilmesi, amorf yapıdan kristalin yapıya geçerken film içerisinde yeni enerji seviyelerinin meydana gelmiş olabileceği gösterilebilir.

Filmlerin geçirgenlik değerlerinin sıcaklıkla beraber 350°C'ye kadar arttığı, 450°C tavlama sıcaklığında ise bir miktar düştüğü görülmüştür. Bunun sebebi ise sıcaklık artışıyla beraber bant aralığında yeni bozuklukların (defects) devreye girdiği tahmin edilmektedir. Yansıtma sonuçları ise sıcaklık artışıyla beraber düşmektedir. Yansıtan merkezlerin azalması, filmi daha düzgün bir hale sokmuş ve XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi kristalin yapının artmasını sağlamıştır. Filmlerin enerji bant değerleri, geçirgenlik değerleri kullanılarak ısıtılmamış ve 450°C'de tavllanmış örnek için gerçekleştirilmiş ve sıcaklık artışının enerji bant değeri içerisindeki bozuklukları daha aza indirerek bant değerlerinin artmasını sağlamıştır.

Elektron demeti buharlaştırma yöntemiyle üretilen $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ filmler, kaynak materyal olarak $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ kristal tozu kullanılarak üretildi. Edax ölçümleri, çoklu-kristal tozun neredeyse istenen stokiometrik yapıda olduğunu gösterdi. Materyal film formuna getirildiğinde ise, ısıtılmamış filmlere bakıldığında stokiometrinin bozulduğu, bakırın %0.38 oranına düştüğü görüldü. Diğer materyallerde ise indiyum oranının yükseldiği görüldü. Elektron demeti buharlaştırma sisteminde kullanılan parametreler ve materyallerin farklı buhar basınçlarına sahip olması stokiometrinin bozulmasına sebep olmuştur. Renklendirilmiş haritalara bakıldığında yeşil renk ile gösterilen bakırın haritalarda yoğun olduğu görülmektedir. Bunun sebebi olarak ise yüzeyde topaklanmalar olduğu ve haritaların bu bölgelerden alınmış olabileceği düşünülmektedir. SEM sonuçlarında yüzeyde olan bu topaklanmalar gözükmekte ve sıcaklık artışıyla beraber bu topaklanmalar yüzeye daha çok yayılmaktadır. Materyalin XRD sonuçlarına bakıldığında, kaynak toz formunda birçok fazın bulunduğu, baskın pikin (4 2 4/2 2 8) yönelimindeki $\text{Cu}_{0.8}\text{In}_{2.4}\text{Se}_4$ fazına ait olduğu görülmektedir. $\text{CuIn}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{Se}_2$ fazına ait ise birçok yönelimde pikler bulunmaktadır. Film formunun XRD spektrumuna bakıldığında ise, ısıtılmamış filmin amorf yapıda olduğu görülmektedir. Kristalleşme ise 250°C tavlama sıcaklığında başlamış olup sıcaklık arttıkça kristalleme artmakta, yeni fazlar ortaya çıkmakta ve piklerin şiddetleri artmaktadır. Filmde baskın pik olarak tüm sıcaklıklarda (1 0 3) yönelimindeki GaSe fazı görülmektedir. Kristal yapıdan film formuna geçişte, kristalde bulunan fazların ve piklerin korunamadığı, film formunda yeni fazların ve piklerin ortaya çıktığı görülmüştür. Bunun sebebi ise EDAX stokiometrilere korunamaması olabilir. AFM sonuçlarına bakıldığında tüm filmlerin üzerinde topaklanmaların olduğu, sıcaklık arttıkça bu topaklanmaların boyutlarının büyüyerek

film üzerine yaygınlaştığı, filmin daha pürüzsüz bir yapıya geldiği görüldü. Bu sonuç XRD ölçümlerinde de sıcaklıkla beraber film yapısındaki bozuklukların daha aza indirilerek kristalin yapısının arttığını göstermiştir. Filmlerin elektriksel özelliklerini incelemek amacıyla fotoiletkenlik ölçümleri ısıtılmamış, 350°C ve 450°C sıcaklıklarında tavllanmış filmler için karanlık ile 17, 34, 55, 81, 113 mW/cm² ışık şiddetlerinde gerçekleştirildi. Tüm filmlerde ışık şiddetinin iletkenliği artırdığı görüldü. Işık şiddeti arttıkça serbest taşıyıcılar olan elektron-boşluk çiftlerinin yoğunluğu artarak iletkenliğe katkı sağladıkları anlaşıldı. Filmlerde iletkenlik ve sıcak değişimini içeren eğrilerde, sıcaklık artışıyla beraber farklı aktivasyon enerjilerine sahip bölgelerin bulunduğu görüldü. Eğrilerin lineer olan bu kısımlarının kullanılarak hesaplanan aktivasyon enerjilerinin farklı olması, farklı seviyelerde enerji seviyelerinin olduğunu göstermiştir. Sıcaklık artışıyla beraber her bir filmde aktivasyon enerjileri artmıştır. Bu da sıcaklık artışıyla beraber film içerisinde yeni seviyelerin oluştuğunu göstermektedir. Tüm filmlerde yüksek sıcaklık bölgelerinde tavlama sıcaklığı arttıkça aktivasyon enerjileri düşmüş, bu da XRD sonuçlarında görüldüğü gibi sıcaklık artışının film içerisindeki bozuklukları gidererek daha kristalin bir yapıya gelmesine ve iletkenliğin artmasına sebep olmuştur. Filmlerin ısıtılmamış ile 350 °C ve 450 °C’de tavllanmış filmler için oda sıcaklığındaki öz dirençleri sırasıyla 6.74×10^7 , 3.38×10^7 ve 2.19×10^5 $\Omega \cdot \text{cm}$ olarak hesaplanmış, tavlama sıcaklığı arttıkça film yapısındaki bozuklukların daha aza indirilerek filmlerin öz dirençlerinin düştüğü ve iletkenliklerinin arttığı görülmüştür. Filmlerin geçirgenlik sonuçları ise 250 °C tavlama sıcaklığına kadar geçirgenlik değerlerinin arttığı, bu sıcaklıktan sonra ise hafifçe düşmeye başladığını göstermiştir. Geçirgenlik değerlerinin düşmesinde XRD sonuçlarında da görüldüğü gibi yeni fazlar oluşumu sırasında film yapısı içerisinde meydana gelebilecek yeni bozukluklar olabilir. Filmin yansıtma değerlerinde ise tavlama sıcaklığı arttıkça düzenli bir düşüş görülmektedir. Film yapısında sıcaklık arttıkça yansıtan merkezlerin ve AFM ve SEM sonuçlarında da görüldüğü gibi topaklanmaların azalması, XRD sonuçlarında kristalin yapının artmasına ve şiddetlenmesine sebep olmuştur. Tavlama sıcaklığı artışıyla beraber filmlerin enerji bant değerlerinde düzenli bir artış görülmektedir. Bant aralığında bulunan bozuklukların (defects) sıcaklık etkisiyle daha aza indirilmiş ve bu da enerji bant değerlerinin yükselmesine sebep olmuştur.

Sıcaklık artışıyla filmlerin elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel özelliklerinin nasıl değiştiği incelenmiş, ileride güneş pili yapımında kullanılması düşünülen filmlerin, güneş pili için özelliklerinin optimize edilmesi amaçlanmıştır. Tavlama işleminin filmin kristalin yapıya geçmesinde, iletkenliğinin artmasında, enerji bant değerlerinin belirlenmesinde ve filmde istenmeyen kusurların giderilmesinde çok önemli bir etkisi olduğu görülmüştür. Sıcaklığın, üretilen filmlerin fiziksel özelliklerini önemli derecede değiştirdiği belirlenmiştir.

Filmlerin daha iyi bir stokiyometride üretilmesi ve özelliklerinin güneş pili yapımı için elektriksel, optiksel, yapısal ve yüzeysel olarak optimize edilmesi amaçlanarak ileride, güneş pili yapımında soğurucu katman olarak kullanılması planlanmaktadır.

KAYNAKLAR

- [1] **V.Smil** (1991). *General Energetics: Energy in the Biosphere and Civilization*, NewYork: John Wiley & Sons.
- [2] **Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. V., Tignor, M., Miller, H. L.** (2007). *Natural Forcing of the Climate System (2007): Intergovernmental Panel on Climate Change*.
- [3] **Candan, İdris** (2009). *Growth and Characterization of CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ (CIGS) Thin Films for Solar Cell Structures*, (doktora tezi), December 2009.
- [4] **Akman, E., Akın s., Karanfil G., Sönmezoğlu S.** (2013). *Trakya University Journal of Engineering Sciences, Volume 14*, Number 1
- [5] **URL-1** <<http://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.106.016402>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [6] **J. L. Shay, J. H. Wernick** (1975). *Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties and Applications*, Pergamon Press.
- [7] **Çolakoğlu, Tahir** (2009). *The Effects Of Post-Annealing Process On The Physical Properties Of Silver-Indium-Selenium Ternary Semiconductor Thin Films Deposited By Electron Beam Technique* (doktora tezi).
- [8] **Goryunova, N. A.** (1965). *The Chemistry of Diomond-Like Semiconductors*. Cambridge: MIT press.
- [9] **Lerner, N. S.** (1966). *J. Phys. Chem. Solids*, vol.27, Sf. 1.
- [10] **Hahn, N., Frank, G., Klinger, W., Meyer, A., Störger, G.** (1973). *Z. Anorg. Chem*, vol. 271, Sf. 153.
- [11] **Gerngross, M. D., Reverey, Julia** (t.y.). *CIS/CIGS Based Thin Film Solar Cells*, Faculty of Engineering, University of Kiel.
- [12] **Tinoco, T.; Rincón, C.; Quintero, M.; Pérez, G. Sánchez** (1991). *Phase Diagram and Optical Energy Gaps for CuIn_xGa_{1-x}Se₂ Alloys*. *Physica Status Solidi*.
- [13] **Stanbery, B. J.** (2002). "Copper Indium Selenides and Related Materials for Photovoltaic Devices". *Critical Reviews in Solid State and Materials Science* 27 (2): 73.
- [14] **Venkatachalam, M., Kannan, M. D., Jayakumar, S., Balasundaraprabhu, R., Muthukumarasamy, N.** (2007). *Effect of annealing on the structural properties of electron beam deposited CIGS thin films*, Elsevier, *Thin Solid Films*.

- [15] **Nakada, T. ve Shirakata, S.** (2011). Impacts of pulsed-laser assisted deposition on CIGS thin films and solar cells”, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **95** 1463-1470.
- [16] **Yu, Z., Yan, Y., Li, S., Zhang, Y., Liu, C. Y. L., Zhang, Y., Zhao, Y.** (2013). Significant effect of substrate temperature on the phase structure, optical and electrical properties of RF sputtered CIGS films, *Applied Surface Science*, **264** (2013) 197-201.
- [17] **Faraj, M. G., Ibrahim, K., Salhin, A.** (2012). Effects of Ga concentration on structural and electrical properties of screen printed-CIGS absorber layers on polyethylene terephthalate, *Materials Science in Semiconductor Processing*, **15** (2012) 206-213.
- [18] **Xu, C., Zhang, H., Parry, J., Perera, S., Long, G., Zeng, H.** (2013). A single source three-stage evaporation approach to CIGS absorber layer for thin film solar cells, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **117** (2013) 357-362.
- [19] **Agilan, S., Mangalaraj, D., Narayandass, Sa. K., Mohan Rao, G.** (2005). Effect of Thickness and Substrate Temperatures on Structure and Optical Band Gap of Hot Wall-Deposited CuInSe₂ Polycrystalline Thin Films, *Physica B.*, **93**-101.
- [20] **Karaağaç, H.** (2010). *Electrical, Structural and Optical Properties of AgGaSe_{2-x}S_x Thin Films Grown By Sintered Powder* (doktora tezi).
- [21] **M. Volmer, A. Weber** (1920). *Z. Phys. Chem.* **119**, Sf 277,.
- [22] **F. C. Frank, J. H. Van der Merwe** (1949). *Proc. R. Soc. London*, Ser. A. **198**, Sf. 205.
- [23] **J. N. stranski, L. Krastanov** (1938). *Ber. Akad. Wiss. Wien* **146**, p.797.
- [24] **Opel, M.** (2011). Spintronic Oxides Grown by Laser MBE, *Journal of Physics D: Applied Physics* **45**.
- [25] **Creighton J. R. ve Ho, P.** (t.y.). Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD), Sf. 3.
- [26] **Creighton J. R. ve Ho, P.** (t.y.). Introduction to Chemical Vapor Deposition (CVD), Sf. 4.
- [27] **Sharma, M. C., Tripathi, B., Kumar, S., Srivastava, S., Vijay, Y. K.** (2012). Low cost CuInSe₂ thin films production by stacked elemental layers process for large area fabrication of solar cell application, *Materials Chemistry and Physics*, **vol. 131**, no. 3, Sf. 600–604.
- [28] **Xu, N. S., ve Huq, S. E.,** (2005). Novel cold cathode materials and applications, *Materials Science and Engineering R*, vol. **48**, no. 2-5.
- [29] **Sönmezoğlu, S., Koç, M., Akın, S.** (2012). İnce Film Üretim Teknikleri Sönmezoğlu ve ark., *Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, **28**, (5):389-401.
- [30] **URL-2** <<http://en.wikipedia.org/wiki/>> alındığı tarih: 25.0302015
- [31] **Moshfegh, A. Z., Kanel, H. V., Kashyap, S. C., Wuttig, M.** (2004). Physics and

Technology of Thin Films IWTF 2003. *World Scientific Publishing*.

- [32] **Cansever, N.** (2001). Manyetik Alanda Parçacık Sıçratma Yönteminde Son Gelişmeler, *Mühendis ve Makine*, **409**.
- [33] **Olubunmi, O. D.** (2013). Annealing Heat Treatment Of Organic Material for Controlled Bulk Heterojunction Solar Cells, May 2013, Sf. 22.
- [34] **Alfonso, J. E., Torres, J., Marco, J. F.** (2006). Influence of the substrate bias voltage on the crystallographic structure and surface composition of Ti6Al4V thin films deposited by rf magnetron sputtering, *Braz. J. Phys.* **vol.36**, no.3b São Paulo.
- [35] **URL-3** <<http://fizikliblog.blogspot.com.tr/2012/03/kati-hal-fizigi-i-i.html>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [36] **URL-4** <<http://shodhganga.inflibnet.ac.in/>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [37] **URL-5** <<http://shodhganga.inflibnet.ac.in/>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [38] **URL-6** <<http://www.psi.ch/ldm/materials-research>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [39] **Duffar, T.** (2010). Crystal Growth Processes Based on Cappilarity, Czochalski, Floating Zone, Shaping and Crucible Techniques, *Wiley*, 2010.
- [40] **URL-7** <http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction/Powder_X-ray_Diffraction> alındığı tarih: 25.03.2015
- [41] **Guinebretiere, R.** (2008). X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials.
- [42] **Cullity, B. D.**, (1996) X-Işınlarının Difraksiyonu..
- [43] **URL-8** <<http://cnx.org/contents/ba27839d-5042-4a40-afcf-c0e6e39fb454@20.5:83/>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [44] **Gawale, S. N.** (2012). Thin film deposition processes and characterization techniques, Chapter 2.
- [45] **URL-9 Schweitner, J.** <<https://www.purdue.edu/ehps/rem/rs/sem.htm>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [46] **Gawale, S. N.** (2012). Thin film deposition processes and characterization techniques.
- [47] **Schroder, D. K.** (1998). Semiconductor Material Device Characterization, Second Edition, Arizona State University.
- [48] **URL-10** <<http://comp.uark.edu/~jchakhal/AFM%20scans.htm>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [49] **Yacobi, B. G.** (2002). Semiconductor Materials: An Introduction to Basic Principles.
- [50] **URL-11** <<http://www.jeol.co.jp/en/science/xps.html>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [51] **Watts, J. F., Wolstenholem, J.** (2003). An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES, *Wiley*.
- [52] **URL-12** <<http://ci.coastal.edu/~lkeiner/Animations/Images/Surface-Interactions.png>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [53] **URL-13** <<http://nanotech.fzu.cz/26/index.php?file=4>> alındığı tarih: 25.03.2015

- [54] **Deen, M. J., Pascal, F.** (2006). Electrical Characterization of Semiconductor Materials and Devices, *J. Mater Sci: Mater Electron*.
- [55] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 51-0803
- [56] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 35-1103
- [57] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 78-1745
- [58] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 23-0207
- [59] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 49-4156
- [60] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 82-0446
- [61] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 89-5649
- [62] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 51-1222
- [63] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 51-0808
- [64] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 40-1488
- [65] **Benramdane, N., Misho, R. S.,** (1995). Structural and optical properties of In_4Se_3 thin films obtained by flash evaporation, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **37** (1995) 367-377.
- [66] **URL-14** <<http://srdata.nist.gov/xps/>> alındığı tarih: 25.03.2015
- [67] **Aissaoui, O., Bechiri, L., Mehdaoui, S., Benslim, N., Benabdeslem, M., Portier, X., Lei, H., Doualan, J. L., Nouet, G., Otmani, A.** (2009). Study of flash evaporated $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Te}_2$ ($x=0, 0.5, 1$) thin films, *Thin Solid Films*, **517**, (2009) 2171-2174.
- [68] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 35-1102
- [69] **Bube, B. H.** (1960). Photoconductivity of Solids, *John Wiley and Sons*.
- [70] **Kodilgala, S. R.** (2010). Thin Films and Nanostructures: $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ Based Thin Film Solar Cells, *Elsevier, Volume 35*.
- [71] **Yandjah, L., Bouasla, A., Ayed, H., Bechiri, L., Benabdeslem, M., Benslim, N., Mahdjoubi, L., Portier, X., Ihlal, A.** (2010). Preparation and characterization of flash-evaporated $\text{CuInSe}_2/\text{CuGaSe}_2$ thin films, *Optical Properties*, **32**, (2010) 772-775.
- [72] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 80-0080
- [73] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 65-3508
- [74] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 44-1007
- [75] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 29-0628
- [76] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 71-0250
- [77] Joint Committee on Powder Diffraction Standart (JCPDS), Kart no: 24-1202
- [78] **S.Mehdaouia, b, N. Benslima, M. Benabdeslema, O.Aissaouia, L. Bechiria, X. Portierc** (2011). Investigation of Copper-Chalcopyrite Thin Films from Nanoparticle Powder, *Energy Procedia*, **10** (2011) 94-100.

ÖZGEÇMİŞ

Ad Soyad : Sare Akgöz
Doğum Yeri ve Tarihi : İstanbul, 17.04.1987
E-Posta : sareakgoz@gmail.com

ÖĞRENİM DURUMU:

- **Lisans** : 2010, Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen-Edebiyat Fakültesi , Fizik Bölümü
- **Yükseklisans** : 2015, İstanbul Teknik Üniversitesi, Fizik Mühendisliği Anabilim Dalı, Fizik Mühendisliği Programı