



GİRESUN
ÜNİVERSİTESİ



FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE
GÜNEŞ PİLİ YAPIMI İÇİN ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

**ENERJİ SİSTEMLERİ MÜHENDİSLİĞİ
ANA BİLİM DALI**

Yüksek Lisans Tezi

Mikail YAĞIZ

162108010

Haziran 2018

GİRESUN

**T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İNCE FİLMLEİN ÜRETİLMESİ VE
GÜNEŞ PİLİ YAPIMI İÇİN ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKAİL YAĞIZ

Enstitü Anabilim Dalı : Enerji Sistemleri Mühendisliği

Tez Danışmanı : Doç. Dr. Songül FİAT VAROL

HAZİRAN 2018

T.C.
GİRESUN ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

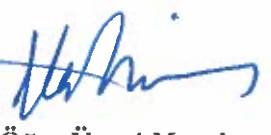
**CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE
GÜNEŞ PİLİ YAPIMI İÇİN ÖZELLİKLERİNİN
ARAŞTIRILMASI**

YÜKSEK LİSANS TEZİ

MİKAİL YAĞIZ

Enstitü Anabilim Dalı : Enerji Sistemleri Mühendisliği

Bu tez 08/06/2018 tarihinde aşağıdaki jüri tarafından oybirliği / oyçokluğu ile kabul edilmiştir.

 Prof. Dr. Ziya MERDAN Jüri Başkanı	 Doç. Dr. Songül FIAT VAROL Üye	 Dr. Öğr. Üyesi Hande KARADENİZ Üye
--	--	--

Doç. Dr. Bahadır KOZ
Enstitü Müdürü

BEYAN

“CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ ince filmin üretilmesi ve güneş pili yapımı için özelliğinin araştırılması” tezimin içinde kullanmış olduğum bilgilerin akademik tez çalışmasına uygun olduğu elde etmiş olduğum, görsel ve yazılı belgelerin etik kurallar çerçevesinde sunduğumu, başka yazarların eserlerinden yararlanma durumumda ise bilimsel kurallara uygun atıfta bulunduğuma, tezimde bulunan tüm bilgi ve görsel dokümanların bu üniversite veya başka bir üniversitede herhangi bir şekilde tez çalışmasında kullanılmadığını beyan ederim.



MİKAIL YAĞIZ

17/05/2018

TEŞEKKÜR

Yüksek lisansta tez çalışmam süresince yardımlarını esirgemeyen, yapmış olduğum tüm araştırma faaliyetlerinde, bana destek olan ve tecrübesini benimle paylaşan, , öğrencisi olmaktan onur ve gurur duyduğum tez danışmanım sayın Doç. Dr. Songül FİAT VAROL 'a teşekkür ederim.

Çalışmalarından yararlandığım saygı değer hocalarım Prof. Dr. Ziya MERDAN ve Öğr. Gör. Kübra UZUN'a şükranlarımı sunarım. Bana her konuda destek olan laboratuvar çalışmalarında yardımcı olan hocam Doç. Dr. Serkan SAYIN 'a da sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Her zaman yanımda olan, beni her zaman ve her konuda bu zamana kadar desteklemiş ve bundan sonrada destekleyecek olan sevgili aileme bu yaşıma kadar yanımda oldukları için onlara sonsuz teşekkür ederim.

İÇİNDEKİLER

TEŞEKKÜR.....	I
İÇİNDEKİLER.....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ	IV
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	V
TABLO	
LİSTESİ.....	VIII
ÖZET.....	VIII
SUMMARY.....	IX

BÖLÜM 1.GİRİŞ.....	1
--------------------	---

BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI.....	6
2.1. İnce Film Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi.....	6
2.2. Fotovoltaik Hücrelerin Sınıflandırılması	8
2.2.1. Birinci Nesil Fotovoltaik Hücreler.....	8
2.2.2.İkinci Nesil Fotovoltaik Hücreler	9
2.2.3. Üçüncü Nesil Fotovoltaik Hücreler	10
2.3. Güneş Pillerinin Üretimi ve Çalışma Prensipleri.....	11
2.4. Güneş Pili Uygulamalarının Avantaj ve Dezavantajları	12
2.4.1. Güneş Pili Uygulamalarının Avantajları.....	12
2.4.2. Güneş Pili Uygulamalarının Dezavantajları.....	13
2.5. I-III-VI ₂ Kalkopirit Yapıları.....	14
2.6. CIGS Güneş Pili Yapısının Genel Yapısı	16
2.7. Soğurucu Tabaka Olarak Cu(In,Ga)Se ₂ İnce Filmleri.....	18

BÖLÜM 3.MATERYAL VE YÖNTEM.....	22
3.1. Karbon Kaplama ve Gaz Giderme İşlemi	22

3.2. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce Film Malzeme Sentezi.....	26
3.3. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce Filmin Kaplanması.....	28
3.3.1. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce Filminin Optik Özelliklerinin İncelenmesi	30
3.3.2. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce Filminin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi.....	32
3.4. Dört Nokta Yöntemi ile Özdirenç Ölçümü	36
 BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI	38
4.1.Yapısal Özelliklerinin Analizi.....	38
4.2. Optik Özelliklerinin Analizi	39
4.3. Elektriksel Özelliklerinin Analizi.....	40
4.4. AFM ile Yüzey Görüntü Analizi	41
 BÖLÜM 5.TARTIŞMA VE SONUÇ	42
 KAYNAKLAR.....	45
ÖZGEÇMİŞ.....	45

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

A	: Amper
C°	: Celsius
Cu	: Bakır
e ⁻	: Elektron
λ	: Dalga boyu
Ga	: Galyum
h ν	: Işık (foton)
h ⁺	: Boşluk
In	: İndiyum
Mo	: Molibden
Na	: Sodyum
Se	: Selenyum
V	: Gerilim
T	: Sıcaklık
η	: Güç dönüşüm verimi
CIS	: CuInSe ₂ Bakır indiyum disellenür
CIGS	: Cu(In,Ga)Se ₂ Bakır indiyum galyum disellenür
eV	: Elektron volt
ITO	: İndiyum tin oksit
KCN	: Potasyum Siyanür
KF	: Potasyum Florür
nm	: Nanometre
TCO	: Geçirgen iletken oksit

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 2.1. Elektrolit sulu çözeltisin de daldırılmış elektrotlar üzerine ışık demeti ve bunun sonucu oluşan gerilimin oluşum deneyi [27].	7
Şekil 2.2. Tek kristal silisyum yapıli fotovoltaiik panel[31].	9
Şekil 2.3. CdS/CdTe ince film fotovoltaiik hücre katmanları [32].	10
Şekil 2.4. Güneş pilinin temel çalışma sisteminin gösterimi. Foton uyarımı ile birlikte kontak bölgesine doğru iletilmektedir [71].	11
Şekil 2.5 Birim hücre yapısı (a) Çinko blend yapısı (b) Kalkopirit yapı [72].	14
Şekil 2.6. Cu(In,Ga)Se ₂ bileşiğinin genel yapısı [88].	16
Şekil 3.1.Kuartz ampulün şematik gösterimi [65].	24
Şekil 3.2 Karbon kaplanmış kuartz ampul	24
Şekil 3.3. Kapakların yerleşmesi için yapılan daraltma işlemi	25
Şekil 3.4. Kuartz ampuller için kullanılan başlıklar ve yerleşen kısımlar.	26
Şekil 3.5. Kuartz ampulde sentezlenen CIGS kristali.	27
Şekil 3.6. a) Sentezlenen CIGS kristalinin üst kısımdan görüntüsü b)CIGS kristalinin yapının yan kısımdan görüntüsü .	28
Şekil 3.7. CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ bileşiğinin aydınlık ve karanlık ortamda yüzey görüntüsü .	29
Şekil 3.9. Dört nokta yöntemi ölçüm düzeneği [90].	37
Şekil 4.1. CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ ince filminin X-ışını kırınım grafiği	38
Şekil 4.2. CuIn _{0.7} Ga _{0.3} Se ₂ ince filmlerin aydınlık ve karanlık ortamdaki optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği .	39

Şekil 4.3. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmlerin aydınlık ve karanlık ortamdaki $(\alpha h\nu)^2$ - $h\nu$ (Eg) grafiği.....	40
Şekil 4.4. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmlerin aydınlık ve karanlık ortamdaki Akım- Voltaj (I-V) grafiği	40
Şekil 4.5. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin AFM ile ölçülen yüzey haritası görüntüsü	41

TABLO LİSTESİ

Tablo 3.1. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ materyalinin direnç ve taşıyıcı yoğunluk değerleri .. 29

**Tablo 3.2.İnce Film’de kullanılan elementlerin erime ve kaynama noktaları [90]
..... 29**

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İNCE FİLMLERİN ÜRETİLMESİ VE GÜNEŞ PİLİ YAPIMI İÇİN ÖZELLİKLERİNİN ARAŞTIRILMASI

YAĞIZ, Mikail

Giresun Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Enerji Sistemleri Mühendisliği Anabilim Dalı, Yüksek lisans Tezi

Tez Danışmanı: Doç. Dr. Songül Fiat VAROL

Haziran 2018, 54 sayfa

ÖZET

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmi yasak band aralığı $\sim 1,14$ eV olan ve elektromanyetik spektrumun geniş bir aralığında yüksek soğurma kapasitesine sahip bir fotovoltaiik malzemedir. Tez çalışmasında Termal Buharlaştırma ile ürettiğimiz $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin aydınlık ve karanlık ortamda optik ve elektriksel özelliklerini ayrıca yapısal ve yüzey özelliklerini inceledik. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmi kolay eldesi, zararlı olmaması ve diğer alternatif güneş pili malzemelerine göre alternatif olma potansiyelinden dolayı son yıllarda yaygın olarak çalışılmaktadır. İnce Film kaplama yöntemlerinden ucuz bir maliyetle kolay uygulanabilirliği ve film kompozisyonunun kontrolünün kolaylığı ve yüksek vakum olması nedeniyle Termal Buharlaştırma yöntemi malzemenin üretimini hem kolaylaştırmış hem de kalitesini artırmıştır. Çalışmamızda İlk olarak malzemeyi ön reaksiyon ile kuartz ampul içerisinde kristal olarak sentezledik ve daha sonra Termal buharlaştırma yöntemi ile ince film olarak Molibden (Mo) alttaş üzerine kapladık. Optik ve elektriksel karakterizasyonunu aydınlık ve karanlık ortamda incelerken oluşan filmin ayrıca yapısal ve yüzey analizinde XRD difraktometresi ve AFM cihazlarıyla gerçekleştirdik. Elde ettiğimiz filmlerin iyi soğurma özelliğine ve yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olduğunu gördük, yüzey morfolojisinin ise oldukça düzgün ve tane oluşumunun belirgin olduğu gözlemledik. Bu sonuçlar bağlı olarak üretilen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin güneş pili uygulamalarında tercih edilebilir bir malzeme olabileceğini göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ (CIGS), Fotovoltaiik, Termal Buharlaştırma, İnce Film Kaplama.

CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ PRODUCTION OF THIN FILMS AND THE PROPERTIES OF SOLAR CELL

YAĞIZ, Mikail

Giresun University

Graduate School Of Natural and Applied Sciences

Department of Energy Systems Engineering, MSc. Thesis

Thesis Advisor: Assoc. Prof. Songül Fiat VAROL

June 2018, 54 Pages

SUMMARY

CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin film of which forbidden band gap of ~ 1.14 eV and a photovoltaic material which has a high absorption capacity in a broad range of the electromagnetic spectrum. In this thesis, we have investigated the optical and electrical properties of CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin film we produced with Thermal Evaporation in dark and under ambient and also structural and surface properties too. The CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin film has been extensively studied in recent years due to its easy handling, its harmlessness and its potential to be an alternative to other alternative solar materials. Thermal vacuum method facilitates the production of material and increase the quality because of its easy applicability at a low cost and the ease of controlling film composition and high vacuum at thin film coating methods. In our work, we first synthesized the material as crystal in the quartz bulb with the pre-reaction and then coated it on Molybdenum (Mo) the substrate as a thin film by the thermal evaporation method. While we analyze the optical and electrical characterization in dark and under ambient we have also realized the structural and surface analysis with XRD diffractometer and AFM devices. We have observed that the films we have obtained have good absorption properties and high electrical conductivity, and that the morphology of the surface is fairly uniform and graininess is prominent. These results show us that CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ thin film that we produced may be a preferable material for solar cell applications.

Keywords: CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂(CIGS), Photovoltaic, Thermal Evaporation, Thin Film Deposition

BÖLÜM 1.GİRİŞ

Güneş ışığı incelendiğinde sistemsel olarak elektrik enerjisine dönüştüren fotovoltaiik bir durum olarak tanımlanmaktadır. Teknolojinin gelişmesi ile birlikte filmlerin özelliklerinde bazı değişiklikler olmuştur. Bu duruma bağlı olarak da filmlerin üretim yöntemleri de değişmiştir. İlk film, “elektroliz” yöntemi sonucu elde edilmiştir. Bu yöntemi ilk kullanan Henri Becquerel 1839 yılında gerçekleştirmiştir. Bu yöntemin avantajı, değişen oranlara bağlı olarak, yeryüzündeki kullanılan malzemeler düşünüldüğünde elde etmek için herhangi bir maliyet gerektirmeyen bir kaynağa bağlı olmasıdır. Bu gelişmeler ışığında yaklaşık yüz yıl sonra fotovoltaiik sistemden yararlanılarak üretilen ilk hücre 1954’te Chapin ve arkadaşları tarafından yapılmıştır [1]. İlk hücrenin yapılmış olduğu bu yıllarda Reynold ve arkadaşları ise çok eklemli olan CdS/CuS₂ bileşikli hücre elde etmişlerdir [2]. Bu çalışmalarının sonucunda üretilen hücrelerde, % 6’lık verim elde edebilmişlerdir.

Yapılmış olan tüm çalışmaların, sonucunda tek-eklemli yapıya sahip Si fotovoltaiik hücrede önemli derecede verim artışları sağlanmış oldu. Farklı kristal yapıli bileşiklerin üretilmesi sonucu oluşan verim sırasıyla, mono-kristal ve çok kristalli fotovoltaiik hücrelerin verim değerleri % 25.6 ve % 20.8’lik değerleri ölçülmüştür [3].

1970 yılların sonundan 1980 yıllarına kadar devam eden çalışmaları incelediğimizde, Silisyum elementiyle ince film kalkojenlerin de kullanılması yaklaşık olarak verim değerini %10’luk seviyelere taşımıştır. Bu deneysel çalışmalar incelendiğinde yüksek verimli fotovoltaiik hücre yapısının Silisyum kullanılarak yapılmasına mecburiyet kalmadığını göstermiştir.

Daha sonra yapılmış olan çalışmalara baktığımızda, bazı cihazlar, çok-kristalli Silisyum tabanlı yapısal bileşiklere de ayrı bir önem kazandırmıştır; Çalışmaların sonucunda yapılmış, Cu(In, Ga)Se_2 (CIGS) kalkopirit tabanlı hücrede yaklaşık % 22 verim değerine ulaşılmıştır ki bu ulaşılan verim değeri teorik ölçeklerdeki hesaplanan verim değerlerin çok altında kalmıştır [3, 5].

Teknolojik yeniliklerin gelişmesi ışığında, piyasada olan yeni nesil pil teknolojisinin geliştirilebilmesindeki en büyük engel yine tüm teknolojik sistemlerde olduğu gibi maliyetin ön plana çıktığı en önemli engellerin başında gelmektedir. Tek-kristalli ve çok-kristalli yapıli Silisyum modül yapılarının verim oranları %23 ve %18.5 seviyelerinde görünüyor olsa da maliyet konusu üretimi sağlayacak olan firmalar için her zaman olduğu gibi piyasa hacmini kısıtlamaktadır. [4].

Bakır (Cu), indiyum (In), selenyum (Se) elementlerinden oluşturulmuş olan CuInSe_2 (CIS) bileşigi ve bu bileşik yapıya galyum (Ga) elementi de ilave edilmesiyle tekrar oluşturulmuş olan CuInGaSe_2 (CIGS) bileşigi, yasak band genişliğinin istenilen seviyede olması, yüksek derecede absorpsiyon özelliğini sağlaması, güneş hücresi alanındaki son yıllarda yapılmış olan iyileştirmelere açık malzemeler arasında yerini almıştır [6,7].

CIGS yapıli malzeme tek kristal yapıda üretildiğinde çok yüksek bir verime ulaşılabilen bir malzemedir. Fakat tek kristal yapıda üretim yapabilmek üreticiye ciddi bir maliyet yükü altına sokmaktadır[8].

CIGS ile yapılmış hücrelerde, tüm fotovoltaiik hücre tarihine kadar ki süreçte en yüksek verim yaklaşık olarak %22.6 seviyesinde ölçülmüştür [9,10].

CIGS bileşiğinin denklem yapısı $\text{Cu}(\text{In}_x\text{Ga}_{1-x})\text{Se}_2$ bileşiğindeki elementlerin oranları $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ $x = 0$ ile 1 arasında farklı değerlere bağlı olarak değiştirilerek yasak band aralığı 1.02 – 1.68 eV arasında ölçülmüştür [11]. CIGS malzeme yapısı ile birlikte, esnek alttaş ve çelik alttaş gibi farklı alttaş üzerlerine biriktirilebiliyor olması onu bir avantaj malzeme konumuna getirmiştir [12,13]. Yapı malzemeleri farklılaştırıldıkça yasak band aralığında değişebileceği, yapılan çalışmalar gözlemlendiğinde, yüksek sıcaklıklarda kullanılabilmesi CIGS yapısının Ga elementi içerenden içermeyen bileşiklere göre daha kararlı olduğu da ortaya çıkarılmıştır [14].

Chichibu'nun 1998 yılındaki deneysel araştırmalarında CuInSe_2 ince filmin yasak enerji band aralığını bulmuştur. Bileşiğin yasak enerji band aralığını 1.032 eV, serbest uyarma enerjisinin değerini ise 1.024 eV olarak bulmuşlardır. Bu yapıya eklenmiş olan indiyum (In), katkısı yapı taneciklerini iyileştirdiği yüksek kaliteli filmlerin elde edilebildiğini deneyleriyle ortaya çıkarmıştır [15].

CuInSe_2 ince filmin soğurma katmanı; saçırma, termal buharlaştırma, ultrasonik sprej piroliz, kimyasal buhar biriktirme gibi farklı kaplama yöntemleriyle üretilebilme özelliğine sahiptirler [16]. Katerski ve arkadaşları 2008 yılında yapmış olduğu çalışmalar neticesinde sprej piroliz yöntemiyle CuInSe_2 ince filmlerinin üretimini yapmışlardır [17]. Repins ve arkadaşları ise aynı yılda farklı bir kaplama yöntemi olan termal buharlaştırmayı kullanarak CIGS ince filmleri üretimini sağlamışlardır [18].

Kessler ve Rudman'ın çalışmalarını incelediğimizde ise, esnek özellikte ve metal yapılu yüzeyinde CIGS tabanlı ince filmin özelliklerini incelemişlerdir. Oluşan filmin yüzey kalınlığı, termal genleşme ve absorbanans gibi parametreleri değerlerini ölçebilmişlerdir. Yapılan analizlerde ise çelik yüzeyli filmler yerine molibden (Mo) biriktirilmiş yüzeye daha iyi tutunduğunu rapor etmişlerdir [19].

CuInSe_2 ve Cu(In,Ga)Se_2 ince filmlerinde bir başka kaplama yöntemi olan termal buharlaştırma metodu uygulanmış olup, bu filmlerin deneysel olarak özellikleri incelenmiştir. Yapılan XRD analiziyle, her iki yapının da kalkopirit yapıya sahip olduğu ortaya konulmuştur. Üretilen filmlerde ideal kimyasal birleşim için birçok sapmanın olduğu da gözlenmiştir. SEM ile de parça katmanlarının birbirine benzer şekilde birleşik yapılı olduğunu ve tane boyutunun 1 μm 'den büyük olduğu bulunmuştur [20].

2006 yılında yapılmış olan araştırma neticesinde Cu(In,Ga)Se_2 bileşiği sentezlenip özellikleri analiz edilmiş, XRD analizleriyle farklı oranlarda hazırlanan bileşiklerin neredeyse tüm sentez bileşiği tetragonal yapıya sahip olduğu ortaya çıkmıştır. Deneyde oluşturulan yapıda a ve c parametrelerinin Ga elementi oranı arttıkça düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca kalkopirit yapının (220)/(204), (312)/(116) ve (400)/(008) yönelimli pikler verdiği de net bir şekilde görüntülenmiştir [21].

Termal yöntemle çözerek hazırlanan $\text{Cu (In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{)Se}_2$ faz analizi ile oluşturulan kaplamalar neticesinde farklı tavlama sıcaklıklarında CIGS ince filmler üretilbileceği rapor edilmiştir [22].

İnce filmin diğer bir özelliği olan yüksek soğurma kapasitesi ($> 10^5 \text{ cm}^{-1}$) ve foto-bozunumu ile verimin çok yükselmesi ile birlikte maliyetin düşürmek amacıyla tekrar sentezlenmiştir. Yapılan sentez incelendiğinde ise CIGS güneş pilleri normalde p-tipi özellik gösterirken, In ve Ga elementlerinin yapıya eklenmesi sonucunda yapı artık n-tipi özellik göstermeye başladığı araştırmalar sonucu saptanmıştır [23].

Daha önceki yapılmış olan çalışmalar ışığında, CIS yapılı birleşik yapısı yerine Ga eklenerek CIGS yapıların oluşturulması ve son yıllarda bu tür birleşik yapılı malzemeler üzerinde çalışmaların artması CIGS ince filmlerin araştırma ve

geliştirmede ön plana çıkacağını göstermektedir. Son zamanlarda popüler olmaya başlayan CIGS birleşimli yapılar ile ilgili çalışmalardaki en büyük eksikliğin yine yüksek maliyet gerektiren yöntemlerle büyütölüp inceleniyor olmasıdır ve ayrıca yapısında elektriksel özellikleri üzerinde çalışılan bu yapıların optik, yapısal ve morfolojik özelliklerinin yeterince incelenmemiş detaylı olarak analiz edilmemiş olmasıdır ve bu yetersizliğin temel sebebi ise maliyete bağılı yeterli teknolojik gelişmelerin ve yeniliklerin tam anlamıyla tamamlanamamış ve çalışmaların hala devam ediyor olmasıdır. Yapmış olduğumuz, $\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$ bileşiğinin uygun kaplama tekniğıyle geliştirilerek CIGS ince filmlerinin yapısal, elektriksel ve optik özelliklerinin ayrıntılı incelenmesi amaçlanmaktadır. Yapılan işlemlerde filmlerin optik ve elektriksel özelliklerine etkisini belirleyebilmek amacıyla numune karanlık ve aydınlık ortamlarda ayrı ayrı deneysel çalışmalar yapılarak analiz edilmiştir.

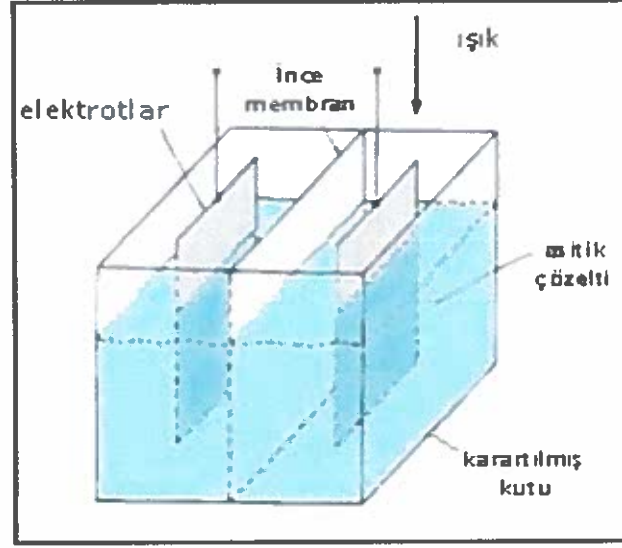
BÖLÜM 2. KAYNAK ARAŞTIRMASI

2.1. İnce Film Güneş Hücrelerinin Tarihsel Gelişimi

1839'da Becquerel'in fotovoltaiik etki üzerinde oluşan durumu keşfetmiş olması fotovoltaiik ince film teknoloji başlangıcına ve gelişmesinde önemli şekilde öncülük yapmıştır. Daha sonraki yıllarda uzay-uydu araçlarında kullanılmasıyla bu alanda nasıl bir teknolojik gelişmeye öncülük yaptığının ispatıdır. Elektrik üretimi üzerine yapılan ilk modern güneş hücresi Bell'in çalışmalarıyla ortaya konulmuştur [24]. Kullanıma uygun olabilecek hücrelerin üretilmesi 1970 yıllarında yapılmıştır. Si tabanlı fotovoltaiik hücrelerin üretimi ise 1970'li yıllarda yapılmaktaydı ve iki çeşidi vardı. Bunlar; tek-kristalli ve çok-kristalli Si güneş hücreleri, pazarın üretiminin yaklaşık 80 %'ini kapsamaktaydı [24].

İlk hücre üretiminin Alexandre –Edmond Becquerel tarafından yapıldığı kayıtlar altına girmiştir. Yapılan çalışmaları incelendiğinde asidik olarak hazırlanan çözelti içerisine daldırılmış gümüş elementinin de olduğu klorür ve platin kaplı yüzey üzerine ışık demeti yansıtılması ve sonucunda kontaklar arasında bir gerilim farkının olduğu gözlenmiştir. İncelemede laboratuvar standartlarında 1 cm² alanda pili üretimi yapılmıştır. 1954 yılından sonra yapılan çalışmalar ve devamında ise artan teknoloji ile birlikte enerji ihtiyacını sağlamak için önemli bir alternatif konumundadır.

Güneş hücresinin seri üretiminin sağlandığı ilk zamanlarda endüstrinin gereksinimine bağlı olan hammadde ihtiyacı, talep az olduğu için, Silisyum ve bu tabanlı malzemelerden birleştirilmiş malzemelerden sağlanabiliyordu. Sonraki yıllarda fotovoltaiik güneş pili ticaretinde büyüme hacmine bağlı olarak Silisyum elde edilmesinin zor olması elektrik üretim endüstrisini başka yollar aramaya yöneltmiştir [25].



Şekil 2.1. Elektrolit sulu çözeltisin de daldırılmış elektrotlar üzerine ışık demeti ve bunun sonucu oluşan gerilimin oluşum deneyi [27].

Fotovoltaik güneş pili gelişim sürecine bakıldığında, kristal silisyum güneş hücreleri, araştırmalara sonucunda elde edilen raporlarda daha güvenli, verimli ve dayanıklı cihazlar olarak düşünülse de yapılan incelemeler güneş ışığını düşük verimlerle soğurabilmenin uygunluğuna ve bunların gerçekleşmesi için minimum olarak 250 μm kalınlığında imalatların gerçekleşmesi gerektiği sonucuna varılmıştır. Plakaların istenilen boyutlarda sağlanamaması, malzeme yüzeylerinde fiziksel deformasyonlar oluşmasına ve üretimlerinin daha da zorlaşmasına neden olmuştur.

Tüm bu çalışmaların sonucunda tek-kristal Silisyum hücrelerine göre CIGS hücrelerinin güneş spektrumuyla daha uyumlu band aralığına sahip olması, güneş ışığını iyi soğurabilmesi, yüksek sıcaklıktaki yapılan işlemlere daha dayanıklı olması gibi üstünlüklerinden dolayı tez çalışmam olarak düşünülmüştür [26]. Bu güneş hücrelerinin yüzey alanlarının küçük olmasıyla birlikte hücre-modül dönüşümüne kadar olan süreçte mevcut verim kayıplarını minimize ettiği gözlemlenmiştir. [27].

Bu zamana kadarki süreçte Fotovoltaik hücre üzerinde yapılan araştırmalar sonucu hücre teknolojisini kullanılan malzeme ve yöntemlere bağlı 3 nesile ayrılmıştır.

Fotovoltaik hücrenin ilk nesli kristal silisyum hücresi, 2. nesil ise ince film fotovoltaik hücredir ve üzerinde çalışmaları devam etmekte olup, organik fotovoltaik hücreler ise üçüncü nesil olarak tanımlanmaktadır.

2.2. Fotovoltaik Hücrelerin Sınıflandırılması

Fotovoltaik hücre yapıları sınıflandırmada en önemli özellik verimini bağlı kullanılan malzemeler, teknolojiye entegre edilebilmesi ve uygun kullanılabilirliğinin sağlanmış olabilmesidir bu durumlar göz önüne alındığında güneş hücreleri nesillere ayrılmıştır. Bunlar 3 nesile ayrılmaktadır.

2.2.1. Birinci Nesil Fotovoltaik Hücreler

1954 yılında ki çalışmada başlayıp hala devam eden araştırmalarda hücre yapısında ilk silisyum malzemesi kullanılmıştır. Deney çalışmalarında kullanılan hücre yapısındaki silisyum, yeryüzünde oksijenden sonra [27] en çok bulunan ikinci element olması bu malzemeyi önemli bir konuma getirmiştir. Silisyum hammaddesi dünya üzerindeki maddelerin yaklaşık % 27'sini oluşturur ve silisyum dioksit (SiO_2) bileşiğinden oluşur. Birleşimi sırasında yüksek sıcaklıklarda tepkime yaptırılması ile karbon bileşiğini oluşturmaktadır. Fotovoltaik yüzeye elektrik bir etki olması, silisyum ile Bor elementi elementi ile katkılanması sonucu p-tipi özellik gösterir, V. Grup elementi olan fosfor gibi elementle katkılanması ile de n-tipi özellik gösterir. Bu şekilde katkılama işlemi sonucu p-n eklemi oluşturulur [29].

Silisyum tabanlı hücre yapıları, tüm hücre pazarının yaklaşık % 80'i gibi bir miktarını temsil eden yaygın teknolojidir. Hücreler, etkin güneş ışığının yaklaşık % 12 - % 27 gibi bir oranını elektriğe dönüştürebilmektedir [30]. Laboratuvar ortamlarında yapılan çalışmalarda ise bu verimin %26 - %29 aralığında olduğu ölçülmüştür [31].



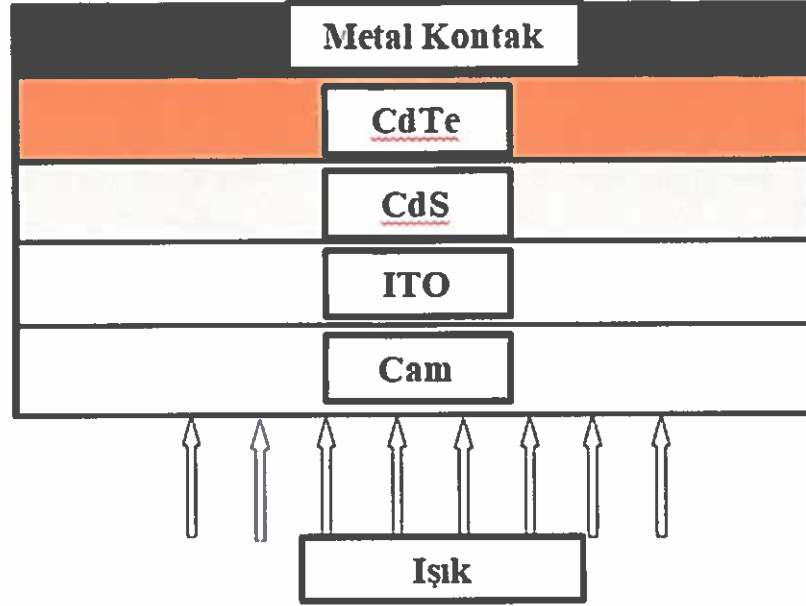
Şekil 2.2. Tek kristal Silisyum yapıli fotovoltaiik panel[31].

2.2.2.İkinci Nesil Fotovoltaiik Hücresler

İnce film güneş hücreleri bu neslin ikincisidir. 1980'lerde artık fotovoltaiik güneş hücresi pazarına hakim olmaya başladığı ve kristal yapıli fotovoltaiik hücre teknolojisiyle rekabet eder duruma geldiği görölmektedir [19]. İnce film güneş hücrelerinin avantajlı konuma gelmesinde daha uygun soğurucu tabakaların kullanılması ve altlık üzerine hassas ince katmanların biriktirilerek maliyetin düşürölmesi önemli rol oynamıştır. İkinci nesil ince film hücreleri verim düzeyi olarak diğers nesil hücrelerle karşılaştırıldığında bu yapının oluşturulmasında daha az malzeme kullanılması cam, plastik, seramik gibi farklı altlıkların kullanılabiliyor olması ve üretim olarak basit ve kolay olması çok daha ucuza üretilebilen bir teknolojik ürün oluşmasını sağlamaktadır.

İkinci nesil hücre yapısı arasında en iyi bilinen amorf silisyum (a-Si) hücrelerdir. Cam üzerine kaplama yapılarak üretimi gerçekleştirilmektedir. Fakat verimi çok düşük olup % 5-8 arasında değıştirmektedir. Düşük verim derine sahip olması nedeniyle daha çok küçük elektronik cihazları çalıştırabilmektedir [26]. Bir başka ince film hücresi olan kadmiyum sülfür/kadmiyum tellür (CdS/CdTe) birleşimidir. CdTe, elektronik iç yapısına uygunluğu nedeniyle güneş ışığını elektrığe

dönüştürebilen uygun yarıiletkenlerden biridir. Ayrıca elektronik yapı bileşenleri ışığın iyi biçimde soğurabilmesine olanak sağlamaktadır.



Şekil 2.3. CdS/CdTe ince film fotovoltaik hücre katmanları [32].

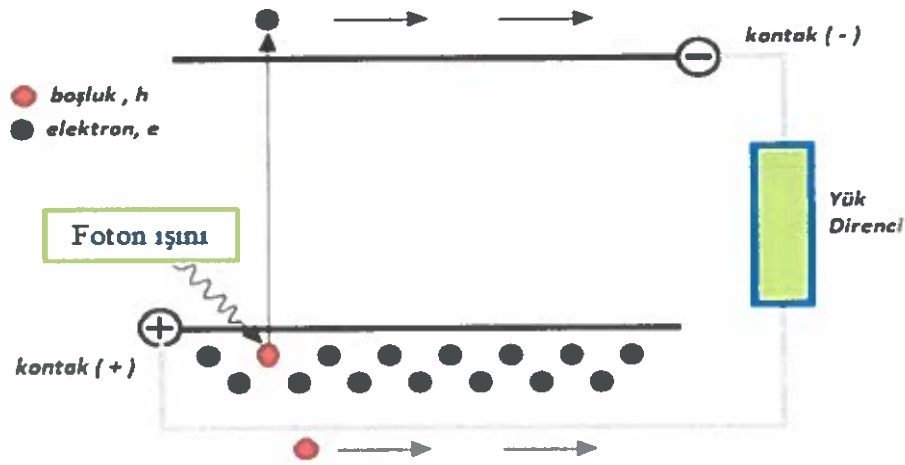
Genel olarak CdS ve CdTe birlikte üretilir. CdS'nin ışığı daha iyi geçirebilmesi bu yapı içerisinde pencere görevi sağlamaktadır [19]. Bu şekilde oluşturulmuş eklemler panel verimini de arttırarak % 11'e ulaştırmıştır. CdS/CdTe ile ilgili dezavantaj ise Cd elementinin zehirli olmasıdır.

2.2.3. Üçüncü Nesil Fotovoltaik Hücreler

Güneş hücre yapılarının son nesli olan organik fotovoltaiklerdir. Organik fotovoltaik hücreler son yıllarda çalışmaları yapılmaya başlamakta olup geliştirilmesi devam etmektedir. Kendi içerisinde boya duyarlı, hibrit ve polimer fotovoltaik hücreler olmak üzere 3 guruba ayrılarak çalışmalar sürdürülmektedir.

2.3. Güneş Pillerinin Üretimi ve Çalışma Prensibi

Güneş pili üretim malzemesi olarak yarıiletken materyaller kullanılmaktadır. Bir yarıiletken malzemenin valans bandındaki elektrona fotovoltajik etki ile uyarılması sonucu iletkenlik bandına geçer bu geçiş sonucunda o seviyede serbest duruma getirilmiş olur. Bu serbest elektron hareketi esnasında artık valans bandında boşluk olmaya başlayacaktır, elektron boşlukları ile iletkenlik bandına toplanan elektronların hareketi elektriksel iletim oluşmasını sağlayacaktır. Güneş hücresi yüzeyine ışık etkisi sonucunda ilk olarak foton enerjisinde soğurulma işlemi gerçekleşecektir. Elektron ve boşlukların teması ile birlikte enerjinin bitmiş olduğu bölge serbest elektronları elektrik çekim kuvveti ile birlikte birbirinden ayırır ve n- ile p-tipi bölgelerin en dış yüzeyine doğru itmeye başlar. Dış devre bir direnç yardımıyla akımın geçişini sağlamış olacaktır.



Şekil 2.4. Güneş pilinin temel çalışma sisteminin gösterimi. Foton uyarımı ile birlikte kontak bölgesine doğru iletilmektedir [71].

Son zamanlarda teknolojinin gelişmesiyle birlikte artık fotovoltajik pil üzerinde yapılan çalışmalar giderek sona gelmiş bulunmaktadır. Birçok ülke artık kendi teknolojisiyle birlikte pil veriminde istenilen seviyelere ulaşmış olup elektrik üretiminin büyük bir miktarını bu şekilde karşılamaktadır. Bu teknoloji üzerine önemli yatırımlar yapmaya da devam etmektedir. Bu tür yatırımlar pillerin teknolojik gelişimine katkı sağlarken, üretim maliyetinin düşmesine de olanak sağlamaktadır.

İnce film sisteminin kullanım amacı; üretimi sırasında hammadde ihtiyacının az ve ve rahat bir şekilde bulunabiliyor olması, sistemin bileşke yapısının çok sade olması ve üretimin uygun olmasıdır.

İnce film teknolojisinde sürekli olarak araştırmalara konu olan ve laboratuvar ortamlarında sürekli incelenen güneş pilinin birisi de bu tez çalışma konum olan $\text{Cu}(\text{In}_{0.7}\text{Ga}_{0.3})\text{Se}_2$ katmanlı güneş pilleridir. Genel anlamda bu pil yapısı, üretimi incelendiğinde $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ tabanlı güneş pilleri, düşük maliyete sahip olması, diğer nesillerde kullanılan pillere göre az materyal tüketimi sağlaması, daha kolay üretim yapılabilmesi ve yüksek verimlilik oranlarına ulaşabilmiş olması hususlarında öne plana çıkmaktadır. Bu güneş pili yapısına bakıldığında; soğurma katsayısının oldukça yüksek olması ($\sim 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), p-tipi ne uygun olması ve kolay yapımı, gelen güneş ışınım miktarının istenilen seviyelere kadar soğurma bilme özelliği taşıması, Ga elementine bağlı olarak yasak enerji oranının değiştirilebiliyor olması, uygun alttaşlar üzerine üretiminin gerçekleştirilebiliyor olması, dış koşullara bağlı olarak yüksek dayanımlı direnç sergileyebilmesi gibi üstünlükleri CIGS ince film güneş pillerini bu sahada cazip hale getirmiştir.

2.4. Güneş Pili Uygulamalarının Avantaj ve Dezavantajları

Güneş pillerinin yenilenebilir enerji teknoloji içerisinde ne kadar geliştirilip teknolojik yeniliğe entegre yapılarak avantajlı yönü ön planda olsa da her elektrik üretim mekanizmasının da bir o kadar dezavantajları bulunmaktadır, bu özelliklerine bağlı üstünlüklerini şimdi ayrıntılı şekilde inceleyelim.

2.4.1. Güneş Pili Uygulamalarının Avantajları

- 1) Ortalama % 30-35 oranında güneş ışığını elektrik enerjisine çevirebilmektedir, böylelikle iyi bir verim ortalaması sağlanmaktadır.
- 2) Herhangi bir iletim band mekanizmasına ihtiyaç yoktur ve istenilen herhangi bir noktaya kurulabilir.

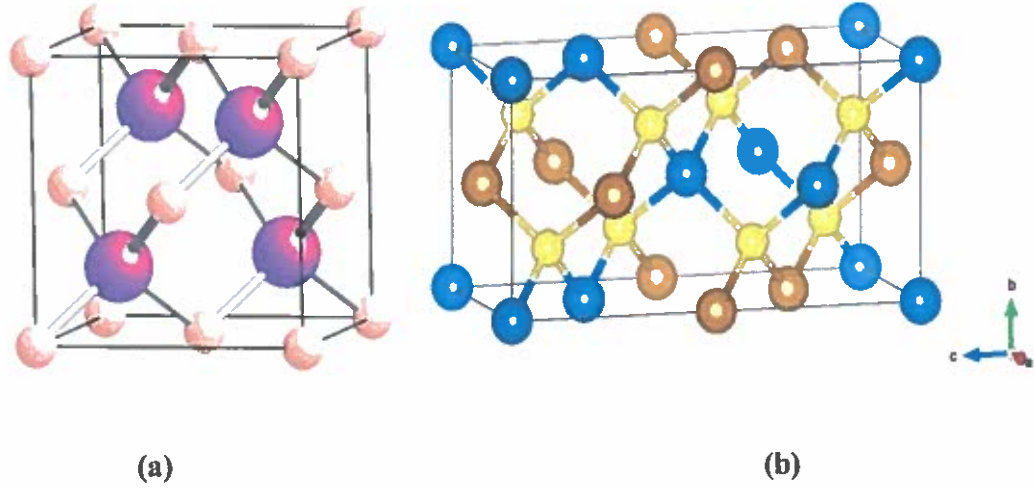
- 3) Sistemin kurulması çabuk ve bir o kadarda kolaydır. Elektrik ihtiyacına bağlı olarak üretim kapasitesi artırılır.
- 4) Fotovoltaik sistem içerisinde arıza olması ve bakıma alınması durumunda da sistemin geri kalan kısımları elektrik üretmeye devam eder.
- 5) Teorik olarak sonsuz bir güneş kaynağına bağlı olarak çalışsa da ortalama olarak sistemin çalışma süresi 25 yıl kadardır.
- 6) evreci bir sistem mekanizmasına sahip olması nedeniyle herhangi bir karbon oluşumlu gaz emisyonu yoktur.
- 7) Seri retim için uygundur.
- 8) Sistem yüksek bir çıkış gücü sağlayabilmektedir.
- 9) Yapım ham maddesi olarak kullanılan silisyum maddesi dünyada en bol malzemedir.

2.4.2. Güneş Pili Uygulamalarının Dezavantajları

- 1) Sistemin en büyük dezavantajı ilk yatırım maliyeti yüksek olmasıdır. Pillerden üretilmiş olan akım gücü doğru akım olduğundan, kullanılan sistemlerin malzemelerinde bu akıma uygun olmalıdır.
- 2) Alternatif akıma çevirme işlemi için, eviriciler kullanılması maliyeti arttırmaktadır.
- 3) Paneller sürekli üretim yapamadığı için ve üretilen enerjinin ise sürekli bir kullanımı sağlanamadığından ak de depolanması gerekmektedir.
- 4) Kurulumu için geniş alanlar gerekmektedir.
- 5) ok fazla güneş ışığı alan bölgeler tercih edilmesine rağmen, sıcaklık, nem ve ani hava değişimleri verimi değiştirebilmektedir.

2.5. I-III-VI₂ Kalkopirit Yapıları

I-III-VI₂ (I=Cu, Ag, III=In, Ga, VI=S, Se, Te) kristalleri çinko blend yapısı II-VI iki birim hücrenin üst üste gelmesiyle üç atomlu kalkopirit yapılar oluşur.



Şekil 2.5. Birim hücre yapıları (a) Çinko blend yapısı (b) Kalkopirit yapısı [72].

Şekil 2.5’den de görüldüğü gibi, I-III-VI₂ yarıiletkenleri; dikey doğrultuda olan çinko blend yapılı çift birim hücreden oluşmaktadır. Çinko blend yapıdaki dikey doğrultu z-eksenidir ve kalkopirit birim hücredeki c-eksenine dönüşmektedir. Uygun kalkopirit yapılı bileşiğin çoğu için c/a oranı değişmektedir. Çinko blend yapının uygun örgüsüne rağmen, ikili analoglara göre bazı sapmalar vardır. Özellikle bu tür yapılarda; atomlar arası bağlanma ise kovalent şeklindedir. Fakat; bağlanmaya olan iyonik katkıda ihmal edilmemelidir. Tipik bir tetragonal birim hücredeki atomik koordinatların dağılımı aşağıdaki şekilde kurulmuştur:

$$4 \text{ -I- atomları } a \text{ konumunda; } 000, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} \quad (2.1)$$

$$4 \text{ -III- atomları } b \text{ konumunda; } 00 \frac{1}{2}, 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4} \quad (2.2)$$

$$4 \text{ -VI- atomları } d \text{ konumunda; } u \frac{1}{4} \frac{1}{8}, \bar{u} \frac{3}{4} \frac{1}{8}, \frac{3}{4} u \frac{7}{8}, \frac{1}{4} \bar{u} \frac{7}{8} \quad (2.3)$$

u , anyonun çıkarılma parametresindeki uygun değer $\frac{1}{4}$ 'dür ve yerleri 000 ve $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 'dır. Çinko blend yapılı hücrede grup-II atomları $c/2$ aralıklıdır. I-III-I-III dizisine göre dağılması sonucu kalkopirit yapı meydana gelir. Farklı uzunluktaki iki bağın (I-VI ve III-VI) oluşması ile de farklı katyon oluşturur ve bu da yapıdaki katyonların ideal yerlerinden çıkmasına neden olur.

Anyonun çıkarılma parametresi, (tetragonal sistemdeki a ve c kullanılarak şöyle hesaplanır:

$$\sigma = 0.5 - 0.25 \left[\frac{c^2}{2a^2} - 1 \right]^{1/2} \quad (2.4)$$

Ayrıca, ikinci anomali parametre (tetragonal sapma) eşitlik 2.5'deki gibi hesaplanır.

$$(\eta) \eta = 2 - c/a \quad (2.5)$$

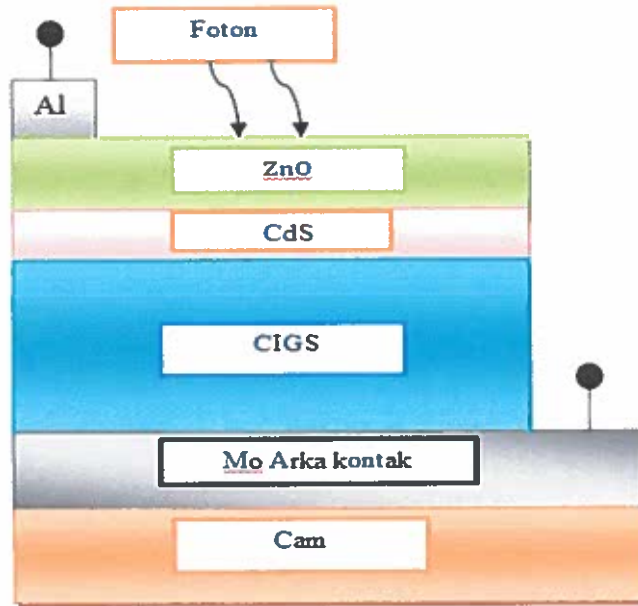
Bu anomali parametreleri kalkopirit yapıdaki materyallerin yapısal ve optik özelliklerini belirlemede önemli rol oynamaktadır.

$\text{Cu(In,Ga)}_x\text{Se}_y$ dörtlü yapılı katkı oranlarına göre çok geniş bir yapı çeşitliliği sunar. Örgü parametreleri CuGaSe_2 için $a = 5.61 \text{ \AA}$ ve $c = 11.03 \text{ \AA}$ arasında değişirken, CuInSe_2 için $a = 5.79 \text{ \AA}$ ve $c = 11.62 \text{ \AA}$ arasında değişir. İnce film büyütme durumunda, ara yüzeydeki doymamış bağlar ve çekirdeklenme olayı ile ilgili olarak kristal kusurları istenmeyen rekombinasyona bağlı tuzak seviyeleri oluşabilir.

2.6. CIGS Güneş Pilinin Genel Yapısı

Ülkemizde son yıllarda artan ARGE çalışmalarına bağlı olarak CIGS tabanlı ince film güneş pillerinin çalışmalarda farklı yöntemler kullanılarak verim değerlerinde ve yapısında iyileştirme çalışmaları sürdürülmekte olup, üretim performanslarında da iyileştirmesiyle birlikte arttırılmaktadır.

CIGS tabanlı güneş hücrelerini yapılan çalışmaları ışığında, alt kısımda Sodyum elementi içeren (SLG) alümin üzerine farklı kaplama yöntemleri ile büyütülebilen Mo arka kontak kullanılmıştır. Mo'nun üst katmanında ise p-tipi CIGS kaplanması gerçekleştirilmiştir. Bu işlemin oluşabilmesi için soğurucu tabaka üretiminde çok sayıda büyütme tekniklerinin uygulanabiliyor olmasıdır. CIGS katmanının üst kısmında ise bir tampon işlevi gerçekleştiren CdS katmanı oluşturulmuştur.



Şekil 2.6. Cu(In,Ga)Se₂ bileşiğinin genel yapısı [88].

CdS tampon tabakası n-tipi bir iletken oluşum sağlar. Burada CdS ve CIGS'nin büyütülmesi ile katmanlar arasında p-n eklem birleşimi meydana gelir. CdS'nin üst kısmında bulunan ve dirençli bir yapı özelliği gösteren saf çinko oksit (i-ZnO)'li

katman örtü tabakası oluşturur. Bu katman pencere katmanı olarak da bilinmektedir. En üst kısmı ise alüminyum katkılanmış (Al:ZnO) tabaka oluşturmaktadır. Büyütme işlemi sonucunda ise birincil kontak olarak da bilinen Al (Alüminyum) metal kontak oluşturulur.

Cu(InGa)Se_2 dört ana elementin birleşip katkı oranlarına bağlı olarak çok geniş bir yapı çeşitliliği sunar. Farklı faz yapılarına bağlı olarak; tek fazlı oluşabilmesinin yanı sıra dört farklı fazın karışımı şeklinde de oluşmaktadır.

CIGS yapıları güneş pillerinin katman yapısını incelediğimizde temelde birincil katman olarak Soda-Lime olarak da bilinen alttaş kullanılmaktadır. Bu alttaşı diğer malzemelerden ayıran özeliği maliyetin uygun olması ve daha kolay bir şekilde üretim malzemesine ulaşılabilir olmasıdır. En önemli özelliği ise; sodyum elementinin üst katmanı olan Mo'den geçen ışınların soğurucu tabakadan iyi iletilmesi ve malzeme performansını da olumlu yönde etkilemesidir [26]. Soğurucu tabakanın oluşumunda, yüksek sıcaklıkta Ga katkılanması bileşiğin morfolojisini iyileştirdiği de kanıtlanmıştır [35]. Tane sınır boyutu Ga ile soğurucu katmanda bulunan Se birleşimiyle sağlanmaktadır [36]. Bu şekilde soğurucu bölgedeki Se malzeme kullanım miktarını da azaltmaktadır. Ayrıca işlem sonunda p-tipi iletkenliğin de arttığı ispatlanmıştır [37].

CIGS güneş pili katmanlarında alttaşın yanı sıra, metalik özellikteki folyo yapıları malzemeler ve polimer türevli malzemeler de kullanılmaktadır. Fakat bu tür malzemelerin maliyetinin fazla olması, üretim sürecinin kompleks olması bu altlıkları dezavantajlı duruma getirmiştir [37]. Tüm işlemlerin sonucunda bileşik incelendiğinde daha hafif ve daha esnek özellik kazandırılmış ve kullanımını da kolaylaştırılmıştır [38].

Mo arka kontak oluşumunda alttaş yüzeyi üzerine farklı metal ve polimer folyo özellikteki malzemeler büyütülebilir. Farklı büyütme teknikleriyle oluşan Mo tabakası; CIGS bileşiği için arka kontak malzemeleri arasında en yaygın malzemedir. Literatür araştırmalarına baktığımızda bu pil katmanı Mo, genellikle Magnetron

Püskürtme tekniğinin kullanımıyla oluşturulmaktadır [39]. Bu tür malzemelerde Mo kontağı kullanılması büyük bir kullanım kolaylığı sağlamaktadır. Mo ile CIGS yapının bileşimi sonrasında Mo içerisindeki metal iyonlarının soğurucu tabakaya geçişinin iyi sağlanmadığı görülmüştür. Soğurucu tabakaya selenyumun daha fazla eklenmesiyle MoSe_2 bileşiği oluşabilmektedir. Ancak MoSe_2 yapılı bileşikte küçük bir potansiyel gerilim oluşsa dahi pilin omik davranışını etkilemediği gözlemlenmiştir [40].

2.7. Soğurucu Tabaka Olarak Cu(In,Ga)Se_2 İnce Filmleri

CIGS yapısına sahip güneş pilinde soğurma katmanı olarak CuInSe_2 ve CuGaSe_2 gibi farklı yapılara sahip farklı iki alaşımın sentezlenmesi sonucu oluşmaktadır. CIGS güneş pili yapısında da bulunan ve Periyodik cetvelin I-III-VI₂ grubunda bulunan yarıiletken malzemeler, kalkopirit yapılar olarak adlandırılmaktadır. Bu birleşimi daha iyi açıklayacak olursak; II-VI grubundan ZnSe yapılı bileşik yarıiletken malzeme ile II grubunda yer alan Zn yerine periyodik tabloda I ve III grup elementi olan Cu, Ga ve In yarıiletken malzemeler kullanılabilmektedir. I-III-VI₂ (CuInSe_2) bileşiği elde edilir. Bu birleşim sonrası uygulamalarda pilin soğurucu katmanında yasak enerji band aralığının bir farklılık olduğu gözlenmiştir. Farklılık incelendiğinde bu durumun en önemli sebebi aynı elektronik özelliğe sahip Ga, ZnSe gibi yarıiletkenlerin iyonik özelliği artarken, yasak enerji band değerleri 0.7 ve 2.7 eV aralığında sınırlandırıyor olmasıdır. ZnSe yapısından CuGaSe_2 'li bileşiğine geçildiğinde bu enerji band aralığının 2.7 eV'den 1.6 eV seviyesine kaydığı görülmektedir. Bu enerji band aralığındaki değişim, kristal bölge ile valans band arasında olan fiziksel durumlardır [41].

Eğer Cu(In,Ga)Se_2 yapısına sodyum yada indiyum yerine alternatif olarak Ga katkılanması bu tolerans farkın oluşumuna neden olmaktadır [42]. Malzemede oluşan birleşim sonucu, kusurlar küçük de olsa dezavantaj olarak görülmektedir. Çünkü bu kusurlar materyalin özelliklerini belirlemede önemlidir.

Literatür çalışmalarına baktığımızda CIGS soğurucu tabakanın farklı şekilde hazırlandığı daha önce yapılan deneylerde de görülmektedir [43]. CIGS soğurucu tabakanın hazırlanmasında ilk olarak; temel katman olan alttaş ve üstüne büyütülmüş arka kontak Mo ve katmanın bir üst kısmına da Cu, In, Ga ve Se gibi element veya farklı oranda oluşturulmuş bileşikler eklenmiştir [44]. Bu işlemlerin uygun koşulda ve hızlı bir şekilde gerçekleşmesi için ısıtma işlemi uygulanmıştır. Kullanılan ikinci yöntem ise ısıtılan alttaşın üstüne (Cam + Mo) birleşimli (Cu, In, Ga ve Se) malzemelerin buharlaştırma yoluyla üretim işlemi yapılmasıdır [45]. Bu işlemin gerçekleşmesi, ısıtma buharlaştırma tekniği ile yapılmaktadır. Alaşımdaki molar element miktarı ise potada bulunan malzemenin değişim miktarına bağlı olarak hesaplanır.

CIGS soğurucu tabakanın oluşması farklı koşullara bağlı olarak değişir. Alttaş tutucu sıcaklığı, kullanılan elementlerin dalga boylarına bağlı olarak farklılık oluşturmaktadır [46, 47]. Daha önce yapılan çalışmalarda rapor edilen bulgulara göre yüksek verimliliğin sağlandığı CIGS tabanlı ince film yapılı güneş pili için büyütme işleminde stokiometrik birleşme oranı yaklaşık olarak $\text{Cu}/(\text{In}+\text{Ga})$ 0.8-0.95 arasında bulunmuştur [48, 49, 50]. CIGS tabanlı güneş pili üretimine etki eden diğer bir parametre ise soğurucu tabakada bulunan $\text{Ga}/(\text{In}+\text{Ga})$ oranıdır. Oluşan bu değerler ise; CuInSe_2 için; 1.04 eV ve CuGaSe_2 için de 1.67 eV olmuştur [30]. Bu değerler de, oluşan yasak enerji band aralığını değiştirmiştir. Bu aralığın artmasıyla birlikte bu değer, iletkenlik bandı minimumuna doğru kayarak valans bandı maksimumuna doğru değişim gösterecektir. Bu iletkenlik ve valans bandındaki değişim, CdS tabakası ile bir alt tabaka olan soğurucu tabaka arasındaki band aralığını da etkileyecektir. Yapılan deneysel araştırmalarla birlikte CISe/CdS oransal bileşimin valans band değeri 0.79 eV ile 0.86 eV aralığında olduğu gözlemlenmiştir [31, 32, 51].

CISe yapılı güneş piline Galyum ilavesi sonucu + CBO değeri, ilave edilen Ga oranına bağlı olarak azalmaktadır. Bu durum iletken band aralığını negatif yönde değiştirerek CIGS ve CdS oranı arasında boşluklar veya kırıklı bölgelerin oluşmasına neden olmuştur [52]. $\text{CuIn}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ temel bileşime sahip CIGS tabanlı ince film

güneş pillerinin iç katman bölgeleri, ara yüzey tuzak seviyeleri ve çalışma yapıları hakkında günümüze kadar pek çok araştırma yapılmıştır. Bu nedenle CIGS ince film yapısında oluşan kusur, yapının morfolojik durumunu belirlemede bizlere fiziksel model oluşturarak daha detaylı incelememize olanak sağlamıştır. Pilin performansından iyi bir şekilde yararlanmak için kullanılan CIGS soğurma katmanının bu değerinin 1.4 eV ile 1.6 eV arasında olmasının uygun olduğu görülmüştür. CIGS yapısına Se yada S eklenerek (Ga/(Ga+ In) oranını 0.50 - 0.75 arasında bir değerde tutulmalıdır. Fakat üretilen güneş pillerinde iyi performans kazanılmamış olmasında, (Ga/(Ga+ In) oranının 0.35'den büyük olması ve buna bağlı olarak CIGS yapılı pillerin verimliliğinin azalmış olduğu görülmüştür [53,54].

CIGS yapılı güneş pilinin farklı band aralığında olması 2 - 3.4 eV arasındaki iletken malzemelerin kullanımıyla gerçekleşmiştir. Yüksek verimliliğe sahip olan pil tasarımı da düşük maliyetli CBD (Kimyasal Banyo Depolama) yöntemiyle yapılmıştır [55]. Tampon tabakasında yapılan araştırmalarda geniş bir band genişliğine sahip olmayan Cd elementi CBD yöntemi yardımıyla oluşmaktadır. Soğurucu katman üstüne kaplanan CdS yapılı bileşiğin kaplanması pil yapısında performans iyileştirmesi sağlamıştır. Bunlardan bazıları;

1. CdS bileşiği ile birlikte pilin yüzeyine ışık düştüğü zaman yüksek gerilim oluşur bu şekilde verim yüzdesi de artacaktır
2. Bu tabakanın üst yüzey katmanı olan soğurucu katman, olabilecek kusurları giderir.
3. Tabaka üzerinde herhangi bir şekilde oluşabilecek oksijeni ortadan kaldırmasıyla band yapısına esnekliği sağlar ayrıca ön kontakta oluşan bariyeri azaltır [56].

Güneş pilinin yaklaşık optik geçirgenlik değeri% 85 ve üzerinde bir oranda olması, elektriksel iletkenliğini de daha yüksek seviyelere çıkaracaktır. Ayrıca band aralığı 3 eV'den daha fazla olması sebebi ile TCO'ların uygun olabileceği araştırmalar sonucunda bulunmuştur. TCO katmanını oluşturan kimyasal yapılı malzeme, alüminyum katkılanmış çinko oksit yapılı (ZnO:Al) ile saf çinko oksit (i;ZnO) materyallerinden oluşmaktadır. CIGS güneş pillerinde TCO tabakasının

kullanılmasının önemli bir avantajı ise ön katmanda bulunan Al, Ni metal akışının bir alt katman olan soğurucu tabakaya doğru iletimini de engellemiş olmasıdır [57,58]. Pilin üst katmanına ek olarak metal alaşımlı ön kontaklar laboratuvar ölçekli parçalardan büyütülmüştür. Bu metal alaşım, güneş pilinin üstündeki elektronların biriktirilmesiyle sağlanır.

BÖLÜM 3.MATERYAL VE YÖNTEM

Tez çalışmamda $\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$ ince filmin oluşumu Giresun Üniversitesi Mühendislik Fakültesi laboratuvarlarında deneysel yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çalışmada $\text{CuIn}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{Se}_2$ filminin karanlık ve aydınlık ortamdaki optik ve elektriksel özellikleri ayrıca yapısal ve morfolojik özellikleri de incelenmiştir. Fabrikasyonda Giresun Üniversitesi Araştırma Laboratuvarında öncelikle malzemelerin yüklenme işlemleri ve kristal olarak sentez işlemi yapılmış olup, daha sonra da Termal Buharlaştırma yöntemi ile ince film kaplama işlemi gerçekleştirilmiştir.

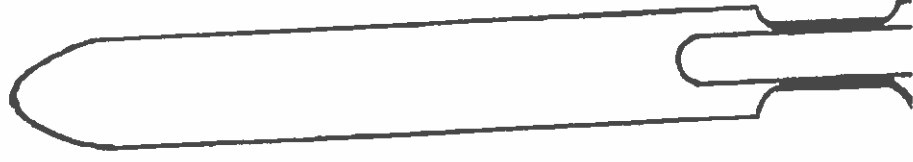
3.1. Karbon Kaplama ve Gaz Giderme İşlemi

Kuartz malzemeler, oksitler ve floridler'in dışında birçok bileşik malzemelere etki etmemektedir. Yüksek sıcaklık gerektiren bir işlemde genleşme katsayısı değeri oldukça düşük olduğundan süreçten etkilenmez ve bu yüzden yüksek sıcaklıklar için kullanışlıdır. Yapmış olduğumuz deney çalışmasında üretilen ampuller kuartz malzemenin sağlanmaktadır. Eritilmiş kuartz malzemenin iç kısımlarında kirlilik meydana gelmektedir ve bu kirlilikler genel olarak; karbon ve sülfür dioksit, oksijen gazı türleri ve alüminyum, demir ve titanyum gibi metal bazlı kirlerdir. Bu kirliliğin en görüleni 10- 50 ppm derecesinde olan hidrozyt grubu olan borunun içindeki su ve alüminyum parçacıklarıdır. Isıtma işlemi uygulandığında metal malzemelerin iç kısımlarda erimesiyle ampul yüzeyine yapışır ki bu nu gidermek oldukça güçtür. Yüksek konsantrasyonlu alüminyum kirlilikleri ampulün iç yüzeyine tutunabilmektedir[63]. Bu da yapı içinde strese neden olabilmektedir, bu durumu en aza indirmek ve ampul içerisinde sentezlenen malzemeyi kolay bir şekilde ve zarar vermeden ve yapışmadan çıkarılması gerekir. Bu yapışmamayı engellemenin en önemli yolu karbon ile kaplamaktır [64].

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ kristalli bileşiğin ağırlığını belirleyebilmek için bazı önemli durumlar vardır bunlar genel olarak;

1. Büyütme işlemi gerçekleştirirken ağırlığının istenilen değerde hesaplayabilmek için yıpranma veya kırılma olursa minimum materyale göre ağırlığı hesaplanır.
2. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmi kristal verimin istenilen değerde olması için kullanılan malzeme yeterli olmalıdır.
3. Kuartz ampulde yapılan sentez sırasında önemli olan bazı parametreler vardır Bunlar ise kısaca şöyledir;

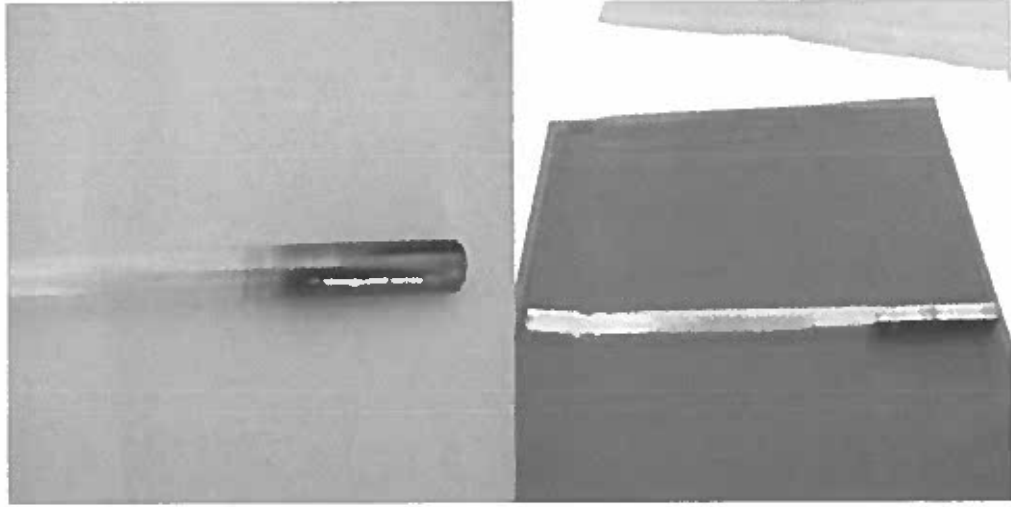
1. Sentezlenen kuartz ampul malzemesi dış ortamda hiçbir malzemeye reaksiyona girmemelidir.
2. Malzeme üzerinde kirlenme olması halinde kısa sürede dezenfeksiyonu sağlayacak bileşikli malzemeye ihtiyaç vardır.
3. Sentezlenen malzeme kararlı yapıda bileşik olmalı ve kararlılığı sağlayacak malzeme temini sağlanabilmelidir.
4. Sentezlenen bileşik işlenmesi kolay ve hızlı olmalıdır. Bu malzemeler istenilen kalıp şekillere girebiliyor özellikte olmalıdır.
5. Materyal içindeki gazların uzaklaştırılabilmesi için az gözenekli yapıya sahip olmalıdır.
6. Kolayca işlenebilir ve kolayca istenilen biçim verilebilir özellikte olmalıdır.
7. Sıcaklık profilini etkilememesi için düşük termal iletkenliğe sahip olmalıdır.
8. Kristalin büyüdüğü ortamdan daha düşük termal genleşme katsayısına sahip olmalıdır. Bu, kristalin içerisindeki termal stresi ortadan kaldırmaya ve çatlamayı önlemeye yardım eder
9. Rastgele yüzey çekirdekleşmeyi önlemek için düzgün iç yüzeye sahip olmalıdır.



Şekil 3.1.Kuartz ampulün şematik gösterimi [65].

Kuartz ampulde uygulanan sentez ile birlikte belirlenen özellikleri yapısında taşıdığından kuartz ampul tercih edilir. Camın tercihinin sınırlandırılmış olması uygulamalarda, yüzey kirinin camdan bazı durumlarda sızabiliyor olması ve sonrasında bileşiğe karışmasından dolayı kullanımı çok yaygın olmamaktadır[65].

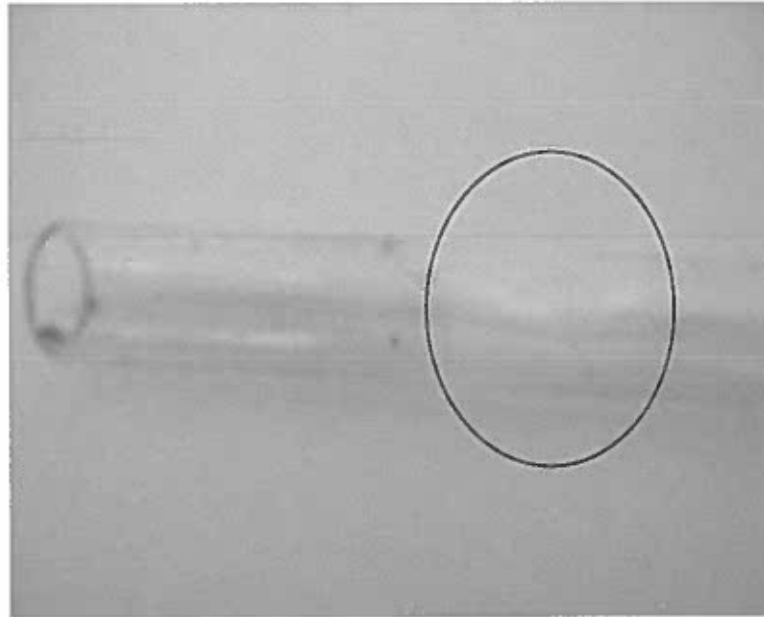
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ kristalinin saf olarak ve kütle kaybı olmadan elde edilmesi için ilk olarak kuartz ampuller karbon ile kaplandı. Kristal elde etmede kullanılan kuartz ampulün hazırlanması için iç çapı 12,8 mm olan 1 m uzunluğunda kuartz ampul kullanıldı. Çekirdekleşmenin gerçekleşmesi için kuartz ampuller 20 cm boyunda kesildi. Kesilen ampullerin temizlenmesi için bir ucu istenilen şekil verilerek, asetilen oksijen hamlacı kullanılarak kapatıldı.



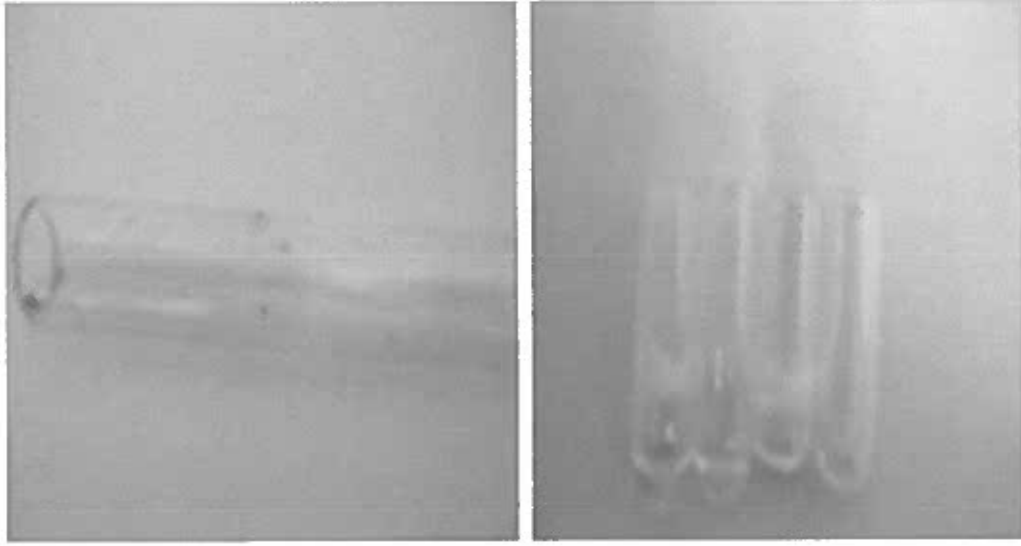
Şekil 3.2. Karbon kaplanmış ampul

Kimyasal temizleme prosedürü ve ampullerin pişirilmesi işleminden sonra gaz giderme işlemi ($\sim 10^{-3}$ torr'luk vakumda) için gaz-giderme işlem fırınına konarak $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 'de 2-2.5 saat kadar tutuldu. Bu işlemle kuartz ampulün iç yüzeyine tutunan

ve içinde mevcut olan gazların dışarı çıkarılması amaçlanmıştır. Kurutulan ampul bol asetonla çalkalanarak iç yüzeyinin asetonla kaplanması sağlandı. Asetilen-oksijen hamlacında yaktığımız ampulün iç çeperlerinde karbon filminin oluşması sağlandı (Şekil 3.2). Bu işlem bir kez daha tekrar edildi. Bu esnada ampul içinde oluşabilecek karbon parçacıkları DI (Deiyonize) suyla 15 dk yıkama işlemi ile giderildi. Karbon filminin uniform hale gelmesi için ampul tekrar gaz giderme fırınına konarak 1100 °C’de 1 saat kadar tavlandı. Bu karbon filmi ampul içinde yaptığımız sentez için kullanılan kristallerin reaksiyona girip çeperlere tutunması engellenmiş oldu. Bu aşamadan sonra ampul yüklenmeye hazır hale gelmiştir. Yükleme yapıldıktan sonra ampulün ağzına, kapatmak için çapı ampulün iç çapına uygun daha küçük yarıçaplı kısa kuartz başlık kesildi ve ampulün ağız kısmına yerleştirilerek hamlaç yardımıyla kapak olacak şekilde yerleştirildi [89, 91].



Şekil 3.3. Kapakların yerleşmesi için yapılan daraltma işlemi



Şekil 3.4. Kuartz ampuller için kullanılan başlıklar ve yerleştirilen kısımlar

3.2. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce Film Malzeme Sentezi

0,7 ve 0,3 oranlarında belirlediğimiz In, Ga ile birlikte CIGS kristal sentezi için toplam 5 gram olarak aldığımız Cu kristallerinin yanında x oranı belirlediğimiz kütle değerleri. X katsayısını 0 olarak belirlediğimizde bu oran kütle değerlerini vermektedir. Bu elementlerin ağırlığı belirleyebilmek için sentez çalışmasında kullanılan stokiometrik oranlar:

$$\frac{\text{Toplam Ağırlık(Cu)}}{\text{Atom Ağırlığı(Cu)}} \times 0.7 \times \text{Atom Ağırlığı(In)} = \text{Toplam Ağırlık (In)}$$

$$\frac{\text{Toplam Ağırlık(Cu)}}{\text{Atom Ağırlığı(Cu)}} \times 0.3 \times \text{Atom Ağırlığı(Ga)} = \text{Toplam Ağırlık (Ga)}$$

$$2 \times \frac{\text{Toplam Ağırlık(Cu)}}{\text{Atom Ağırlığı(Cu)}} \times \text{Atom Ağırlığı(Se)} = \text{Toplam Ağırlık (Se}_2\text{)}$$

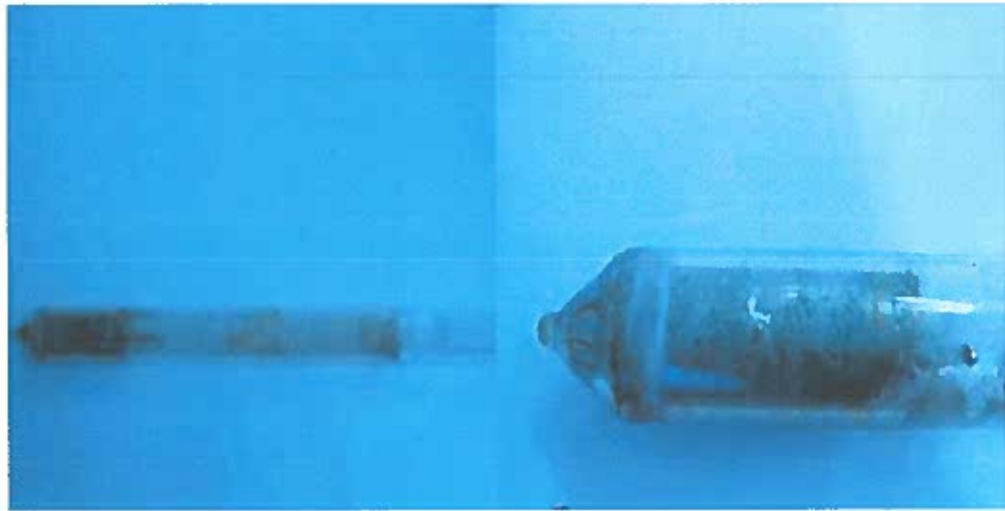
Başlangıçta belirlenen Bakır molar ağırlığına göre hesaplamalar yapılmaktadır

$$W(\text{Cu}) + W(\text{In}_{0.7}) + W(\text{Ga}_{0.3}) + W(\text{Se}_2) = 20 \text{ gr}$$

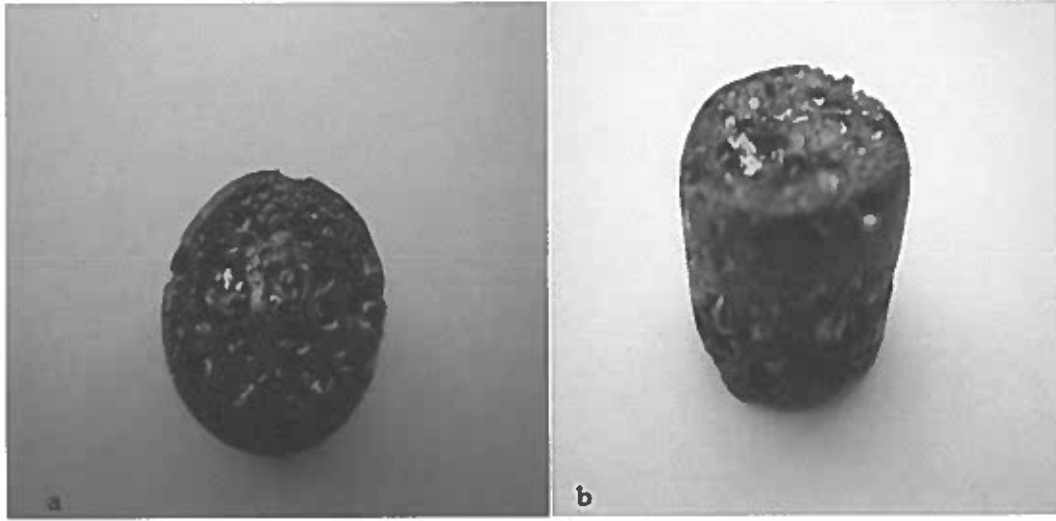
İstenilen oranlarda malzeme kullanımıyla toplam ağırlığı hesaplanmıştır. Daha sonra deney aşaması gerçekleşmiştir. Kuartz ampul içinde sentezlenen bileşiğin ölçülmesinde bazı durumlar bilinmesi gerekmektedir. Bunlar; deney çalışması sırasında fazla yarıiletken bileşikler kaplama çalışma esnasında büyütülen beşli yarıiletken komponent malzemeler, üst kısımda yapılan işlemler uygulanarak hazırlandı. Büyütme ampulü ilk olarak bir sentez işlemine tabi tutuldu.

Fırınlarda pişirilerek sentezi yapılan malzemeler, birbirleriyle uygun birleşimi için karıştırıcı homojen birleşimi yapılır. Sentezi iyi hazırlanmış bileşiklerin kimyasal tepkimeleri sonucu herhangi bir olası patlama riski de ortadan kaldırılmış olacaktır. Sonra ise uygun hacim ve miktarlarda eriyik bileşikler hazır hale getirilmiştir.

Kullanılan kristal malzemelerin toplam kütle hesabı farklı sentez bileşikleri için ayrı ayrı hesaplamaları yapılır. 2.10^{-6} torr'da vakum altında işlenen ampuller belirlenen kütle miktarına bağlı olarak hazırlanır ve sentezi gerçekleştirilmiş olur.



Şekil 3.5. Kuartz ampulde sentezlenen CIGS kristali.



Şekil 3.6. a) Sentezlenen CIGS kristalinin üst kısımdan görüntüsü b) CIGS kristalinin yan kısımdan görüntüsü.

3.3. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce Filmin Kaplanması

10^{-4} torr'luk vakum altında 0,1 gram ölçütünde $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ bileşiği hazırlanır. 300°C 'lik sıcaklıkta alttaşlar üzerinde buharlaştırıcı Termal Buharlaştırma yöntemiyle ince film üretimi gerçekleştirildi. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmi oluşumundan sonra 450°C 'de tavlama işlemi yapılarak ince film kaplama süreci tamamlanmıştır.

Tablo 3.1. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ materyalinin direnç ve taşıyıcı yoğunluk değerleri

Materyal	Direnç (Ohm.cm)	Taşıyıcı yoğunluğu (m^{-3})
$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$	$1,25 \times 10^{-4}$	$3,63 \times 10^{18}$



Şekil 3.7. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ bileşiğinin aydınlık ve karanlık ortamda yüzey görüntüsü.

Tablo 3.2. İnce Film’de kullanılan elementlerin erime ve kaynama noktaları [90].

Malzeme	Erime Noktası	Kaynama Noktası
İndiyum	156,61 °C	2000 °C
Kadmiyum	321,07 °C	767 °C
Bakır	1083 °C	2595 °C
Galyum	29,76 °C	2204 °C
Selenyum	217,0 °C	684,9 °C
Tellür	452 °C	1390°C

3.3.1. CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ İnce Filminin Optik Özelliklerinin Araştırılması

Yansıma özelliğinin iyi olması, yarıiletken malzemelerin görüntülerini diğer malzemelerin görüntüsüyle ayırt etmek oldukça zordur. Bu iletkenlerin spektrum seviyesinin görülebilir aralıkta olması için absorbsiyon özelliğinin iyi olması gerekmektedir. uygun absorbsiyon katsayısı yaklaşık olarak 10^5 cm^{-1} değerinde olmalıdır. Işın demetinin farklı dalga boylarında şeffaf geçişin sağlaması bazı dalga boylarının aralıklarının kaybolduğu gözlenmiştir [67].

Yarıiletken malzeme incelendiğinde band yapısında meydana gelen soğurma spektrumu görülebilmektedir. Yapılan gözlemlerde, foton enerji seviyesindeki değişim, düşük enerji seviyesinden yüksek enerji seviyesine kadar soğurulması, ışığın belirli bir frekansta yayılması ile ortamdaki atomların yayılım frekansı aynı seviyeye geldiğinde oluşur. Böylelikle ışık demeti soğurulduktan sonra tabakalardan geçerek sönümlenecektir. Yapılan bu işlemler incelendiğinde ortamın geçirgenliği ışığın soğurulma spektrumu ile doğrudan ilişkilidir.

Işık demetinin soğurulması, Eşitlik (3.1)'de soğurma katsayısı $\alpha \text{ (cm}^{-1} \text{)}$ olarak tanımlanır. Soğurma ile sönüm katsayıları arasındaki bağıntı:

$$\alpha = 4\pi k / \lambda_0 \quad (3.1)$$

α =soğurma katsayısı k =sabit λ_0 =Sönüm katsayısı

şeklindedir [68,69]. Diğer bir eşitliğe göre de soğurma katsayısı α optik geçirgenlik bağıntısı yardımıyla Eşitlik (3.2)'deki gibi hesaplanabilir.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.2)$$

I =Geçen ışık I_0 = Gelen Yoğunluk d =Film Kalınlık T =Optik Geçirgenlik

Burada en önemli durum elektronların geçişlerini belirleyebilmektir. Yarıiletkenlerdeki elektron geçişleri temelde iki türlü olmaktadır, bunlar direk ve

indirek geçiş Őeklinededir. Direkt olan geçiş, foton enerjisinin elektronu uyarmasının ardından değerlik bandından direkt iletkenlik bandına geçmesiyle tamamlanır; indirekt geçiŐte ise fotonun enerjisi elektronun iletim bandına geçmesine yetmemektedir.

Filmlerin kırılma indisleri ve kalınlıkları Manifecier eŐitlięine göre ve optik geçirgenlik grafiğinden yararlanarak Zarf Metoduna göre EŞitlik (3.3) ve (3.4)'deki gibi hesaplanır.

$$n = \left[N + (N^2 - n_0^2 n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (3.3)$$

$$N = \frac{(n_0^2 + n_s^2)}{2} + 2n_0 n_s \frac{(T_M - T_m)}{2T_M T_m} \quad (3.4)$$

n_s = Kırılma indisi n_0 = Hava kırılma indisi T_M = Maksimum geçirgenlik değeri
 T_m = Minimum geçirgenlik değeri

Burada, n_s alttaşın kırılma indisi, n_0 hava için kullanılan kırılma indisi ki, bu değer 1'dir. T_M ve T_m değerleri ise geçirgenlik grafiğinden elde edilen ardışık maksimum ve minimum geçirgenlik değerleridir [73].

Film kalınlığı ise EŞitlik (3.5) ile hesaplanabilir;

$$t = \frac{M \cdot \lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(n_1 \cdot \lambda_2 - n_2 \cdot \lambda_1)} \quad (3.5)$$

λ_1 =1.Kırılma İndisi λ_2 =2.Kırılma indisi

M, ardışık iki maksimum veya minimum nokta arasındaki değeri gösterir, $n_1=n(\lambda_1)$ ise $n_2=n(\lambda_2)$ bu maksimum ve minimum değerlere karşılık gelen λ_1 ve λ_2 dalga boylarındaki kırılma indisleridir.

Durum enerjisini veren bağıntı;

$$E_e = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (3.6)$$

Band arasındaki geçiş durumuna göre, foton enerjisi ile soğurma katsayısı arasındaki bağıntı ise;

$$\alpha = -A(h\nu - E_g)^m \quad (3.7)$$

E_g = Yasak band aralığı, M =Geçiş türü sabiti, $h\nu$ =Foton enerjisi

Foton enerjisi $h\nu$ 'ye karşı $(\alpha h\nu)^{1/m}$ eğrisinin lineer kısmı enerji eksenine ekstrapole edildiğinde E_g değeri bulunur. Yarıiletken band aralığını etkileyen parametreler. Bunların en önemlileri;

- 1) Farklı basınç miktarı
- 2) Sıcaklık değerleri
- 3) Band genişlemesi sonucu meydana gelen kusurlar
- 4) Magnetik alana bağlı olarak band genişliğinin değişmesi
- 5) İletkenlere uygulanan elektrik alanın gücü

3.3.2. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce Filminin Yapısal Özelliklerinin İncelenmesi

X-ışınlarını kısaca açıklayacak olursak; yüksek enerjiye sahip elektronların yavaşlamasıyla veya atomun iç orbitallerindeki elektronların elektronik geçişi sonucu meydana gelen kısa dalga boylu elektromanyetik ışınlardır. 30-50 kV gibi yüksek bir potansiyel fark altında ivmelenen elektronların bir metal hedefe çarpmasıyla elde

edilirler. Çıkan X-ışınları metal atomlarının karakteristik çizgilerini içeren bir spektruma sahiptir. Kristal yapıyı incelemek için X-ışınlarının kullanılması düşüncesi ilk kez 1912 yılında Max Von Laue tarafından önerilmiştir [70]. Deneysel olarak kristal yapı içerisindeki atomların dizilimi yani kristallerin yapısı X-ışını kırınımıyla belirlenir. Kırınım çok sayıda atomu içeren saçılma olarak tanımlanır. X-ışınlarının dalga boyu ise $0.1 \text{ \AA}$ ile $100 \text{ \AA}$ arasındadır yani atomlar arası mesafeyle kıyaslanabilir boyuttadır. Bu nedenle kristal yapının belirlenmesinde X-ışını kırınımı kullanılır.

Kristal çalışmalarında $0.1 \text{ \AA}$ ile $10 \text{ \AA}$ arasındaki dalga boylu X-ışınları kullanılır. X-ışını kırınım yöntemi bilinmeyen kristal yapıların incelenebilmesine ve kristal içeriğinin atomik düzeyde ayrıntılı bir görüntüsünün elde edilebilmesine olanak veren oldukça önemli bir tekniktir. Bu teknik; kristalde bulunan mevcut değişik fazların miktarları hakkında yaklaşık bir fikir vermesi ile birlikte kristalleşme derecesi ve pik genişlikleri kullanılarak kristal boyutu ile ilgili bilgi elde edilmesine de olanak sağlar. Kırınımın temelinde yatan fiziksel olay kristaldeki farklı atomlardan elastik olarak saçılan ışınlar arasındaki faz farklarından ortaya çıkan girişim etkileridir. Dolayısıyla kristal, X ışınına karşı üç boyutlu bir kırınım ağı gibi davranır. Kırınım yalnızca belirli geometrik şartların gerçekleşmesi sonucunda ortaya çıkar.

İki ardışık düzlemden olan saçılmalarda yol farkı, dalga boyunun tam katları olduğunda yansıyan ışınlar yapıcı girişime uğrarlar ve kırınım maksimumu elde edilir. Düzlemler arası uzaklığı d olan ardışık iki düzlemdeki atomlardan saçılan dalgalar incelendiğinde iki dalga arasındaki mesafe $2d\sin\theta$ olur. Mesafe arasındaki fark λ dalga boyunun tam sayı katları olması gerekir:

$$2 d \sin\theta_B = n\lambda \quad (3.8)$$

Bu olay *Bragg Yasası* olarak adlandırılır ve burada n ; 1, 2, 3, değerlerini alabilen yansıma mertebesi, λ ; gelen ışının dalga boyu, d ; kristal düzlemleri arasındaki mesafe ve θ_B ise; Bragg açısıdır.

Genel olarak kristal incelemelerinde $n=1$ alınır. Çünkü kırınıma uğrayan ışının şiddeti gittikçe azalır. Eğer Bragg şartı ($\lambda \leq 2d$) iki paralel düzlem tarafından yerine getirilmişse, bu durum düzlemlere paralel ve aralarındaki mesafe aynı olan düzlem tarafından yerine getirilecektir yani yapıcı girişim şartı sağlanmış olacaktır ve Bragg şartından küçük bir sapmanın anlamı her yansıyan ışığın az da olsa farklı faza sahip olmasıdır. Bu durumda kristaldeki bütün paralel düzlemlerden olan faz farkları sonucunda yıkıcı girişim oluşur. Bu yüzden kristal yapıdan oluşan kırınım desenleri çok keskin piklere sahiptir, ancak amorf yapıdaki pikler geniş piklerdir [89]. Deneysel olarak Bragg yasasından iki şekilde yararlanılır. λ dalga boyu bilinen bir X-ışını kullanılarak 2θ açısı ölçülür ve kristal yapıdaki düzlemler arası mesafe belirlenir. Düzlemler arası mesafeleri bilinen bir kristal yardımıyla da 2θ açısı ölçülerek kullanılan ışının λ dalga boyu belirlenebilir. X-ışını kırınım desenleri çalışmalarında üç yöntem kullanılmaktadır ve bu yöntemlerin hepsinin çalışma prensibi Bragg yasasına dayanmaktadır. Bunlar Laue Metodu, Döner Kristal Metodu ve Toz Metodu'dur. Laue Metodunda Bragg açısı θ_B sabittir. Döner kristal yönteminde, yine numune olarak tek kristal ve değişen açılarda sabit dalga boylu ışınlar kullanılarak kırınım elde edilir. Toz yönteminde ise, numuneler polikristaldir ve toz haline getirilmiştir. Bu yöntemde, sabit dalga boylu ışınlar ve değişen açılar kullanılır. Polikristal yapıdaki materyallerin incelenmesinde kullanılan tek yöntem toz yöntemidir.

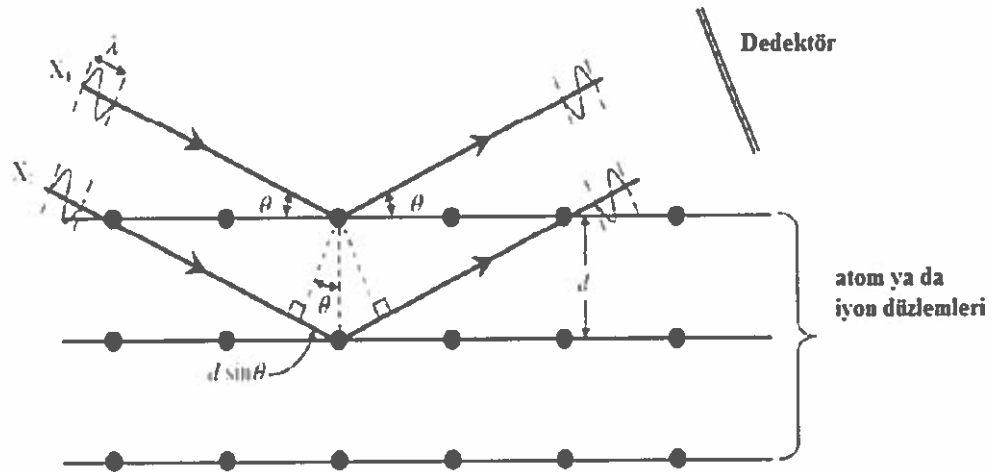
Bu denklem eşitsizliğinde ($\lambda \leq 2d$) mesafesi aynı düzlem ile oluşturulmuş ise ilk oluşum şartı sağlanmış olur. Düzlemler arasında herhangi bir sebeple ışıktaki sapma olursa yansıyan ışıktaki fazlar arasında farklılık oluşturabilmektedir. Bu faz farklılıkları sonucunda paralel düzlemler arası oluşan yıkıcı girişim olduğu araştırmalar sonucu ortaya konulmuştur. Bragg yasası iki şekilde kullanılabilir. Bunlardan ilki Eşitlik (3.8)'deki λ dalga boyu ve X-ışını

kullanılarak 2θ açısı değerini belirleyebilmek ikincisi kristal düzlemler arası uzaklığı ölçebilmektir.

Elde edilen filmlerin kırınım desenlerindeki piklerin şiddetleri farklılık gösterebilmektedir. Pik şiddetinin büyük ve genişliklerinin küçük olması kristalleşmenin iyi olduğu, pik şiddetinin küçük ve genişliklerinin büyük olması kristalleşme derecesinin iyi olmadığı anlamına gelir. Elde edilen filmlerin X-ışını kırınım desenlerinden tane boyutları Scherrer formülü kullanılarak hesaplanmıştır [70].

$$D = 0.9\lambda / B \cos \theta_B \quad (3.9)$$

Burada, D tane boyutunu, λ gelen X-ışınının dalga boyunu, B (radyan olarak) yarı-pik genişliğini ve θ_B Bragg açısını göstermektedir.



Şekil 3.8. Bir kristal düzlemde X-ışını kırınımının meydana gelmesi [90].

Birim hücre yapısını belirlemede altı temel parametre gereklidir: Bunlardan üç kenarının uzunluğu a , b , c ve onların arasında kalan açılar α , β , γ ile gösterilir. a , b , ve c 'nin değerleri örgü parametreleri. Biçim ve şekil olarak tüm örgülerde bu durum

değişmez. Biçimlerine göre, birim hücreleri yedi tipe veya simetri sistemine ayrılırlar:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \left(\frac{a^2}{c^2}\right)}} \quad (3.10)$$

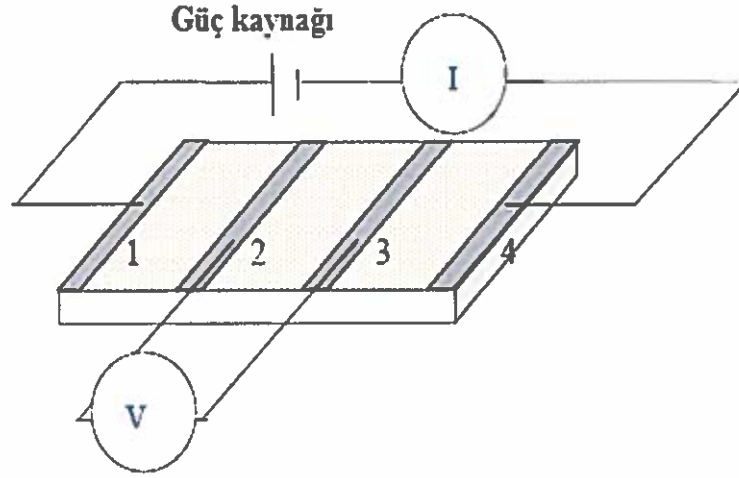
Birim hücredeki düğümlerin sayısına bağlı olarak örgü yapıları basit ve bileşik olabilmektedir. Basit bir örgü yapısında birim hücrede sadece bir atom bulunur. Bileşik hücre yapısında ise bu sayı birden fazla sayı olabilmektedir. Basit örgüde atomlar sadece birim hücrenin düğümlerine yerleşebilir. Bileşik yapıli örgülerde ise, birim hücrenin düğümleri haricinde, atomlar taban yüzeyinin merkezinde, uzay köşegenlerinin kesişmesinde ve tüm yüzeylerin merkezinde yerleşebilir. Böylece bu tip örgülerin birim hücresinde sırasıyla iki, iki ve dört atom yerleştirilebilir. Katıların kristal örgüsünün yapısı, yani a, b, ve c örgü parametrelerinin açıları da belirlenebilmektedir. Kristal örgüsünde herhangi bir doğrultuya yerleştirilmiş paralel olarak konumlandırılmış, sonsuz sayıda doğrultu bulunmaktadır. Ve doğrultu [hkl] ile gösterilmektedir [89].

Doğrultu vektörü [hkl] , karşılıklı (hkl) düzlemine diktir. Herhangi bir (hkl) düzlem takımı içinde, komşu iki düzlem arasındaki mesafe (d) ile gösterilmektedir.

3.4. Dört Nokta Yöntemi ile Özdirenç Ölçümü

Direnç ölçümü için dört nokta ölçüm tekniğı diğer bir ölçüm metodu olan barometri tekniğinin gelişmiş bir şeklidir. Bu yöntem ilk kez 1954 yılında Valdes tarafından önerilmiştir. Bu yöntemde numune şeklinin düzgünlüğüne ve kontakların tam omik olmasına gerek yoktur. Bu yöntemi kullanmak için numunenin en az bir yüzeyi düzlemsel şekle sahip olmalıdır ve bu yüzeyinin geometrik boyutu, kontak

boyutundan daha büyük bir ebatta olmalıdır. Bu ölçümlerde küçük alanlı dört kontak, numunenin düzlemsel yüzeyine uygun oranlarda yerleştirilmektedir.



Şekil 3.9. Dört nokta yöntemiyle ölçüm düzeneği [90].

Dıştaki uçlardan sabit bir I akımı akarken, içteki uçlar üzerinden açık devre gerilimi V ölçülür. Birbirinden eşit uzaklıkta oluşturulan dört kontak ölçüm düzeneği sistemi kullanıldığında numunenin öz direnci Eşitlik (3.11) bağıntısı ile hesaplanır.

$$\rho = \frac{\pi}{\ln(2)} t \left(\frac{V}{I} \right) = 4,523 t \left(\frac{V}{I} \right) \quad (3.11)$$

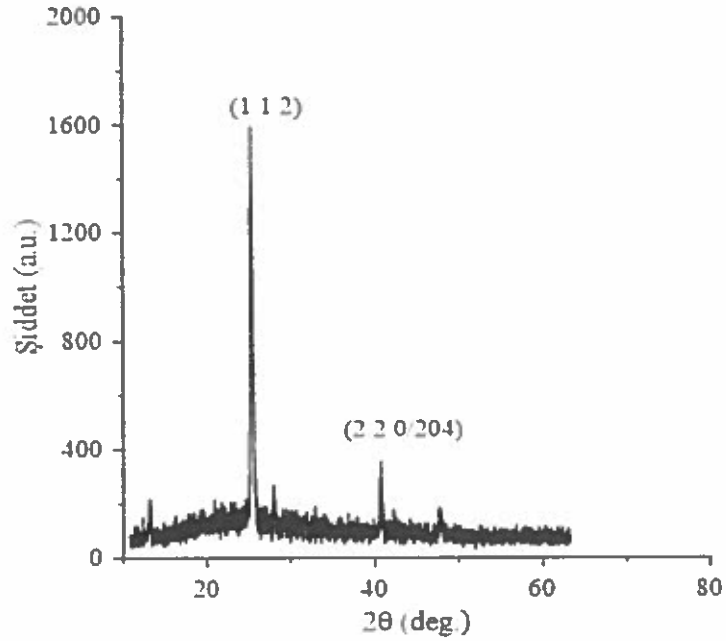
T = İnce filmin kalınlığı, V =Voltaj, I =Akım

Burada t ince filmin kalınlığıdır. Hesaplanan öz dirençlerin tersi alınarak iletkenlik değerleri tespit edilir. Bu tez çalışmasında üretilen ince filmlerin elektriksel ölçümleri Dört Nokta Ölçüm metodu ile Atina Ulusal Hellenic Araştırma Kurumu Lazer Uygulamaları Enstitüsünde alınmıştır ve öz dirençleri hesaplanarak filmlerin iletkenlikleri tespit edilmiştir.

BÖLÜM 4. ARAŞTIRMA BULGULARI

4.1.Yapısal Özelliklerinin Analizi

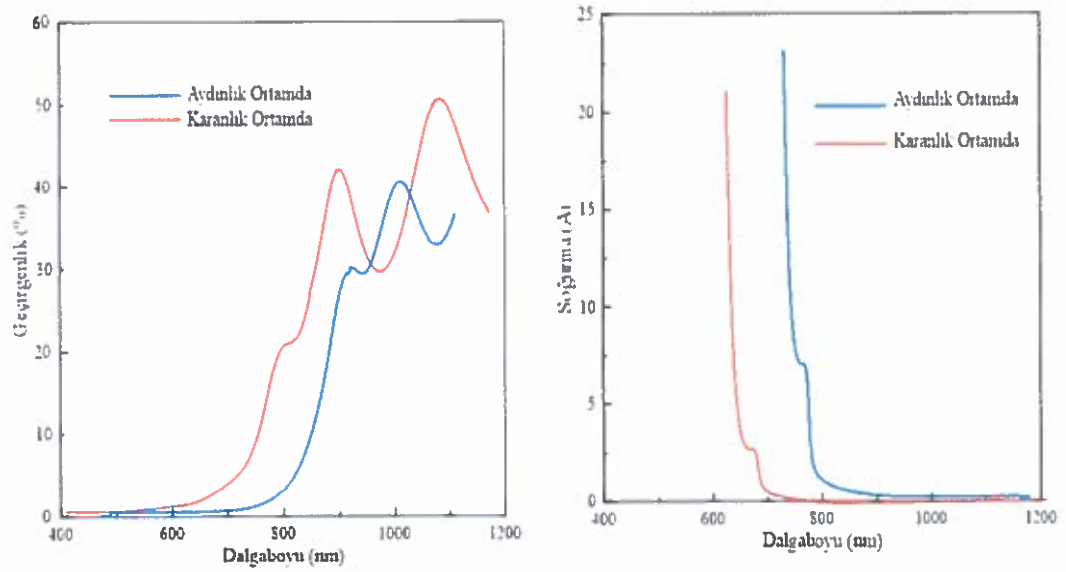
X-ışını analizleri Rigaku D/Max-IIIC difraktometresi ile yapıldı. Ölçüm yapılırken difraktometredeki bakır hedefe 35 kV'luk gerilim ve 30 mA'lık akım uygulanarak elde edilen $\text{CuK}\alpha$ X- ışınları kullanıldı. Ölçümler oda sıcaklığında, $10 \leq 2\theta \leq 70$ arasında 0.2° adımlarla ölçülmüştür. Farklı x oranlarında büyütülmüş $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin X-ışını kırınım analizi Şekil 4.1'de gösterilmiştir. Kırınım deseninden de görüldüğü gibi yapı istenen özellikleri taşımaktadır ve istenmeyen ara fazlar oldukça az olup baskın değildir.



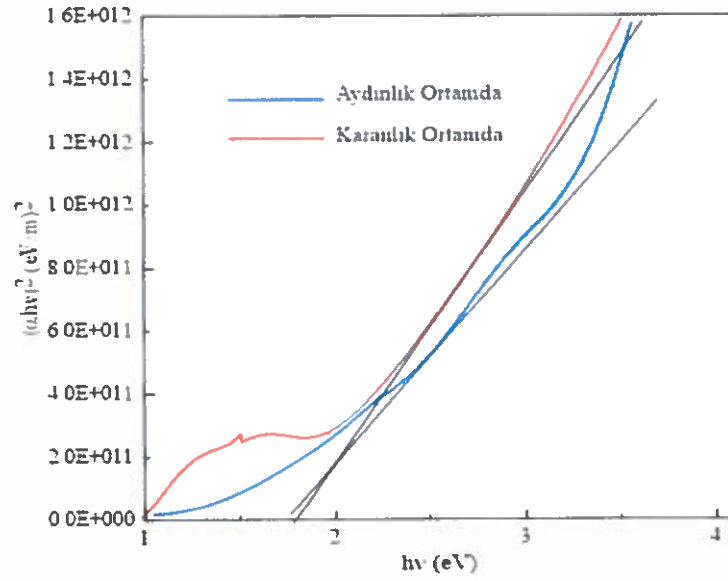
Şekil 4.1. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin X-ışını kırınım indisi grafiği.

4.2. Optik Özelliklerinin Analizi

Şekil 4.2'den de gördüğümüz gibi termal buharlaştırma ile ürettiğimiz $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin oda sıcaklığında optik geçirgenlik grafiğini görüyoruz. Kapladığımız filmin optik geçirgenliği gün ışığı ve karanlık ortamda incelenmiş olup gün ışığında optik geçirgenliğin ciddi bir artış gösterdiği saptanmıştır. Spektrumlar IR ve Görünür bölgede alınmıştır. Görünür bölgede tüm ışığın filmler tarafından soğurulduğu ve IR aralığında da filmin kalınlığının daha etkin olduğu ve mak/min noktaların daha belirginleştiği ve soğurma şiddetinin azaldığı izlenmiştir.



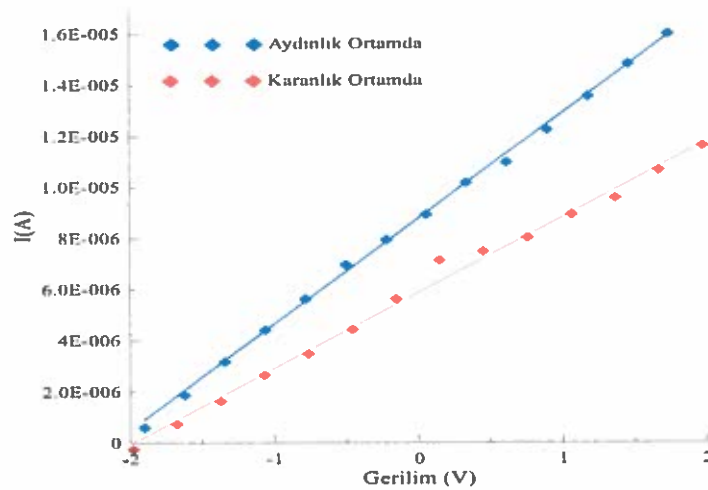
Şekil 4.2. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmlerin Aydınlık ve Karanlık ortamdaki optik geçirgenlik-dalga boyu grafiği.



Şekil 4.3. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmlerin Aydınlık ve Karanlık ortamdaki $(\alpha hv)^2 - hv$ (E_g) grafiği.

Üretilen ince filmin yasak enerji aralığını elde etmek için Şekil 4.3’de olduğu gibi $(\alpha hv)^2$ ’nin $h\nu$ ’ye göre değişim grafiği çizilmiştir ve bu eğrinin x-eksenini kestiği değer kullanılarak E_g yasak enerji aralığı tayin edilmiştir. E_g band aralığı soğurma katsayısına bağlılık gösterdiği için gün ışığında 1.75 eV karanlıkta 1.76 eV olarak değişim göstermiştir.

4.3. Elektriksel Özelliklerinin Analizi

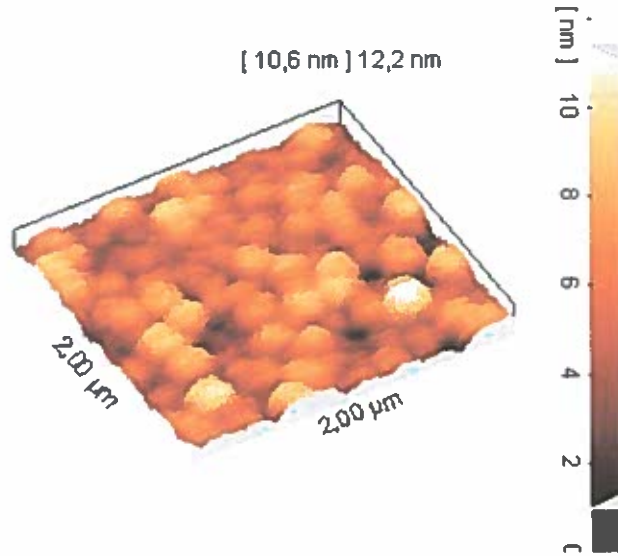


Şekil 4.4. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ İnce filmlerin Aydınlık ve Karanlık ortamdaki Akım-Voltaj (I-V) grafiği

Elde ettiğimiz $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmlerimizin elektriksel (Akım-Voltaj) ölçümleri dört nokta (four probe) yöntemi ile aydınlık ve karanlık ortamda yapıldı. Şekil 4.4. elde ettiğimiz ince filme ait aydınlık ve karanlık ortamda elde edilen I-V grafiğidir. Şekil 4.4'den de görüldüğü gibi üretilen ince filmin akım değeri 10^{-5} mertebesinde olup gayet iyi bir akım özelliği göstermektedir. Özdirençler ise grafiklerin eğimlerinden yararlanılarak hesaplanmıştır.

4.4. AFM ile Yüzey Görüntülerinin Analizleri

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin AFM görüntüsü Şekil 4.5'de gösterilmiştir. Film oluşumunda tanelerin belirgin ve sınırlarının keskin olduğu, yüzey morfolojisinin düzgün seyrettiği ve herhangi bir topaklanmanın yüzeyde mevcut olmadığı izlenmiştir.



Şekil 4.5. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin AFM ile ölçülen yüzey haritası görüntüsü.

BÖLÜM 5.TARTIŞMA VE SONUÇ

Optik özelliklerin analizi

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin optik ölçümleri aydınlık ve karanlık ortamda ayrı ayrı belirlendi (Şekil 4.2-Şekil 4.3). Yarıiletken ince filminde optik soğurma deneyleri sonucunda elde edilen veriler kullanılarak yasak enerji aralığının karanlık ve aydınlık ortamdaki değişimleri incelendi. Soğurma ölçümlerinden, $(\alpha h\nu)^2 - h\nu$ grafikleri çizilerek bu grafiklerin lineer kısmı için çizilen doğrunun enerji eksenini kestiği noktadan yararlanılarak filmin yasak enerji aralığı belirlendi. Band aralıkları aydınlık ortamda 1.75 eV ve karanlık ortamda 1.76 eV olarak bulunmuştur. Yasak enerji aralığı gün ışığında daha düşük bir değerde gözlenmiş olup bu sonuç bizi $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin aydınlık ortamda güneş spektrumuyla daha uyumlu halde olduğu sonucuna götürmektedir. Bu da gösteriyor ki malzememiz güneş pili uygulamalarında rahatlıkla tercih edilebilecek bir malzemedir. Ayrıca aydınlık ortamda güneş pilleri için esas olan fotovoltaiik dönüşüm sürecindeki elektron-hol çifti oluşumunun arttığı anlamına da gelmektedir.

Ayrıca, optik geçirgenlik ölçümleri 400–1200 nm aralığında UV-VIS spektrometresi ile oda sıcaklığında alınmıştır ve aydınlık ortamda filmin optik geçirgenliğinde de ciddi bir değişim gözlenmiştir. Şekil 4.2'ye bakıldığında geçirgenlik gün ışığıyla birlikte ciddi bir düşüş göstermiştir ve karanlık ortamda min/mak değerleri daha da belirginleşmiştir. Bu da film kalınlığı tespiti için kullanacağımız Manifecier eşitliğini kullanmamızı kolaylaştırmıştır [73]. Eşitlik (3.2)'den hesapladığımız değer 770 nm olarak bulunmuştur. Dolayısıyla optik geçirgenliğin düşmesi ve soğurmanın artması yine malzemenin güneş pili uygulamalarında p-n eklem yapısında p-tipi soğurucu tabaka olarak tercih edilebilir olduğunu göstermektedir. Beklenen değerler de olmamaktadır. Bu da yine beklediğimiz gibi güneş pili olarak çalışması için soğurucu

malzeme olabileceğini göstermektedir. Aydınlik ortamda optik geçirgenliğin düşük olmasını ise, yüzeyin ışığa maruz kalma durumunun zayıf, diğer bir tanımla ışığı hapsetme özelliğinden dolayı yüzeyin foton etkileşiminin daha az olduğu ve bunun da daha az yüzey pürüzlülüğünün olduğu ile açıklayabiliriz [74-77]. Filmin kısmen daha küçük bir yasak enerji band aralığına sahip olmasının diğer bir nedeni ise yüksek hızda oluşan yapı içerisindeki safsızlıkların oluşturduğu ara enerji durumlarından kaynaklı yasak enerji band aralığındaki daralma olarak yorumlanabilir. Bu yapılar için yasak band aralıkları oda sıcaklığında 1.088 eV ile 1.21 eV aralığında rapor edilmiştir [78,79]. $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ filmlerin $x=0.0$ ile $x=0.3$ katkıları için optik özellikleri incelemişlerdir ve kalınlığın artmasıyla birlikte band aralığında azalma olduğunu bulmuşlardır [80,81].

Yapısal Özelliklerin Analizi

$\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filminin X-ışını analizi Rigaku D/Max IIIC X Ray difraktometresi ile alındı ve ölçümlerde $\text{CuK}\alpha$ ışını kullanıldı. Faz değerlendirmeleri 0.2° lik adımlarla $10 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ aralığında yapıldı. Yapıda baskın olarak gözlenen (112) piki ise yapının beklendiği üzere kalkoprit yapıda olduğunu göstermektedir. (112) pikinin konumu 26.68° olarak bulunmuştur. En belirgin olan ve yapının oluştuğunu belirginleştiren altaş yüzeyine dik olarak yönelen (112) yönelimlerinin yanında ara fazlar da gözlenmiştir ancak yapı üzerinde baskın olmayıp zayıf şiddettedir [82]. CIGS yapılarının yapısal analizinde en güçlü olarak (112) pikini ve aynı zamanda çakışan (220/204) yönelimlerini de rapor etmişlerdir ve kalkoprit yapıda kristalleştğini doğrulamışlardır. (112) pikinin $\text{CuIn}_{0.85}\text{Ga}_{0.15}\text{Se}_2$ yapısı için $2\theta = 26.73^\circ$ den, 26.77° ye ve $\text{CuIn}_{0.80}\text{Ga}_{0.20}\text{Se}_2$ için 26.82° ye kaydığı gözlenmiştir. Benzer yapılar için kaymalara literatürde birçok çalışmada rastlamak mümkündür [83,84]. Kırınım pikleri gösteriyor ki; termal buharlaştırma yöntemi ile üretilen $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}\text{Se}_2$ ince filmi için a: 5.21, c: 10.98 Å (JPDS 35-1102) olarak bulunmuştur ve bu sonuçlar benzer çalışmalarla doğrulanmıştır [85,86].

Diğer bir yapısal özellik olan tane boyutu için ise Debye–Scherrer formülünü ($d = 0.94\lambda/B\cos\theta_B$) kullandık. CuK α ışınması için dalga boyu (1.54 Å), B ise FWHM dediğimiz pik sayımının yarıya indiği durumdaki genişliğidir. Tane ebatlarındaki farklılaşma kristalin kalitesi hakkında bize net bir bilgi verir ve XRD ile yapılan kırınım pikinin yarı yükseklik pik genişliği arasında ters bir orantı vardır. Kırınım pikinin oldukça dar olması tane büyüklüğünü de daha da arttırmaktadır ve bu durum, kristalin kaliteli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Hesapladığımız tane boyutu CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ ince filmi için 42.58 nm’dir.

Elektriksel Özelliklerin Analizi

Şekil 4.4. den de görüldüğü gibi akım değerleri oldukça yüksek mertebede olup özellikle aydınlık ortamda iletkenliklerinin yüksek olduğu saptanmıştır. Özdirenç değerleri karanlık ortamda 1.23 Ωcm ve aydınlık ortamda 0.91 Ωcm olarak hesaplanmış olup film güneş pili uygulamalarında kullanılabilecek özellikler taşımaktadır.

AFM ile Yüzey Özelliklerinin Analizi

CuIn_{0.7}Ga_{0.3}Se₂ ince filminin yüzey morfolojisinin analizi için AFM görüntülerini inceledik (Şekil 4.5). İnce film için verilen pürüzlülük değeri (RMS; root-mean-square değerleri) Image Plus programı kullanılarak belirlenmiştir ve 3,4 nm olarak hesaplanmıştır. Filmin yüzey morfolojisi düzgün olup tane oluşumunun belirgin ve sınırlarının keskin/ayırt edilebilir olduğu gözlenmektedir.

KAYNAKLAR

- [1] Chapin, D., M., Fuller, C., Pearson, G. 1954. A new silicon p-n junction photo cell for converting solar radiation into electrical power. *J Appl. Phys.*, 25: 676-677.
- [2] Reynolds, D., Leies, G., Antes, L., Marburger, R. 1954. Photo voltaic effect in cadmium sulfide. *Phys. Rev.*, 96: 533–534.
- [3] Green, M., A., Emery, K., Hishikawa, Y., Warta, W., Dunlop, E. D. 2015. Solar Cell Efficiency Tables (Version 46). *Prog. Photovolt. Res. Appl.*, 23 (7): 805–812.
- [4] Shay, J., L., Wagner, S., Kasper, H., M. 1975. Efficient $\text{CuInSe}_2/\text{CdS}$ Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.*, 27 (2): 89–90.
- [5] <http://www.solar-frontier.com/eng/news/2015/C051171.html>, Kaynak Erişim Tarihi: 01/12/2017.
- [6] T. Wada, N. Kohara, S. Nishiwaki, and T. Negami, “Characterization of the CuInGaSe_2 /Mointer face in CIGS solar cells,” *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 118–122, 2001.
- [7] M. Kemell, M. Ritala, and M. Leskelä, “Thin Film Deposition Methods for CuInSe_2 Solar Cells,” *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 30, no. 1, pp. 1–31, 2005.
- [8] J. S. Ward, K. Ramanathan, F. S. Hasoon, T. J. Coutts, J. Keane, M. a. Contreras, T. Moriarty, and R. Noufi, “21,5 efficient Cu(In,Ga)Se_2 thin-film concentrator solar cell,” *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 10, no. 1, pp. 41–46, 2002.
- [9] P. Jackson, R. Wuerz, D. Hariskos, E. Lotter, W. Witte, and M. Powalla, “Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 22 . 6 %,” vol. 4, pp. 1–4, 2016.

- [10] L. M. Mansfield, R. L. Garriss, K. D. Counts, J. R. Sites, C. P. Thompson, W. N. Shafarman, and K. Ramana than, "Comparison of CIGS Solar Cells Made With Different Structures and Fabrication Techniques," pp. 1–8, 2016.
- [11] H.-H. Sheu, Y.-T. Hsu, S.-Y. Jian, and S.-C. Liang, "The effect of Cu concentration in the photovoltaic efficiency of CIGS solar cells prepared by co-evaporation technique," *Vacuum*, vol. 131, pp. 278–284, 2016.
- [12] S. Ishizuka, K. Sakurai, a Yamada, K. Matsubara, P. Fons, K. Iwata, S. Nakamura, Y. Kimura, T. Baba, H. Nakanishi, T. Kojima, and S. Niki, "Fabrication of wide-gap $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness," *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, vol. 87, no. 1–4, pp. 541–548, 2005.
- [13] R. Wuerz, a Eicke, M. Frankenfeld, F. Kessler, M. Powalla, P. Rogin, and O. Yazdani-Assl, "CIGS thin film solar cells on steel substrates," *Thin Solid Films*, vol. 517, no. 7, pp. 2415–2418, 2009.
- [14] J. Wi, D. Cho, W. Lee, W. Seok, and Y. Chung, "Effects of Ga concentration in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin film solar cells with a sputtered-Zn(O,S) buffer layer," *Sol. Energy*, vol. 145, pp. 59–65, 2016.
- [15] Long, F., Wang, W., Du, J. ve Zou, Z., 2009. *Journal of Physics: Conference Series*, 152, 012074.
- [16] S. R. Kodigala, "Thin Film and Nanostructures $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ Based Thin Film Solar Cells", Oxford UK, 2000.
- [17] A. Katerski, A. Mere, V. Kazlauskienė, J. Miskinis, A. Saar, L. Matisen, A. Kikas, and M. Krunk, "Surface analysis of spray deposited copper indium disulfide films," *Thin Solid Films*, vol. 516, no: 20, pp. 7110–7115, 2008.
- [18] I. Repins, M. A. Contreras, B. Egas, C. Dehart, J. Scharf, and C. L. Perkins, "19.9 efficient ZnO / CdS / CuInGaSe_2 Solar Cell with 81.2% Fill Factor ", *Progress In Photovoltaics: Research And Applications* no. 16, pp. 235–239, 2008.
- [19] Kessler, M. ve Dominik, R., 2004, Technological aspects of flexible CIGS solar cells and modules, *Solar Energy*, 77, 685–695.

- [20] Sebastian, P. J., Calixto, M. E., Bhattacharya, R.N. ve Rommel, N., 1999, CIS and CIGS based photovoltaic structures developed from electro deposited precursors, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 59, 125-135.
- [21] Castro, J., Naranjo, J., Durán, L., Meléndez, L., Fermin, J. R., Cendros, J. ve Durante, C. A., 2006, Growth, structure and thermal properties of $\text{CuAl}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Se}_2$ alloys, *Crystal Research and Technology*, 41, 946-949.
- [22] Gu, S., Hong, S., Shin, H., Hong, Y., Yeo, D., Kim, J. ve Nahm, S., 2011, Phase analysis of $\text{Cu}(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)\text{Se}_2$ prepared by solve thermal method, *Ceramics International*, 38, 521-52
- [23] Long, F., Wang, W., Du, J. ve Zou, Z., 2009. *Journal of Physics: Conference Series*, 152, 012074.
- [24] M., D., Archer. 2001. *The past and present. Clean electricity from photovoltaics*. London: Imperial College Press., pp: 1–32.
- [25] Bilim Teknik Dergisi, “Türkiye’nin ve Dünyanın Enerji Sorununa Nihai Çözüm” Haziran 2011, sayı: 523.
- [26] H.,-J., Lewerenz, H., Jungblut. 1995. *Photovoltaik: Grundla genund Anwen dungen*. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
- [27] Karşı, A., (2011), Politiyofen ve Fulleren İçeren Organik Fotovoltaik Hücrelerin Optimum Çalışma Şartlarının Belirlenmesi, Yüksek Lisans Tezi Yıldız Teknik Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul.
- [28] Kronik, L., Cahen, D. ve Schock, H. W. (1998) Effects of Sodium on Poly crystalline $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ and Its Solar Cell Performance. *Adv. Mater.*, 10(1), 31–36.
- [29] Ruckh, H., Schmid, D., Kaiser, M., Schaffler, R., Walter, T. ve Schock, H. W. (1994) Influence of substrates on the electrical properties of $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ thin films. 1994 IEEE 1st World Conference Photovoltaic Energy Conversion – WCPEC, 5 – 9 December 1994, Hawaii, Abstract No: C. 1, 156–159s
- [30] Alonso, M., Wakita, K., Pascual, J., Garriga, M. ve Yamamoto, N. (2001) Optical functions and electronic structure of CuInSe_2 , CuGaSe_2 , CuInS_2 , and CuGaS_2 . *Phys. Rev. B*, 63(7), 075203.

- [31] Schmid, D., Ruckh, M., Grunwald, F. ve Schock, H. W. (1993) Chalcopyrite/defect chalcopyrite heterojunctions on the basis of CuInSe_2 . J. Appl. Phys., 73(6), 2902.
- [32] Löher, T., Jaegermann, W. ve Pettenkofer, C. (1995) Formation and electronic properties of the CdS/CuInSe_2 (011) hetero interface studied by synchrotroninduced photo emission. J. Appl. Phys., 77(2), 731.
- [33] Honeyman, W. N. (1969) Preparation and properties of single crystal CuAlS_2 and CuAlSe_2 . J. Phys. Chem. Solids, 30(8), 1935–1940.
- [34] Contreras, M., A., T., John, G., Andrew ; T., Andrew, R., Kannan, A., Sally, F., Amy, K., James, W., L., S., John. 1994. High efficiency Cu(In,Ga)Se_2 based solar cells: processing of novel absorber structures. Photovoltaic Energy Conversion, Conference Record of theTwenty Fourth. IEEE Photovoltaic Specialists Conference:68-75.
- [35] Wolf, D.,Muller, G., Stetter W. ve Karg, F., (1998) In-situinvestigation of Cu-In-Se reactions: impact of Na on CIS formation, 2nd World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, 6 – 10 July 1998, Vienna, Austria, 2426–2430s.
- [36] Bodegard, M.,Stolt, L. ve Hedstrom, J. (1994) Theinfluence of sodium on the grain structure of CuInSe_2 films for photovoltaic applications, 12th Europe an Conf. On Photovolt. Sol. Energy Con., 1743–1746s
- [37] Chirila, A.,Reinhard, P., Pianezzi, F., Bloesch, P., Uhl, A. R., Fella, C., Tiwari, A. N. (2013) Potassium-induced surface modification of Cu(In,Ga)Se_2 thin films for high-efficiency solar cells. Nat. Mater., 12(12), 1107–11.
- [38] Hartmann, M., Schmidt, M. ve Jasenek, A. (2000) Flexible and light weight substrates for Cu(In,Ga)Se_2 solar cells and modules, Proc. 28th IEEE Photovoltaic Specialist Conf.,Alaska, America, 638–641s.
- [39] Scofield, J. H., Duda, A., Albin, D., Ballard, B. L. ve Predecki, P. K. (1995) Sputtered molybdenum bilayer back contact for copper indium diselenidebased polycrystalline thin-film solar cells. Thin Solid Films, 260(1), 26–31.

- [40] Nishiwaki, S., Kohara, N., Negami, T. ve Wada, T. (1998) MoSe₂ layer formation at Cu(In,Ga)Se₂/Mo Interfaces in High Efficiency CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ Solar Cells. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 37(Part 2, No. 1A/B), L71–L73.
- [41] Haug, F. J. (2001) Development of Cu(In,Ga)Se₂ Superstrate Thin Film Solar Cells, Ph. D. Thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 99s.
- [42] Herberholz, R., Rau, U., Schock, H. W., Haalboom, T., Gödecke, T., Ernst, F., Cahen, D. (1999) Phase segregation, Cu migration and junction formation in Cu(In, Ga)Se₂. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 6(2), 131–139.
- [43] Kemell, M., Ritala, M. ve Leskelä, M. (2005) Thin Film Deposition Methods for CuInSe₂ Solar Cells. *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 30(1), 1–31.
- [44] Mooney, G. D., Hermann, A. M., Tuttle, J. R., Albin, D. S. ve Noufi, R. (1991) Formation of CuInSe thin films by rapid thermal recrystallization. *Appl. Phys. Lett.*, 58(23), 2678.
- [45] Dhere, N. G., Cristina Loureno , M., Dhere, R. G. ve Kazmerski, L. L. (1984) Composition and structure of CuInSe₂ thin films prepared by vaccum evaporation of the constituent elements. *Sol. Cells*, 13(1), 59–65.
- [46] Stolt, L., Hedström, J., Kessler, J., Ruckh, M., Velthaus, K.-O. ve Schock, H.-W. (1993) ZnO/CdS/CuInSe₂ thin-film solar cells with improved performance. *Appl. Phys. Lett.*, 62(6), 597.
- [47] Shafarman, W. N., Klenk, R. ve McCandless, B. E. (1996) Device and material characterization of Cu(InGa)Se₂ solar cells with increasing band gap. *J. Appl. Phys.*, 79(9), 7324–7328.
- [48] Repins, I., Contreras, M. A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C. L., Noufi, R. (2008) 19.9 %-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 16(3), 235–239.
- [49] Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Powalla, M. (2011) New world record efficiency for Cu(In,Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 19(7), 894–897.

- [50] Powalla, M., Jackson, P., Witte, W., Hariskos, D., Paetel, S., Tschamber, C. ve Wischmann, W. (2013) High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 119, 51–58.
- [51] Schulmeyer, T., Hunger, R., Klein, A., Jaegermann, W. ve Niki, S. (2004) Photoemission study and band alignment of the CuInSe₂(001)/CdS heterojunction. *Appl. Phys. Lett.*, 84(16), 3067.
- [52] Turcu, M., Kötschau, I. M. ve Rau, U. (2001) Band alignments in the Cu(In,Ga)(S,Se)₂ alloy system determined from deep-level defect energies. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.*, 73(6), 769–772.
- [53] Shafarman, W. N., Klenk, R. ve McCandless, B. E. (1996) Device and material characterization of Cu(InGa)Se₂ solar cells with increasing band gap. *J. Appl. Phys.*, 79(9), 7324–7328.
- [54] Powalla, M., Jackson, P., Witte, W., Hariskos, D., Paetel, S., Tschamber, C. ve Wischmann, W. (2013) High-efficiency Cu(In,Ga)Se₂ cells and modules. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 119, 51–58.
- [55] Dhere, N. G., Waterhouse, D. L., Sundaram, K. B., Melendez, O., Parikh, N. R. ve Patnaik, B. (1995) Studies on chemical bath deposited cadmium sulphide films by buffer solution technique. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, 6(1)
- [56] Kessler, J., Velthaus, K. O., Ruckh, M., Laichinger, R., Schock, H. W., Lincot, D., Ortega, R. ve Vedel, J. (1992) Chemical bath deposition of CdS on CuInSe₂ etching effects and growth kinetics, *Proc. 6th Intern. Photovolt. Science Eng. Conf.*, New Delhi, 1005s.
- [57] Eich, D., Herber, U., Groh, U., Stahl, U., Heske, C., Marsi, M., Umbach, E. (2000) Lateral inhomogeneities of Cu(In,Ga)Se₂ absorber films. *Thin Solid Films*, 361-362, 258–262.
- [58] Rau, U. ve Schmidt, M (2001) Electronic properties of ZnO/CdS/Cu(In,Ga)Se₂ solar cells-aspects of heterojunction formation. *Thin Solid Films*, 387(1-2), 141–146.
- [59] U.Rau, H.W.Schock, *Apply. Phys. A*, 69, 131 (1999).

- [60] R. Klenk, T.Walter, H.W.Schock, D.Cahen, Adv. Mater., 5, 114 (1993).
- [61] R. A. Mickelsen, W.S.Chen, H.W.Schock, Apply.Phys.Lett., 36, 371 (1980); US-Patent 4,335,266 (1982).
- [62] A. M. Gabor, J.R.Tuttle, D.S.Albin, M.A.Contreras, R.Noufi, A.M.Hermann, Apply.Phys.Lett., 65, 198 (1994).
- [63] Tomlinson, R.D., 1987. Ternary and Multinary Compounds. Proceeding of the 7th International Conference, Colorado.
- [64] Sugiyama, K., Kato H., ve Miyake, H., 1990. J. Crystal Growth, 98, 610.
- [65] Gürbulak B., 1992. Üçlü (Ternary) CuInSe₂ Tek Kristallerinin Büyütülmesi, (Yüksek Lisans Tezi), Atatürk Üniversitesi. Fen Bil. Enstitüsü. Erzurum.
- [66] Wang H., “Studies of Compounds Related to CuIn_{1-x}Ga_xSe₂ solar cells”, Ph.D Thesis, (2001).
- [67] Gündüz, T., 1993. Instrümental Analiz, Bilge Yay., Ankara, 607.
- [68] Bass, M., 1995. Handbook of Optics, Volume II, Devices, Measurements and Properties, McGraw-Hill Inc., New York.
- [69] Fox, M., 2001. Optical Properties of Solids, Oxford Univ. Press.
- [70] Cullity, B.D. ve Stock, S.R., 2001, Elements of X-ray diffraction, Pearson Prentice Hall, New Jersey, A.B.D.,sayfa: 169.
- [71] Dönmez, A. 2015. Cu(In,Ga)Se₂ Tabanlı Güneş Pillerinde Gövde içi ve ara yüzey tuzak durumlarının incelenmesi Muğla Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik ABD. Doktora Tezi.
- [72] wikimedia.org, crystallography 365 Erişim Tarihi:14.05.218.
- [73] Manifacier, J. C., Gasiot J. ve Fillard J. P., 1976. A simple method for the determination of the optical constant n.k and the thickness of a weakly absorbing thin film. Journal of Physics E Scientific Instruments, 9, 1002-1004.
- [74] Guillemoles, J. F., Cowache, P., Massaccesi, S., Thouin, L., Sanchez, S., Lincot, D. ve Vedel, J., Adv. Mater. 1994. 6,379–381.

- [75] Romeo, A., Terheggen, M., Abou-Ras, D. Batzner, D. L., Haug, F. J., Kalin, M., Rudmann, D. ve Tiwari, A. N., 2004. Prog. Photovolt. Res. Appl., 12, 93–111.
- [76] Malar, P. ve Kasiviswanathan, S., 2005. Sol. Energy Mater. Sol. Cells 88, 281–292.
- [77] Kemell, M., Ritala, M. ve Leskela, M., 2005. Solid State Mater. Sci. 30, 1–31.
- [78] Horig, W., Moller, W., Neumann, H., Reccius, E. Ve Kuhn, G., 1979. Optical properties of $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ mixed crystals. Phys. Stat. Sol., 92 (1), K1–K4.
- [79] Tinoco, T., Rincon, C., Quintero, M. ve Sanchez-Perez, G., 1991. Phase diagram and optical energy gaps for $\text{CuInGa}_{1-y}\text{Se}_2$ alloys, Phys. Stat. Sol. (a), 124, 427–434.
- [80] Caballero, R. ve Guillen, C., 2003. Thin Solid Films, 431 –432, 200–204
- [81] Guillemoles, J. F., Cowache, P., Massaccesi, S., Thouin, L., Sanchez, S., Lincot, D. ve Vedel, J., Adv. Mater. 1994. 6,379–381.
- [82] Virtuani, A., Lotter, E. ve Powallia, M., 2006. J. Appl. Phys 99, 014906.
- [83] Fahoume, M., Boudarine, H., Aggour, M., Chraibi, F., Ennaoui, A. Ve Delplancke, J.L., 2005. J. Phys., IV France 123, 75.
- [84] Chuan-Ming, X., Yun, S., Feng-Yan, L., Zhang, L., Yu-Ming, X., Qing, H. ve Hong-Tu, L., 2007. Chin. Phys., 16,788.
- [85] Bouloufa A. ve Djessas, K., 2007. Thin Solid Films 6285,515.
- [86] Contreras, M. A.,Romero, M. J., Noufi, R., 2006. Thin Solid Films,511–512, 51– 54.
- [87] Swanepoel, R., 1983. J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214.
- [88] D. Abou-Ras, R. Caballero, C. Streeck, B. Beckhoff, J.-H. In and S. Jeong, “Comprehensive comparison of various techniques for the analysis of elemental distributions in thin films: additional techniques”, Microsc. Microanal. **21(6)**, 1644 (2015).

- [89] Fiat S. 2012. $\text{CuIn}_{0.7}\text{Ga}_{0.3}(\text{Se}_{(1-x)}\text{Te}_x)_2$ İnce Filmlerin Üretimi Yapısal Morfolojik ve Optik Özelliklerinin İncelenmesi Doktora Tezi, Gaziosmanpaşa Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Fizik ABD, Yayımlanmamış.
- [90] Polat, G. 2009. Sol-Jel yöntemi ile bakır ve kalay katkılı ZnO ince filmlerin üretilmesi, optik ve mikroyapısal karakterizasyonu, Yük. lisans tezi Gebze Yük. Teknoloji Enstitüsü Mühendislik ve Fen Bölümleri Enstitüsü.
- [91] Wang H., “Studies of Compounds Related to $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ solar cells”, Ph.D Thesis, (2001).

ÖZGEÇMİŞ

Mikail Yağız 06/06/1992 yılında Osmaniye/Kadirli’de doğdum. İlköğretimi Mehmet Akif Ersoy İlköğretim okulunda, ortaokulu Halet Çambel okulunda ve lise eğitimimi Yahya Turan Fen Lisesinde tamamladım. 2010 yılında Yahya Turan Fen Lisesi’nden mezun oldum. 2011 yılında başladığım. Erciyes Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği Bölümü’nü 2016 yılında bitirdim. 2016 ‘da daha sonra aynı yıl Giresun Üniversitesi Enerji Sistemleri Mühendisliği bölümünde yüksek lisansa başladım. Ve hala Giresun Üniversitesi’nde yüksek lisans eğitimime devam etmekteyim.